

С. О. Налчаджян

О механизме коррозии железных и угольных электродов электрических печей варки стекла

Из всех видов электрических печей варки стекла оправдали себя и нашли широкое применение в промышленности печи прямого сопротивления, где тепловая энергия выделяется за счет джоулевского эффекта в расплавленном стекле. Ввиду того, что в таких печах электрический ток подводится к стекломассе с помощью погруженных в нее электродов, важное значение имеет вопрос о взаимодействии материала электродов с расплавленным стеклом, могущем сильно повлиять на качество стекла.

Несмотря на это, в литературе отсутствуют исследования по механизму коррозии электродов электрических печей варки стекла. И. Пейшес [1] считает, что разъедание электродов происходит вследствие перегрева стекломассы вблизи электрода, приводящего к искрению на его поверхности. Горовиц придает важное значение взаимодействию щелочных окислов, присутствующих в стекломассе, с материалом электродов [2].

Особенностью разъедания электродов электрических печей варки стекла является то, что оно происходит в условиях прохождения переменного тока через поверхность электрод/стекломасса. В связи с этим перед нами была поставлена задача изучения явлений, сопровождающих прохождение переменного тока через поверхность электрод/стекломасса. Опыты проводились на угольных и железных электродах.

Электрохимия переменного тока в основном изучена в водных растворах; известно, что он может вызвать электролиз [3—8]; при этом может происходить как растворение, так и осаждение на электродах.

Расплавленные силикаты являются электролитами. Как показали работы О. А. Есина, Л. К. Гаврилова, Дж. О. М. Богриса и др. [9], расплавленным силикатам свойственны все характерные для других электролитов явления.

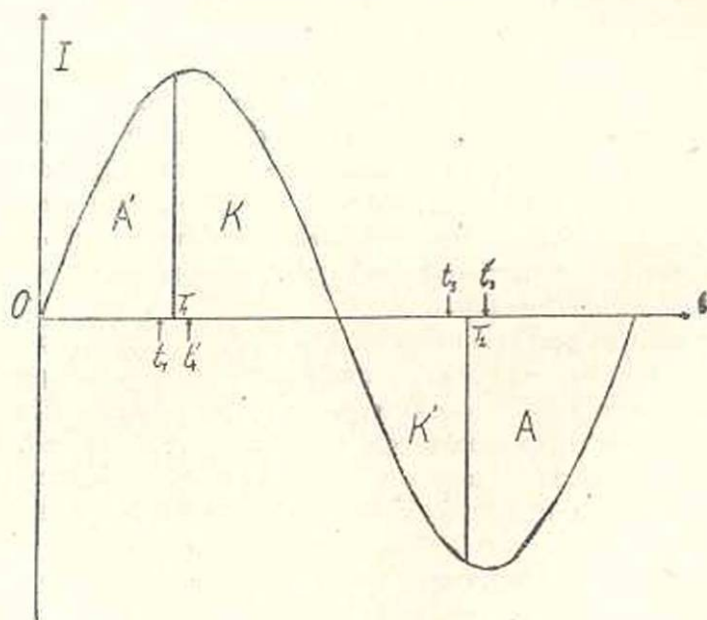
В связи с этим было интересно выяснить—имеет ли место электролиз переменным током в условиях работы электродов электрических печей варки стекла?

Само явление электролиза переменным током и его закономерности большинство авторов объясняет особенностями изучаемых им реакций.

Выходы по току при электролизе переменным током бывают значительно меньше единицы. По всем описываемым в литературе исследованиям он возрастает при повышении температуры и плотности тока и уменьшении частоты. При увеличении истинной поверхности электродов выход по току уменьшается. Эти закономерности объясняются инерцией электродных реакций. Какой-нибудь математически оформленной теории не дается.

Нами была сделана попытка дать более рациональное объяснение явлениям электролиза переменным током и дать математическое толкование общим закономерностям по электролизу переменным током.

Если в цепи электрической ячейки имеется бесконечно большое сопротивление, ток по форме кривой и фазе совпадает с приложенным напряжением. Если имеется синусоидальное напряжение, ток также будет иметь форму синусоида (фиг. 1).



Фиг. 1.

Предположим, что при электролизе имеет место катодная реакция



и анодная реакция



В начале катодного полуцикла, когда ток меняет свое направление ($t=t_0$), у поверхности электрода имеется продукт анодного полу-

цикла — Д. Если анодная реакция в какой-то степени обратима, тогда в начале катодного полуцикла должна протекать реакция



до тех пор, пока с уменьшением количества продукта „Д“ и повышением перенапряжения реакции (2') наступит реакция (1) — ($t=t_1$).

В начальной стадии реакции (1) (до $t=t_1$) продолжает существовать вещество Д. Частично может продолжаться реакция (2'). Может происходить также взаимодействие продуктов „Д“ и „В“. В остальной части катодного полуцикла имеет место реакция (1).

Таким же образом в анодном полуцикле сначала имеет место реакция



и впоследствии реакция (2).

Мы имеем следующую картину: в каждом цикле переменного тока продукт „А“ образуется в количестве „К“ и от него превращается обратно в продукт „В“ в количестве „К'“ (фиг. 1)¹.

В случае, когда

$$|K| = |K'|,$$

тогда, несмотря на то, что имеет место электролиз постоянным током, электролиз переменным током не имеет места.

Но если за время пребывания вещества „В“ вблизи поверхности электрода часть из него путем тепловой диффузии уходит на такое расстояние от нее, что не может участвовать в обратной реакции (1'), мы имеем случай электролиза переменным током. В этом случае, очевидно, имеем:

$$|K| \gg |K'|. \quad (3)$$

Величина

$$\Delta K = |K| - |K'| \quad (4)$$

показывает количество вещества „В“, которое не участвует в реакции (1).

То же самое относится к анодному продукту Д. Он выделяется в количестве

$$\Delta A = |A| - |A'|. \quad (4')$$

Как видно, основным в электролизе переменным током является тепловое рассеивание продуктов, образующихся при электролизе постоянным током в полупериодах переменного тока.

Очевидно, когда имеются идентичные электроды и в ячейке не происходит выпрямление переменного тока, мы имеем:

$$\Delta A = \Delta K, \quad (5)$$

¹ Если по первому приближению пренебречь емкостным током и количества вещества выразить в единицах заряда, тогда К, К', А, А' можно представить соответствующими поверхностями, показанными на фиг. 1.

иначе на электродах имело бы место бесконечное накопление зарядов. Это означает, что электролиз переменным током равносильен разложению электролита на одном электроде.

Из вышесказанного представления об электролизе переменным током вытекает, что изменение выхода по току с частотой и плотностью тока (а также других параметров условия электролиза) является следствием соответствующего изменения степени рассеяния продуктов электрохимических реакций.

Предположим, что образующееся катодное вещество—газ¹, и он адсорбируется на поверхности электрода. По уравнению Ленгмюра давление газа над адсорбированным слоем выражается формулой

$$P = k_1 \frac{N}{N_{\infty} - N}, \quad (6)$$

где N — количество адсорбированного газа, N_{∞} — максимальное количество газа, которое может адсорбироваться на данной поверхности, образуя одноатомный слой, и k_1 — константа, зависящая от температуры.

Скорость диффузии газа от поверхности электрода принимаем пропорциональной давлению (P):

$$\frac{dN'}{dt} = K_2 P, \quad (7)$$

где N' — количество газа, уходящего от поверхности электрода и K_2 — коэффициент диффузии газа в электролите. Тогда имеем:

$$\frac{dN'}{dt} = K_1 \cdot K_2 \frac{N}{N_{\infty} - N}. \quad (8)$$

В приближенном расчете — при небольших значениях выхода по току за начало и конец существования катодного продукта принимаем $t_1 \approx \frac{1}{4f}$ и $t_2 \approx \frac{3}{4f}$.

Количество заряда, проходящего через поверхности электрода за время $t_1 - t$, выражается формулой:

$$Q_t = -\frac{I}{2\pi f} \cdot \cos 2\pi f t, \quad (9)$$

а количество образующегося за это же время катодного вещества в единицах заряда — N_t , выражается формулой

$$N_t = -\frac{I_0}{2\pi f} \cdot \cos 2\pi f t - \bar{q}, \quad (10)$$

где $\bar{q}$ — средняя величина заряда приэлектродного двойного слоя.

¹ В большинстве встречающихся в практике случаев одним из продуктов электролиза является газообразное вещество.

При небольшой величине N' , при первом приближении можно принять

$$N = N_t^*$$

Подставляя выражение для N в уравнение (8), получаем

$$\frac{dN'}{dt} = k_1 \cdot k_2 \frac{-\frac{I_0}{2\pi f} \cdot \cos 2\pi f t - \bar{q}}{N_\infty + \frac{I_0}{2\pi f} \cdot \cos 2\pi f t - \bar{q}} \quad (11)$$

Интегрируя это уравнение, имеем:

$$N' = \frac{k_1 \cdot k_2}{f} \left\{ (1-\alpha) \frac{b}{\sqrt{b^2-1}} \left[1 - \frac{2}{\pi} \cdot \arctg \sqrt{\frac{b-1}{b+1}} \right] - \frac{1}{2} \right\} \quad (12)$$

где

$$b = \frac{4f(N_\infty + \bar{q})}{I} \quad (13)$$

и

$$\alpha = \frac{\bar{q}}{N_\infty + \bar{q}} \quad (14)$$

Выход по току α , будет

$$\alpha = \frac{N'}{I \cdot \frac{1}{2f}}$$

$$\alpha = \frac{2k_1 \cdot k_2}{I} \left\{ (1-\alpha) \frac{b}{\sqrt{b^2-1}} \left[1 - \frac{2}{\pi} \cdot \arctg \sqrt{\frac{b-1}{b+1}} \right] - \frac{1}{2} \right\} \quad (15)$$

или подставляя $\bar{I}$ из (13),

$$\alpha = \frac{k_1 \cdot k_2}{2f(N_\infty + \bar{q})} b \left\{ (1-\alpha) \frac{b}{\sqrt{b^2-1}} \left[1 - \frac{2}{\pi} \cdot \arctg \sqrt{\frac{b-1}{b+1}} \right] - \frac{1}{2} \right\} \quad (15')$$

На фиг. 2 и 3 показаны кривые зависимости α от $\bar{I}$ и $\bar{I}$ по формулам (15) и (15'). Вторая кривая имеет S-образную форму: α растет при повышении $\bar{I}$. По второй кривой при повышении $\bar{I}$, α уменьшается и равняется нулю при определенном значении $\bar{I}$.

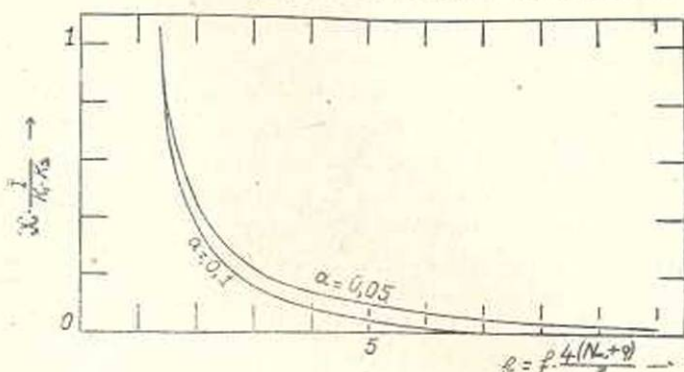
Производное α по N_∞ отрицательно; при повышении N_∞ , характеризующей величину истинной поверхности электрода, выход по току уменьшается.

Температурные градиенты константов, K_1 и K_2 , обе положительны. Следовательно, по формулам (15) и (15') α должна возрастать при повышении температуры.

Изложенное относится к абстрактному случаю электролиза переменным током. Практически такие величины, как N_∞ , $\bar{q}$ или K_1

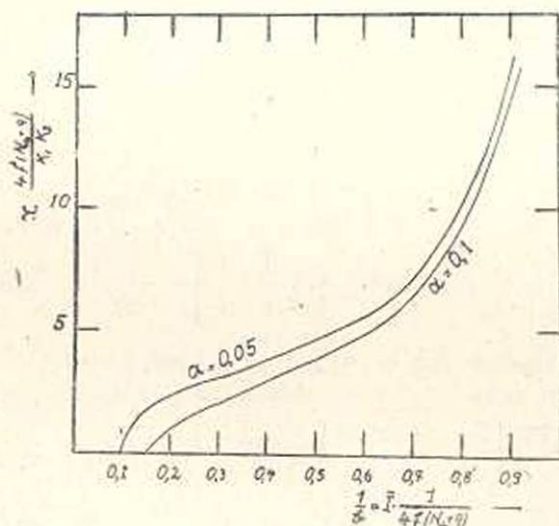
* $N = N_t - N_t^*$; $N_t \gg N_t^*$.

и K_2 , могут быть переменными и иметь какую-то зависимость как от плотности тока, так и от продолжительности электролиза. Не было



Фиг. 2.

учтено влияние инерции электродных реакций. Их погрешность значительная для низких значений b вследствие примененных математических



Фиг. 3.

приближений в выводах. В некоторых случаях могут быть факторы, кроме диффузии, содействующие электролизу переменным током; например, когда продукты электролиза реагируют с электролитом. В этом случае K_2 приобретает приведенное повышенное значение.

Тем не менее, формулы (15) и (15'), как математическое оформление вышеприведенной схемы электролиза переменным током, с одной

стороны, позволяют нам проверить ее сравнением с экспериментальными данными и, с другой стороны, могут быть полезными при обсуждении конкретных случаев электролиза переменным током.

По мнению Леблана [3] и некоторых других авторов [6—8] зависимость выхода по току от частоты обусловлена величиной скорости электродных реакций; постепенное снижение η с повышением частоты ими объясняется приближением скорости перемены направления тока к скорости электродных реакций. Они считают, что скорость электродных реакций равняется скорости перемены направления тока, при которой η равняется нулю. По нашему мнению, здесь более важную роль играют как изменение рассеиваемости продуктов элек-

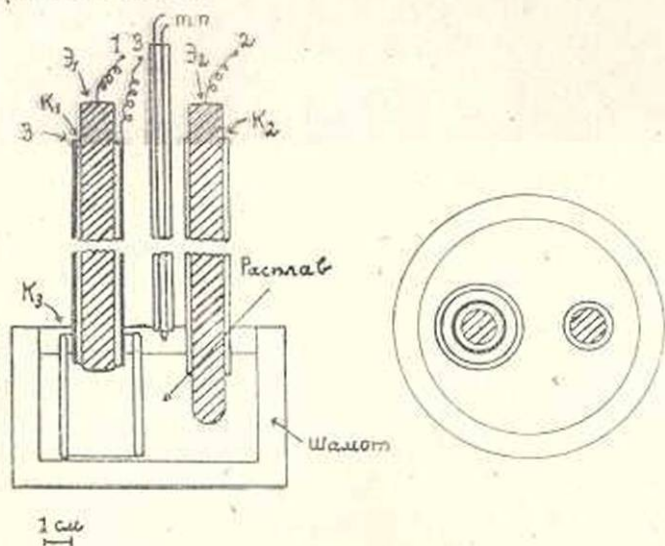
тролиза с частотой, так и величина приэлектродной емкости. Инерция электродных реакций может только несколько расширить пределы существования емкостного тока, при котором не имеет места электролиз.

Общие закономерности, вытекающие из экспериментальных данных, приведенных в литературе, хорошо согласуются с формулами (15) и (15').

Для изучения явлений электролиза переменным током в стекле была использована электрическая схема, описанная Сельверманом и Ремик [5]. Нами была разработана конструкция ячейки (фиг. 4), пригодная для измерений при высоких температурах в расплавленном стекле, и электрическая схема для ее градуировки [10] (определение перепада напряжения между зондом — 3 и электродом Э₁).

Применялось бариевое электроламповое стекло. Опыты проводились при температуре 1100—1120°C.

Испытывались угольные (Днепропетровского завода) и стальные электроды (марки Армко).



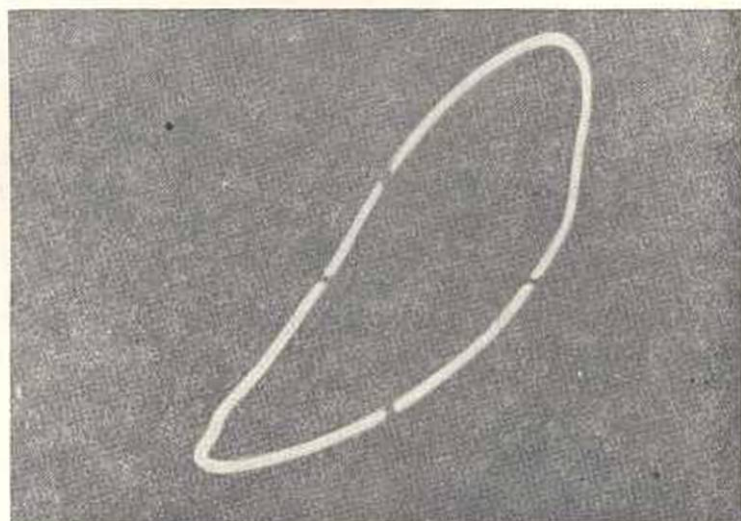
Фиг. 4. Э₁, Э₂ — электроды из испытуемого материала, К₁, К₂ — кварцевые трубки, 3 — зонд; т. п. — платина-платинородиевая термопара.

На фиг. 5 показана осциллограмма, полученная при угольном электроде. На ней видны следы ниток, протянутых на экране осциллографа и дающих возможность определить направление координат. Отклонение луча по вертикали соответствует разнице потенциала между зондом — 3, и электродом Э₁, а по горизонтали — силе тока.

По конструкции осциллографа и применяемой нами электрической схеме луч на осциллограммах вращается в направлении, противоположном направлению вращения часовой стрелки. Два перегиба, начинающиеся с резким повышением напряжения, указывают на наличие

электролиза переменным током, и соответствуют началам катодных (нижний, левый) и анодных (верхний, правый) реакций.¹

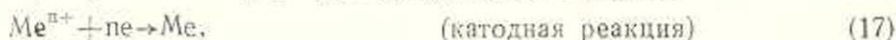
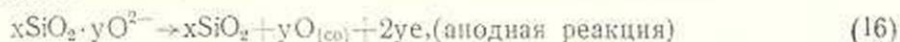
В случае стальных электродов кривые были сняты в смещенном на экране осциллографа виде. При таком увеличении, чтобы осциллограммы были разборчивыми, они не поместились на экране.



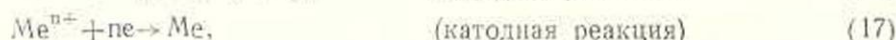
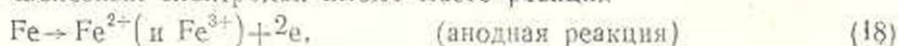
Фиг. 5.

При этом также видны перегибы, указывающие на наличие электролиза переменным током. Осциллограммы здесь не приводятся по техническим причинам (недостаточно ярки для клише).

На основе литературных данных по электролизу постоянным током [11—14] можно сказать, что вследствие электролиза переменным током на угольном электроде образуются СО (ΔA) и в эквивалентном количестве металлы, присутствующие в стекломассе, по следующим реакциям:



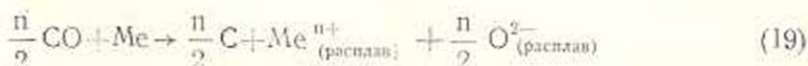
а на железных электродах имеют место реакции



Fe^{2+} и Me также образуются в эквивалентных количествах.

Выделяющиеся металлы в первую очередь реагируют с присутствующими в стекломассе легко восстанавливающимися компонентами— O_2 , CO_2 , SO_3 и т. д. Сульфаты образуют сульфиды.

Имеет место реакция



В присутствии железа могут образоваться сплавы $\text{Fe} - \text{Si} - \text{Al}$.

Насколько больше выделяющиеся металлы реагируют с расплавом, настолько больше CO и Fe^{2+} , образующиеся при электролизе переменным током, остаются невосстановленными.

Все факторы, обуславливающие электролиз переменным током — потенциал разложения расплава, летучесть щелочных и щелочно-земельных металлов, диффузия и т. д., при повышении температуры изменяются в сторону интенсификации электролиза переменным током. Следовательно, при температуре работы электрических печей варки стекла также происходит электролиз переменным током на указанных электродах.

Ввиду того, что опыты проводились как на металлическом, так и на неметаллическом (уголь) электроде, нужно полагать, что электролиз переменным током имеет место при всех электродах.

Из вышеизложенного вытекает, что электролиз переменным током — основной фактор, вызывающий коррозию электродов электрических стекловаренных печей. Для составления более полной картины механизма коррозии электродов необходимо произвести более разносторонние исследования.

В ы в о д ы

На основе полярограмм, снятых при прохождении переменного тока через поверхность электрод/стекломасса, показано, что основным фактором, вызывающим коррозию стальных и угольных электродов электрических печей варки стекла, является электролиз переменным током.

По предложенной теории, электролиз переменным током является следствием диффузии продуктов электрохимических реакций, образующихся в двух полупериодах переменного тока в электролите. Выведена приближенная формула, показывающая зависимость выхода по току от разных параметров условий электролиза переменным током (плотность тока, частота, температура, величина истинной поверхности электрода и т. д.).

Химический институт
АН Армянской ССР

Поступило 11 X 1956

Ս. Հ. ՆԱԽԱՅԱՆ

ԱՊԱԿՈՒ ՀԱԼՄԱՆ ԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՎԱՌԱՐԱՆՆԵՐԻ ԵՐԿԱԹԵ ԵՎ ԱԾԻԵ ԷԼԵԿՏՐՈՂՆԵՐԻ ԿՈՌՈԶԻԱՅԻ ՄԵԽԱՆԻԶՄԻ ՄԱՍԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Էլեկտրոդ-նախած ազակի մակերեսով փոփոխական հոսանքի անցման պայմաններում նախած են պոլիարոդրամներ: Նրանց հիման վրա ցույց է տրված, որ ազակու նախման էլեկտրական վառարանների երկաթե

և ամեն էլեկտրոդների կոտորակի հիմնական ազդակը փոփոխական հոսանքով էլեկտրոդին է:

Առաջարկվում է տեսություն, ըստ որի փոփոխական հոսանքով էլեկտրոդի վրա հեռանք է փոփոխական հոսանքի երկու կիսապարբերություններում հաստատուն հոսանքի էլեկտրոլիզով առաջացած նյութերի գիֆուզիայի՝ գեղի էլեկտրոլիտի խորքը: Արտածված է բանաձև, որը ջույն է տալիս էլեկտրոդի կախումը փոփոխական հոսանքի էլեկտրոդի պայմաններից (հոսանքի խտությունից, հաճախականությունից, ջերմաստիճանից, էլեկտրոդի մակերեսի իսկական մեծությունից և այլն):

ЛИТЕРАТУРА

1. *Peuches J. J. Soc. Glass Tech.* **149**, 399—424 (1949).
2. *Horowitz I. The Glass Industry* **34**, 65, 132, 304.
3. *Leblanc M., Schick. Z. Phys. Chem.* 1903, 46, 213; 1910, 16, 25.
4. *Shaw M., Remick A. E. I. Electrochem. Soc.* **97**, 324 (1950).
5. *Silverman I., Remick A. E. I. Electrochem. Soc.* **97**, 335 (1950).
6. *Agarwal H. P. Proc. Ind. Acad. Sci.* **82A** 416—20 (1952).
7. *Kappana A. N., Iashi K. M. I. Ind. Chem. Soc.* **29**, 211—16 (1952).
8. *Kappana A. N., Ioshi K. M. I. Ind. Chem. Soc.* 69—76 (1952).
9. *Есин О. А. ЖФХ.* т. XXX, стр. 3.
10. *Налчаджян, Костянян, Мелик-Ахназаров. Стекло и керамика*, 1956, № 3.
11. *Bockris I. O'M., Kitchener I. A. & Davies A. E. Trans. Faraday Soc.* **48**, стр. 536 (1952).
12. Японские патенты. Japan 822 (18 Feb.) и 968 (25 Feb.) 1954.
13. *Rindone G. E., Marboe E. C., Weyl N. A. I. Am. Cer. Soc.* **30**, 314—19 (1947).
14. *Andrieux I. L. Collog. Intern. centre natl. recherche Sci.* **39**, Electrolyse, 7—10, 15—17, (1962).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

К. В. Хармандарян

Физико-химические исследования туфовых песков
и изыскание новых путей их применения

Целью настоящей работы является:

1. Изучение физико-химических изменений туфовых песков в процессе их обжига при температуре 1000—1200°C, в зависимости от газовой среды и продолжительности обжига.
2. Изучение кристаллизации вулканического стекла, входящего в состав туфовых песков, при указанных условиях.
3. Установление возможности применения туфовых песков в производстве кислотоупорных и электроизоляционных изделий.

Туфовые пески различной мощности известны в Приереванском районе, Октемберянском, Ленинаканском, Кироваканском, Талинском и других районах Армении. Такие же туфовые пески, под плотными туфами различных возрастов, известны на Северном Кавказе, на Дальнем Востоке, за пределами СССР — в Новой Зеландии, Калифорнии и др.

В Химическом институте АН Армянской ССР уже несколько лет ведется работа по получению кислотоупорных и электроизоляционных изделий из молотого туфа, путем прессовки и обжига [1, 2].

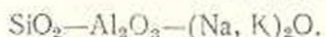
В нашем исследовании предлагаются в качестве материала для приготовления подобных изделий туфовые пески, не требующие процесса дробления. В естественном виде эти пески имеют очень высокую степень измельчения, а по остальным качествам они не уступают обычным плотным туфам.

Туфы и туфовые пески органически и генетически связаны между собой, причем туфовые пески залегают обычно под плотными черными туфами, отделяясь от них тонким пемзовым прослоем. Установлено [3, 4], что туфовые пески и вышележащие плотные разности туфов характеризуются почти одинаковым как минералогическим, так и химическим составом.

Туфовые пески — многокомпонентная, гетерогенная, силикатная система. В них присутствуют различные окислы, часть которых находится в породе в виде минералогических агрегатов. Отдельные окислы могут присутствовать и в свободном виде.

Из данных химических анализов туфовых песков, приведенных в экспериментальной части настоящей работы, видно, что около 90%

породы составляет сумма окислов SiO_2 , Al_2O_3 , $(\text{Na}, \text{K})_2\text{O}$. Поэтому можно полагать, что туфовые пески представляют собой определенную область диаграммы состояния 3-компонентной системы:



Характерной особенностью этой системы является чрезвычайно большая склонность к стеклообразному затвердеванию. В связи с этим мы полагаем, что большая часть туфовой магмы, которая представляла в основном жидкую, полувязкую смесь этих окислов, в условиях быстрого охлаждения затвердела в вулканическое стекло, составляющее 80% туфовой породы. Подробное рассмотрение диаграмм равновесия систем: анортит-альбит-ортоклаз, альбит-анортит, альбит-ортоклаз, приводит к следующему представлению о ходе кристаллизации туфовой магмы. При кристаллизации в первую очередь кристаллизуется анортит, затем увлекает за собой из жидкой смеси альбит (ввиду их хорошей взаимной растворимости) с образованием плагиоклазов ряда андезин-лабрадор. Большая часть альбита, вместе с ортоклазом, дающие более вязкую массу и, следовательно, имеющие очень большую склонность переходить в состояние переохлажденной жидкости, затвердевают и образуют Na, K — палеовшатовое стекло.

Известно, что если в образцах, полученных путем прессовки и обжига туфовых песков, сохранится значительное количество стекла, то оно ослабит их термическую, механическую и химическую стойкость. Поэтому мы в настоящей работе уделили внимание кристаллизации вулканического стекла, входящего в состав туфовых песков. Нами подробно рассмотрены [5, 6, 7, 8] и исследованы факторы, влияющие на процесс кристаллизации вулканического туфового стекла, — влияние газовой среды, поверхности раздела фаз, добавок. Проведено подробное исследование микроструктуры полученных образцов и т. д.

До настоящего времени туфовые пески применялись только как строительный материал, однако научное и практическое изучение их откроет перспективы для всестороннего и разнообразного использования туфовых песков.

Экспериментальная часть

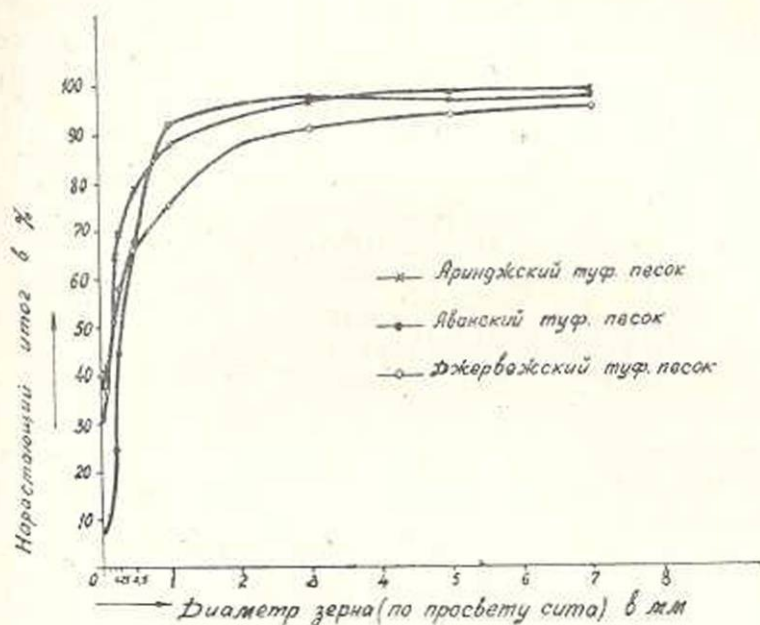
Объектами исследования явились туфовые пески 3 месторождений Приереванского района — Аванского, Аринджского и Джервежского.

Макроскопически эти туфовые пески имеют серовато-черный цвет и очень высокую степень измельчения.

Определение гранулометрического состава показало, что наиболее мелким и однородным является туфовый песок Аринджского месторождения, в котором 38,3% составляют пылинки, проходящие через сито с отверстиями в 0,088 мм. Затем идет Джервежский туфовый песок, у которого самая мелкая фракция составляет 31,4%, и последнее место, по степени измельчения, занимает туфовый песок Аванского месторождения.

На фиг. 1 изображен гранулометрический состав исследуемых туфовых песков.

По оси абсцисс откладывается просвет сита в мм, а по оси ординат — процентное содержание каждой фракции, прибавленное ко всему количеству песка мельче данного („нарастающий итог“). Кри-



Фиг. 1.

вая располагается тем ближе к оси ординат, чем мельче песок и чем он однороднее.

Обычными методами силикатного анализа определялось содержание важнейших по образующим окислов. Результаты химического анализа приведены в табл. 1.

Таблица 1

	Аванский туфовый песок	Аринджский туфовый песок	Джервеж- ский туфо- вый песок
SiO ₂	61,91	63,77	62,37
TiO ₂	0,55	0,69	0,81
Al ₂ O ₃	16,35	15,00	16,69
Fe ₂ O ₃ +FeO	3,10	3,81	3,66
MnO	0,02	0,02	0,03
CaO	4,92	3,05	3,72
MgO	1,98	1,15	1,14
Na ₂ O	4,72	4,65	4,10
K ₂ O	2,61	3,88	3,69
H ₂ O(100°C)	1,03	0,66	0,67
п. п. п.	2,66	2,20	2,43
	99,35	98,88	99,81

Как видно из данных табл. 1, содержание SiO₂ составляет 61—63%, Al₂O₃ — 15—16%, (Na, K)₂O — 7—8%. Содержание остальных окислов, вместе взятых, не выше 10%. Кроме того, данные таблицы пока-

зывают, что химический состав у них примерно одинаковый и основное отличие между туфовым песком Аванского месторождения, с одной стороны, и туфовыми песками Ариджского и Джервежского, с другой — состоит в количестве CaO и MgO . Аванский туфовый песок содержит 4,9% CaO и 1,9% MgO . Ариджский и Джервежский пески содержат 3,0–3,72% CaO и 1,15–1,14% MgO .

Спектральные анализы показали, что в туфовых песках имеются следы элементов V, Ni, Cu, Ga и кроме того обнаружены в заметных количествах Zr.

Микроскопические исследования производились на изготовленных из соответствующих туфовых песков шлифах, с помощью поляризационного микроскопа. Исследования показали, что туфовые пески содержат большое количество вулканического стекла. Количество стеклофазы составляет для Аванского туфового песка 70% породы, для Ариджского — 80–85%, для Джервежского — 85–90%. Стеклофаза в основном окрашена в коричневый цвет с разными оттенками (от темно-бурого цвета до светло-желтого). В некоторых местах стекло окрашено неравномерно — в виде точек или в виде полосок. Особенно характерно полосчатое окрашивание. Попадаются куски совершенно прозрачного белого стекла. На некоторых кусках вулканического стекла, особенно на наиболее окрашенных, замечается процесс растеклования.

Минералогический состав туфовых песков почти однороден и характеризуется следующими основными породообразующими минералами.

Плагноклазами, которые представлены олигоклаз-андезином, реже лабрадором. Минералами группы *пироксенов* — представлены двумя разновидностями. Из моноклиновых пироксенов присутствует *авгит*, из ромбических — *гиперстен*. В шлифах присутствуют, также и рудные минералы, принадлежащие *магнетиту*. Из амфиболов замечено только одно зерно, по-видимому, роговая обманка. Заметны также отдельные зерна кварца и некоторых других минералов. Из аксессуарных минералов встречается апатит.

Нами проводилось определение кислотостойкости природных туфовых песков. Для испытания брались следующие кислоты:

HCl — удельный вес	1,17—1,18
H_2SO_4 " "	1,82
HNO_3 " "	1,40.

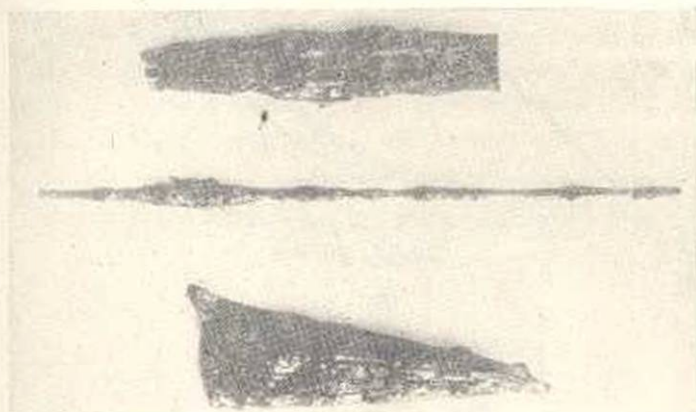
Испытание на кислотостойкость сводилось к определению потери в весе испытуемого материала после обработки его соответствующей кислотой. Результаты испытания показали, что туфовые пески представляют собой природный кислотоупорный материал, причем кислотостойкость в процентах для всех разновидностей туфовых песков составляет 94–98%.

Для полной физико-химической характеристики исследуемых ту-

фовых песков производилось определение удельных и объемных весов, степени окисления (отношения закисного железа к окисному), температуры размягчения и т. п.

Для определения температуры размягчения мы пользовались методом фиксации температуры, при которой удлинение стеклянной нити, растягиваемой постоянной нагрузкой, достигает заданной величины.

При температуре 1300°C и выдержке 5 часов, из природных туфовых песков без их дополнительного измельчения были получены неоднородные стеклянные нити. В общей стеклянной массе сохранились отдельные светлые нерасплавившиеся зерна (фиг. 2).



Фиг. 2.

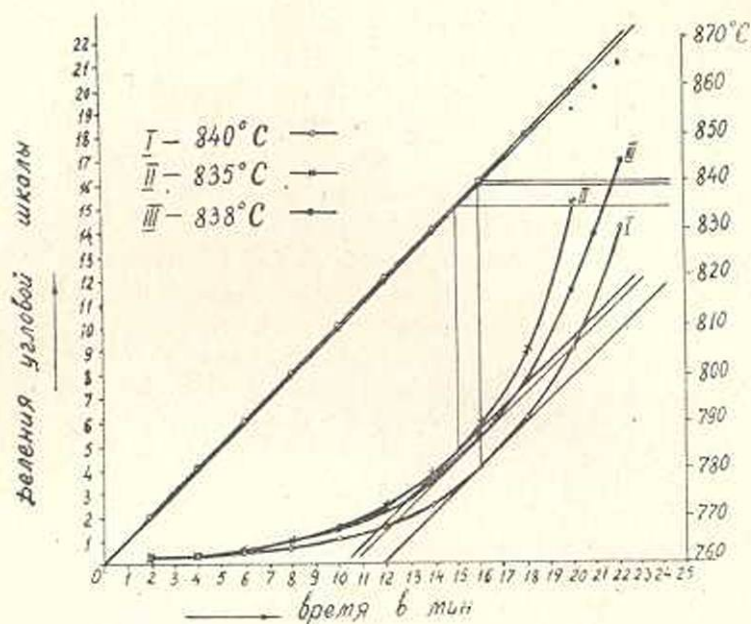
Однако при тех же условиях, применяя предварительно измельченные туфовые пески, нам удалось получить однородные стеклянные нити диаметром $0,5-1\text{ мм}$, длиной до 1 м . Температуру размягчения полученных таким образом нитей находили графически (фиг. 3, 4, 5) на основании экспериментальных данных.

Как было уже отмечено, наличие большого количества стекла ослабляет термическую, механическую и химическую стойкость изделий, полученных из туфовых песков путем прессовки и обжига. Поэтому вопрос кристаллизации вулканического туфового стекла в процессе получения различных изделий из прессованного туфового песка имеет очень важное значение. Разрешение этого вопроса может дать возможность технологам по своему желанию изменять как кристаллическую, так и стеклообразную фазы в получаемых изделиях.

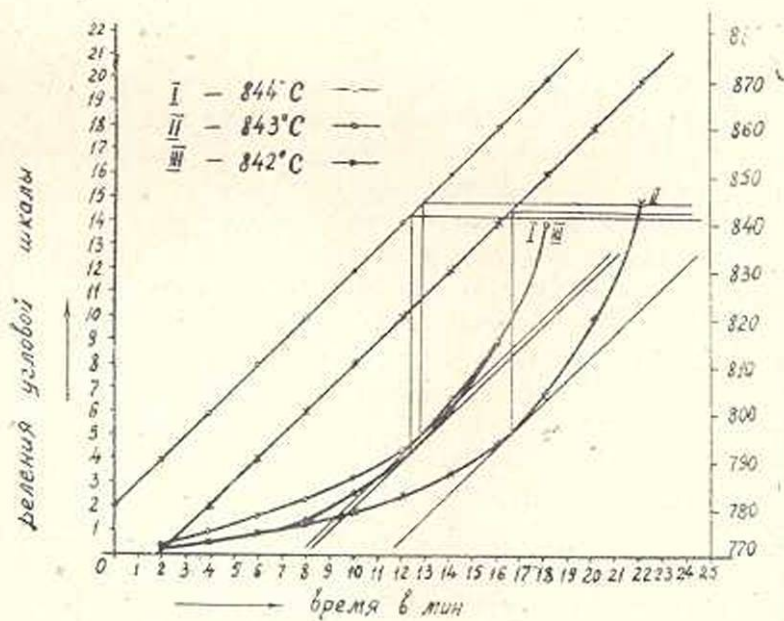
Для производства опытов по кристаллизации вулканического туфового стекла в атмосфере водорода и кислорода, мы пользовались установкой, показанной схематически на фиг. 6.

Водород получали в аппарате Киша. Само собой разумеется, что при создании водородной атмосферы, были приняты все меры для того, чтобы получить его свободным от паров воды и различных примесей. Давление водорода в печи поддерживалось несколько большим, чем

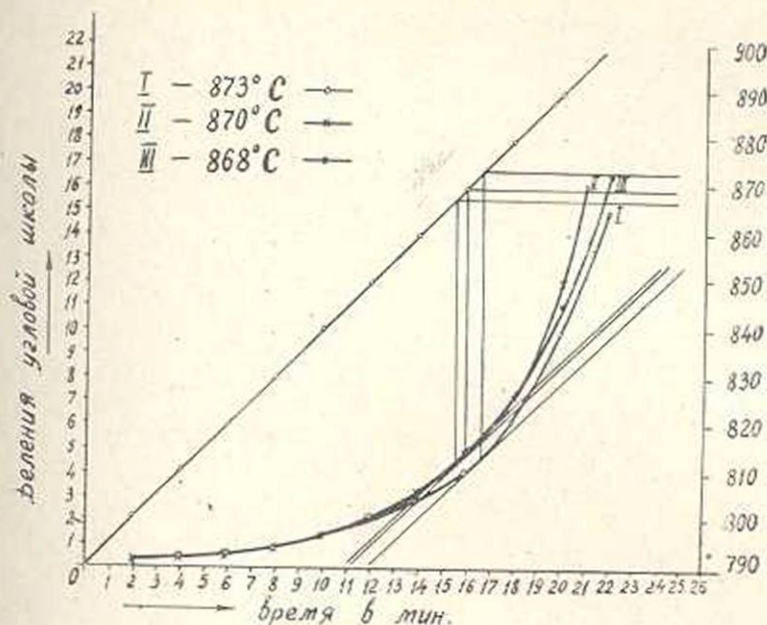




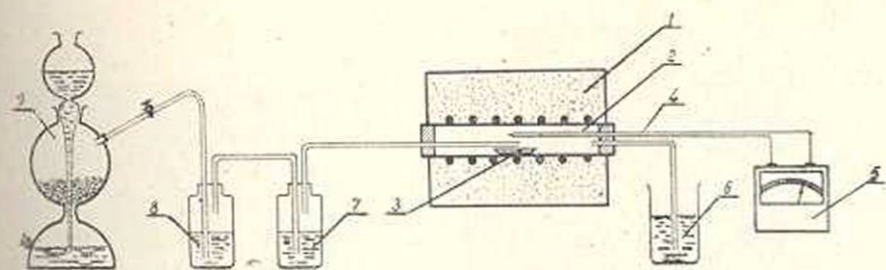
Фиг. 3.



Фиг. 4.



Фиг. 5.



Фиг. 6. 1— электрическая трубчатая печь; 2— фарфоровая трубка с обмоткой для создания необходимой атмосферы; 3— фарфоровая лодочка; 4— платино-платинородиевая термопара; 5— гальванометр; 6— гидравлический затвор; 7— концентрированная H_2SO_4 ; 8— щелочной раствор $KMnO_4$; 9— аппарат Киппа.

атмосферное, что препятствовало подсасыванию воздуха. Кислород получали из баллонов, доставляемых для научно-исследовательских целей. Интервал температур, при которых велись исследования, лежал в пределах 1000—1200°C. Для исследования применялись туфовые пески, как в естественном виде, т. е. без дополнительного измельчения, так и измельченные.

Фарфоровая лодочка, наполненная туфовым песком, ставилась в электрическую трубчатую печь. Температура зоны испытания определялась Pt/PtRh-вой термопарой. Скорость нагрева электрической печи при всех опытах поддерживалась строго постоянной. Время выдержки при данной температуре было различно — 2, 4, 8 ч.

Для сравнения опыты по кристаллизации вулканического туфового стекла проводились также в атмосфере воздуха.

Образцы после испытания подвергались макроскопическому и микроскопическому исследованию. Результаты исследования показали:

1. Образцы туфовых песков в восстановительной среде (H_2) быстрее и лучше подвергаются кристаллизации, чем в окислительной среде (O_2 , воздух).

2. Кристаллизация вулканического стекла при повышении температуры увеличивается, достигая максимума при $1150-1180^\circ C$.

3. Кристаллизация вулканического стекла с увеличением времени выдержки, при данной температуре, увеличивается.

4. При температуре $1200^\circ C$ мы имеем хорошо развитые кристаллы, но некоторое увеличение стеклофазы за счет начинающегося процесса плавления.

5. При температуре максимальной кристаллизации преобладающей кристаллической фазой являются плагиоклазы второй генерации, при этом более кислые, чем плагиоклазы первой генерации.

6. Поведение туфовых песков Ариджского и Джервежского месторождения, при указанных условиях обжига, совершенно одинаково и кристаллизация вулканического стекла в них, по сравнению с Аванским, идет в значительно меньшей степени, (см. фиг. 7, 8, 9, 10, 11).



Фиг. 7. Природный туфовый песок
Аванского м-ния, б/анализатора.
Ув. 34.



Фиг. 8. Природный туфовый песок
Ариджского м-ния, б/анализатора.
Ув. 44.



Фиг. 9. Природный туфовый песок Джервежского м-ния, б/анализатора. Ув. 50.



Фиг. 10. Туфовый песок в атмосфере водорода, $t=1150^{\circ}\text{C}$, выдержка 4 ч. с анализатором. Ув. 60.

Незначительная степень кристаллизации вулканического стекла Аринджского и Джервежского туфовых песков, по-видимому, объясняется меньшим содержанием в них окислов CaO и MgO , которые, как известно, обладают минерализаторскими способностями [5, 7]. Для подтверждения этой мысли нами были проведены опыты с добавкой непрокаленного и прокаленного доломита. Непрокаленный доломит, вследствие выделения углекислого газа при разложении, вызывал вспучивание образцов. Прибавление прокаленного доломита производилось из расчета недостающего количества CaO и MgO в Аринджском и Джервежском туфовых песках по сравнению с Аванским. Опыты показали, что CaO и MgO повышают кристаллизационную способность вулканического стекла туфовых песков Аринджского и Джервежского месторождения.



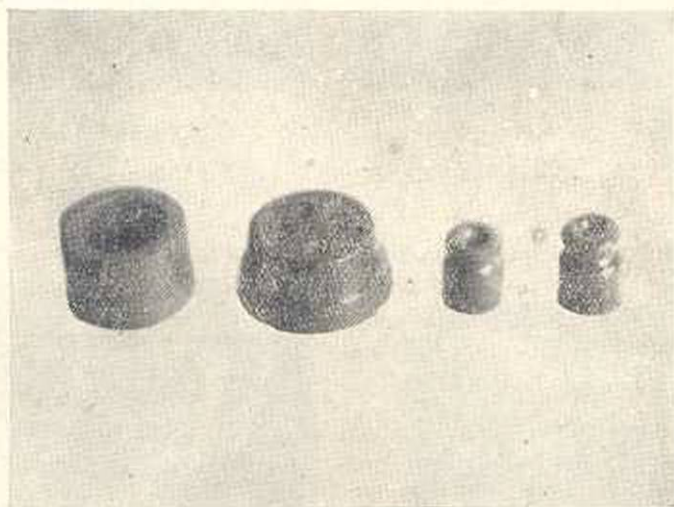
Фиг. 11. Туфовый песок в атмосфере кислорода, $t=1150^{\circ}\text{C}$, выдержка 4 ч. с анализатором. Ув. 60.

Для выяснения возможности практического применения туфовых песков, были изготовлены из них прессованные и обожженные при определенных условиях образцы, на которых изучались механические и физико-химические свойства.

Исследования производились следующим образом.

Туфовые пески Аванского, Аринджского и Джервежского месторождений были доизмельчены в шаровой мельнице и пропущены через сито 4900 *отв/см²*. Для получения более или менее механически прочных образцов после прессовки, в качестве связующего применялась туманянская глина в количестве 20% и щелочь — 1% (концентрация 1 г NaOH в 8 мл раствора).

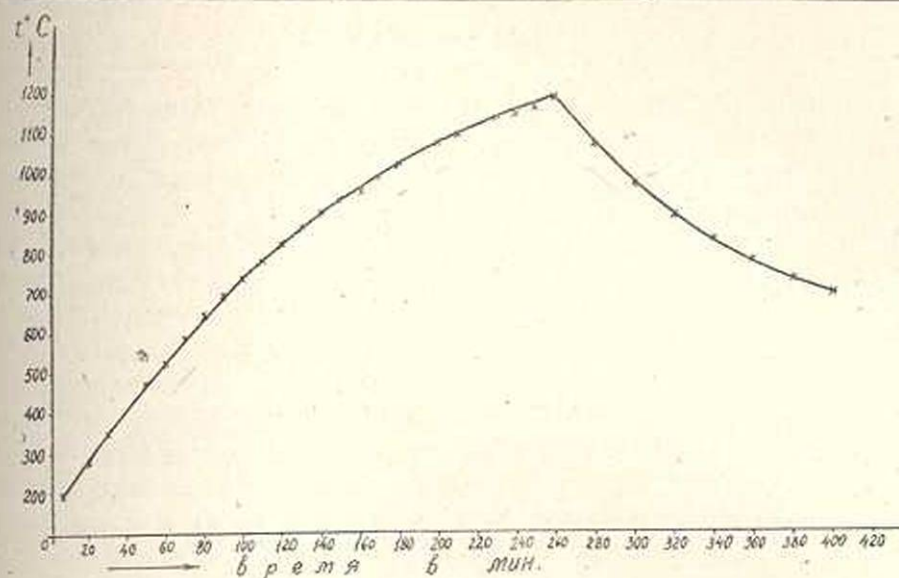
Следует отметить, что пластичные смеси из туфовых песков и связующих материалов не ставили никаких ограничений для получения изделия самых разнообразных форм — от простых плиток до сложных изделий — роликов, штепселей, колец Рашига и т. п. (фиг. 12).



Фиг. 12.

Для исследования готовились образцы в виде цилиндров с диаметром 1,7—1,8 см и высотой 1,6—1,7 см. Образцы без предварительной сушки обжигались в муфельной печи. Для всех опытов термическая кривая поднятия температуры и охлаждения муфельной печи поддерживалась одинаковой и строго постоянной (фиг. 13).

Для нахождения оптимальной температуры обжига, т. е. температуры, при которой получают хорошо обожженные, покрытые глазурью, недеформированные образцы, был произведен обжиг прессованных образцов, как при высоких температурах без выдержки, так и при более низких температурах, но с выдержкой. Температурная кривая печи, в которой производился обжиг, показывала, что в пределах температур 1050—1150°C образцы пребывали в течение 2—2,5 часов. Опыты показали, что для получения хорошо обожженных об-



Фиг. 13.

разцов температура 1150°C является предельной, выше которой образцы деформируются. Кроме того, небольшая выдержка при температуре выше 1100°C также приводила к значительным деформациям образцов. В связи с этим вытекала необходимость снижения температуры обжига и возможность установления определенной выдержки при более низкой температуре. Время выдержки колебалось в зависимости от температуры от 0 до 2 ч.

Подробное макроскопическое исследование полученных после обжига образцов показало, что наилучшей температурой обжига является интервал $1100\text{--}1150^{\circ}\text{C}$ без выдержки, в случае же выдержки (2 ч.) оптимальная температура — 1050°C .

При температуре оптимального обжига происходит равномерное уменьшение объема обожженных изделий (см. фиг. 12). Обожженные образцы имеют очень плотный излом. Цвет от темно-шоколадного для аванского туфового песка до буровато-коричневого цвета для аринджского и джервежского песков. В изломе образцов замечаются, в очень небольшом количестве, отдельные мелкие пустоты размером от $0,01\text{ мм}$ до (в редких случаях) $0,5\text{ мм}$. Поверхность обожженных образцов при оптимальной температуре обжига покрывается очень тонким слоем естественной глазури. Блеск глазури несколько интенсивен в случае аринджского и джервежского туфовых песков, а в случае аванского песка образцы имеют матово-шоколадный блеск.

Определение кислотостойкости показало, что полученные таким путем образцы более кислотостойки, чем природные туфовые пески (см. табл. 2).

Определения водопоглощения производились по ГОСТ-у 7025—54. Результаты определения приведены в табл. 3.

Таблица 2

Наименование	H ₂ SO ₄ уд. вес 1,82	HCl уд. вес 1,17—1,18	HNO ₃ уд. вес 1,40
Аванский туфовый песок	93,94	94,11	96,34
Ариджский туфовый песок	96,60	96,77	98,36
Джервежский туфовый песок	96,85	95,59	97,84
Образцы из аванского туф. песка	99,98	99,64	99,82
ариджского	99,88	99,93	99,89
джервежского	99,92	99,89	99,54

Таблица 3

Наименование	Водопоглощаемость (среднее из 3 опред.)
Цилиндрики из аванского туфового песка	0,00109
Цилиндрики из ариджского туфо- вого песка	0,00214
Цилиндрики из джервежского ту- фового песка	0,00214

Данные таблицы показывают, что изготовленные нами образцы обладают близким к нулю водопоглощением.

Механические испытания образцов показали, что они обладают высокой прочностью на сжатие—1600—1700 кг/см².

Результаты определения удельных и объемных весов полученных образцов приведены в таблице 4.

Таблица 4

Образцы из:	Удельный вес	Объемный вес
аванского туфового песка	2,52	2,45
ариджского туфового песка	2,44	2,37
джервежского туфового песка	2,47	2,39

Подробные исследования электроизоляционных свойств изделий, изготовленных из туфовых песков, нами не производились. Однако для получения сравнительных показателей были проведены испытания на электрический пробой в масле. Испытания показали, что электрическая прочность роликов, изготовленных из туфовых песков и стандартных фарфоровых роликов, практически одинакова. Все три образца фарфоровых роликов имели пробивное напряжение 20000—21000 вольт. Ролики из туфовых песков—20400—21000 вольт. Таким образом, результаты исследования дают основание считать, что туфовые пески могут представлять интерес в производстве электроизоляционных и кислотоупорных изделий.

В ы в о д ы

1. Впервые проведены физико-химические исследования туфовых песков для установления возможности их применения в различных отраслях промышленности.

2. Изучено влияние восстановительной и окислительной среды на процесс кристаллизации вулканического туфового стекла. При этом установлено, что образцы туфовых песков в восстановительной среде быстрее и лучше подвергаются кристаллизации, чем в окислительной среде. При восстановительных процессах (в среде H_2) образцы приобретают более плотную, мелкокристаллическую структуру и имеют черно-стальной цвет. При окислительных процессах (в среде O_2 и воздуха) кристаллизация вулканического туфового стекла идет заметно слабее, полученные образцы содержат большое количество стекломассы и имеют буровато-красный цвет.

3. Изучено влияние прокаленного и непрокаленного доломита на процесс кристаллизации вулканического туфового стекла. При этом выявлено, что непрокаленный доломит вследствие выделения углекислого газа вызывает заметное вспучивание, хотя и присутствие окислов CaO и MgO способствует кристаллизации. Применением прокаленного доломита устраняется отрицательное влияние углекислого газа и одновременно удается значительно увеличить кристаллическую фазу в процессе обжига туфовых песков Ариджского и Джервежского месторождений.

4. Установлено, что прессованные образцы из туфового песка с глиной и щелочью ($NaOH$) совершенно не требуют предварительной сушки до поступления в температурную зону обжига. Это обстоятельство упрощает технологический процесс получения изделий из туфовых песков и имеет преимущество по сравнению с технологией фарфоровых изделий.

5. Добавка глины и щелочи к туфовому песку способствует повышению механической прочности и быстрому затвердеванию прессованной массы.

6. Химические анализы показывают, что туфовые пески, как и плотные туфы, с некоторым отклонением содержат почти одинаковое количество кремнезема (60—70%) и как таковые относятся к числу кислых пород, обладающих высокой кислотоупорностью. Применяемый нами способ прессовки туфового песка вместе с глиной и незначительным количеством щелочи дает возможность получить из различных разновидностей туфовых песков образцы более кислотоупорные, чем природные туфовые пески.

7. Проведены исследования по увеличению продолжительности выдержки при более низкой температуре обжига. При этом установлено, что образцы, выдержанные определенное время при более низких температурах, с таким же успехом, как и при высоких темпера-

турах, но без выдержки, подвергаются полноценному обжигу с образованием на поверхности глазури.

8. Прессованные из туфового песка образцы, после проведения через температурную зону обжига, превращаются в механически прочные, глазурованные изделия, которые имеют очень большую стойкость по отношению к кислотам и обладают высокими электроизоляционными свойствами.

Таким образом, проделанные исследования являются началом создания новой области применения туфовых песков.

Экспериментальная часть настоящей работы выполнена под руководством М. Г. Манвеляна.

Химический институт
АН Армянский ССР

Поступило 23 XI 1956

Կ. Վ. ԽԱՐՄԱՆԴԱՐՅԱՆԸ

ՏՈՒՖԱՅԻՆ ԱՎԱԶՆԵՐԻ ՖԻԶԻԿՈ-ՔԻՄԻԱԿԱՆ ՀԵՏԱԶՈՏՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ԿԻՐԱՌՄԱՆ ՆՈՐ ՈՒՂԻՆԵՐԻ ՈՐՈՆՈՒՄԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հստակապես պայմանավորված է տրվում, որ առաջին անգամ կատարվել են առաջին ավազների ֆիզիկո-քիմիական հետազոտություններ՝ էլեկտրամեկուսիչ և թթվակայուն շինվածքների արտադրության մեջ նրանց կիրառման հնարավորությունը պարզելու համար: Առումնադրված է վերականգնումն և օքսիդացման միջավայրի ազդեցությունը հրաբխաառաջացած աղակալ բյուրեղացման վրա: Ընդամենը պարզված է, որ առաջին ավազների նմուշները վերականգնման միջավայրում (H_2) աղելի արագ և աղելի լավ են բյուրեղացման ենթարկվում, քան օքսիդացման միջավայրում (O_2 , օդ): Առումնադրված է շիկացած և ոչ շիկացած դոմիտի ազդեցությունը հրաբխաառաջացած աղակալ բյուրեղացման պրոցեսի վրա: Ընդ որում պարզված է, որ շիկացած դոմիտը զգալիորեն մեծացնում է բյուրեղացման ֆազը Ասինջի և Ավանի հանքավայրերի առաջին ավազների թրծման պրոցեսում:

Հաստատվում է, որ առաջին ավազի մամլած նմուշները՝ կալի և աննշան քանակությամբ հիմքի ($NaOH$) հետ մեկտեղ, ամենակի նախնական շտապում չեն պահանջում մինչև թրծման ջերմաստիճանային դոմին մտնելը: Այդ հանգամանքը կարող է պարզեցնել առաջին ավազներից շինվածքներ ստանալու անխնայողիական պրոցեսը: Մամլած նմուշները թրծման ջերմաստիճանային դոմին անցնելուց հետո դառնում են լիարժեք, մեխանիկապես ամուր, ջնարակված շինվածքներ, որոնք ունեն մեծ թթվակայունություն և էլեկտրամեկուսիչ հատկություններ:

ЛИТЕРАТУРА

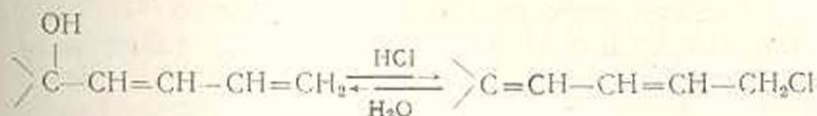
1. Манвелян М. Г., Трчунян А. А., Погосян Р. П. Высокотемпературный и электроизоляционный материал, полученный из туфа путем прессовки и обжига. Авторское свидетельство № 368164, 1949.
2. Манвелян М. Г., Погосян Р. П., Тер-Карапетян С. Отчет по теме: «Изучение туфов Армении с целью получения из них кислотоупорных и электроизоляционных изделий». Химический институт АН Армянской ССР, 1951.
3. Заварицкий А. Н. Игнимбриты Армении. Известия АН СССР, Геологические науки, № 3, 1947.
4. Месроbian А. И. О генезисе четвертичных туфов Армении. Известия АН Армянской ССР, т. IV, № 4, 1951.
5. Гинзберг А. С. Экспериментальная петрография, М., 1951.
6. Безбородов М. А. и Курдянкин Ф. А. Влияние газовой среды на кристаллизацию кварцевого стекла. Ак-у Д. С. Белянкину к семидесятилетию со дня рождения и сорокалетию научной деятельности, 1946. Изд. АН СССР, 1946.
7. Мюлензифен В. и Циммер Э. Кристаллизация технических стекол. Журн. «Керамика и стекло», № 10, 1931.
8. Bowen N. L. and Tuttle O. F. The system $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8\text{—KAlSi}_3\text{O}_8\text{—H}_2\text{O}$. Journ. Geol. 58, № 5, 1950.

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

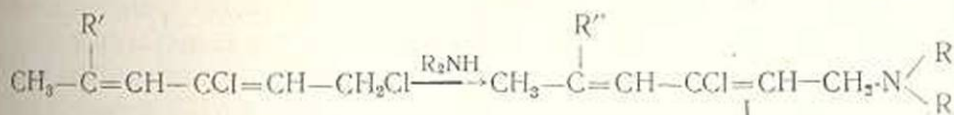
С. А. Вартанян, С. Г. Мацюян, Г. А. Мусаханян

Изомеризация 1-диалкиламино-2,4-диеновых систем

И. Н. Назаровым с сотрудниками [1] ранее было показано, что 1,3-диеновые спирты и хлориды под влиянием щелочных и кислых агентов легко изомеризуются в соответствующие соединения:

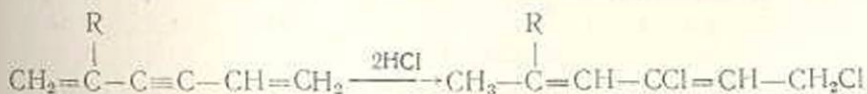


В нашей работе мы исследовали возможность изомеризации 1-диалкиламино-2,4-диеновых систем, когда при двойной связи имеется атом хлора (1-диалкиламино-4-хлор-3,5-гексадиены). С этой целью мы синтезировали целый ряд новых ранее неизвестных 1-диалкиламино-3-хлор-2,4-гексадиенов [1]. Синтез последних осуществили путем взаимодействия вторичных аминов с 1,3-дихлор-2,4-гексадиенами:

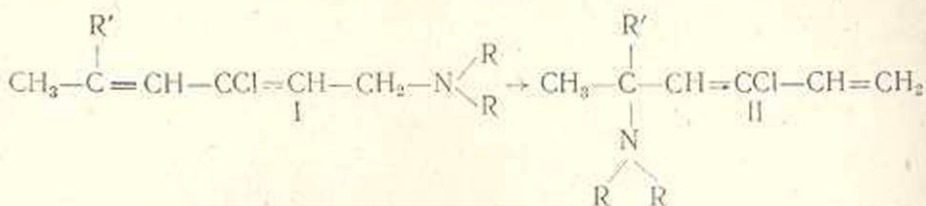


$\text{R}' = \text{H}, \text{CH}_3$; $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{C}_4\text{H}_9$ пентаметилен.

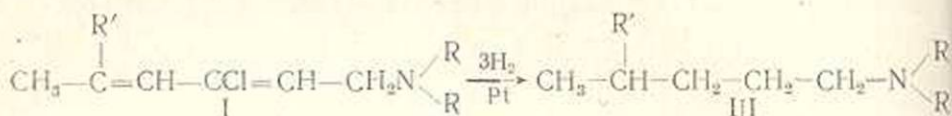
1,3-дихлор-2,4-гексадиены легко получают при действии концентрированной соляной кислоты на углеводород ряда дивинилацетилена [2]. Реакция протекает путем последовательного присоединения к диенинам двух молекул хлоридного водорода в положение—1,4.



При действии диметил-, диэтил-, дибутиламина и пиперидина на 1,3-дихлор-2,4-гексадиен [2] с хорошим выходом получают 1-диалкиламино-3-хлор-3,4-гексадиены [1]. Последние под влиянием 50%-ной серной кислоты или 20%-ной щелочи при нагревании при 30—60° в течение нескольких часов полностью изомеризуются в 2-диалкиламино-3-хлор-3,5-гексадиены (II)



При нагревании хлораминов (I), с помощью платинового катализатора, они поглощают три молекулы водорода и дают соответствующие амины (III)



Изомеризация хлордienesовых аминов по всей вероятности не обратимая, так как при этом получаются только амины изомерного строения, а исходные амины не обнаруживаются.

Экспериментальная часть

Синтез 1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (I, R=CH₃, R'=H)

Смесь 78,4 г 1,3-дихлор-2,4-гексадиена и 120 мл сухого эфира перемешивалась механической мешалкой и пропускался диметиламин (при весе 50 г) и оставлялся на ночь. На следующий день профильтрован хлоргидрат диметиламина. Эфирный раствор высушен сульфатом магния и после отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 53,5 г 1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (I, R=CH₃, R'=H) с т. кип. 76° при 9 мм, n_D²⁰—1,4985; d₄²⁰—0,9773.

MR—найденно 48,40; вычислено—48,82

0,0884 г вещества; 5,8 мл азота (P=676, T=18°)

Найдено % N—8,50

C₈H₁₄NCl вычислено % N—8,77

Пикрат плавился при 98—99° (из спирта).

Изомеризация 1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (I, R=CH₃, R'=H).

а) Смесь 13 г 1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (R=H) (т. кип. 76° при 9 мм, n_D²⁰—1,4985) и 48,3 г 50%-ной серной кислоты перемешивалась механической мешалкой в течение 4 часов при 40°. Реакционная смесь обработана поташом и экстрагирована эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом магния и перегнан. Получено

8 г 2-диметиламино-4-хлор-3,5-гексадиена (II, $R=CH_3$, $R'=H$) с т. кип. 84° при 11 мм, $n_D^{20}=1,5050$; $d_4^{20}=0,9805$.

MR найдено—48,25, вычислено 48,82

0,0935 г вещества: 8 мл азота ($P=676$, $T=20^\circ$)

Найдено % N—8,87

$C_8H_{14}NCl$ вычислено % N—8,77

Пикрат плавился при 105—106° (из спирта).

б) Смесь 20 г 1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (II, $R=CH_3$, $R'=H$) (т. кип. 76° при 9 мм, $n_D^{20}=1,4985$) и 20 г 10%-ного едкого натра перемешивалась механической мешалкой в течение 4 часов при 40°. В дальнейшем обработана, как в предыдущих опытах. Получено 5,8 г 2-диметиламино-4-хлор-3,5-гексадиена (II, $R=CH_3$, $R'=H$) с т. кип. 90—92° при 12 мм, $n_D^{20}=1,5050$.

0,0952 г вещества: 7,6 мл азота ($P=681$, $T=20^\circ$)

Найдено % N—8,23

$C_8H_{14}NCl$ вычислено % N—8,77

Пикрат плавился при 107—108° (из спирта). Смешанный пикрат с предыдущим образцом депрессии не дал.

Синтез 1-пиридил-3-хлор-2,4-гексадиена (I, R —пентаметилен, $R'=H$)

К 5,5 г эфирного раствора пиридина добавлено 50 г 1,3-дихлор-2,4-гексадиена ($R=H$).

Реакционная смесь перемешивалась. Реакция экзотермическая. Реакционная смесь оставлена на ночь. Затем обработана, как в предыдущих опытах. Получено 50 г 1-пиридил-3-хлор-2,4-гексадиена (I, R —пентаметилен, $R'=H$) с т. кип. 131—132° при 12 мм, $n_D^{20}=1,5231$, $d_4^{20}=0,9004$.

MR найдено 58,08; вычислено 58,62

0,1035 г вещества: 0,0758 г AgCl

0,1060 г вещества: 0,0782 г AgCl

Найдено % Cl 18,12 и 18,16

$C_{11}H_{14}NCl$ вычислено % Cl 17,79

Пикрат плавился при 153—154° (из спирта).

Синтез 1-дибутиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (I, $R=C_4H_9$, $R'=H$)

К смеси 28 г дибутиламина и 70 мл эфира постепенно добавлено 28 г 1,3-дихлор-2,4-гексадиена. Реакционная смесь перемешивалась. Реакция экзотермическая. Реакционная смесь оставлена на ночь. В дальнейшем обработана, как в предыдущих опытах. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 18 г 1-дибутиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (I, $R=C_4H_9$, $R'=H$) с т. кип. 108—110° при 2 мм, $n_D^{20}=1,4881$.

0,1104 г вещества: 0,06462 AgCl

Найдено % NCl—14,42

$C_{14}H_{27}NCl$ вычислено % NCl—14,51

Оксалат плавился при 133,5—134,5° (из спирта).

Синтез 5-метил-1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена

(I, $R=CH_3$, $R'=CH_3$)

Смесь 20 г 5-метил-1,3-дихлор-2,4-гексадиена и 200 мл сухого эфира перемешивалась механической мешалкой и пропускался диметиламин в течение 6 часов (привес 8,6 г) и оставлялась на ночь. На следующий день после соответствующей обработки и отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 18,1 г 5-метил-1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена с т. кип. 74—75° при 5 мм, n_D^{20} —1,4880, d_4^{20} —0,9509:

MR найдено 52,07, вычислено 51,64

0,0863 г вещества: 6,6 мл азота ($P=676$, $T=21^\circ$).

Найдено % N—7,90

$C_9H_{16}NCl$ вычислено % N—8,06

Пикрат плавился при 93—94° (из спирта).

Изомеризация 5-метил-1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена

(I, $R=CH_3$, $R'=CH_3$)

а) Смесь 5,2 г 5-метил-1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (т. кип. 74—75° при 5 мм, n_D^{20} —1,4880) и 5,2 г 10%-ного едкого натрия энергично перемешивалась механической мешалкой в течение 4-х часов при 40°. В дальнейшем обработан, как в соответствующих опытах. После отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 3,2 г 2-метил-2-диметиламино-4-хлор-3,5-гексадиена (II, $R=CH_3$, $R'=CH_3$) с т. кип. 71° при 3 мм, n_D^{20} —1,4870, d_4^{20} —0,9526:

MR найдено 52,66; вычислено 51,64

0,0933 г вещества: 6,7 мл азота ($P=678$, $T=20^\circ$)

Найдено % N—7,46

$C_9H_{16}NCl$ вычислено % N—8,06

Пикрат плавился при 137—138° (из спирта).

в) Смесь 13 г 1-диметиламино-3-хлор-5-метил-2,4-гексадиена (I, $R=CH_3$, $R'=CH_3$) (т. кип. 74—75° при 5 мм, n_D^{20} —1,4880) и 25,6 г 50%-ной серной кислоты перемешивалась механической мешалкой в течение 5 часов при 70—80°, смесь обработана, как в предыдущих опытах. Получено 6,7 г 2-метил-2-диметиламино-4-хлор-3,5-гексадиена (II, $R=CH_3$, $R'=CH_3$) с т. кип. 77—78° при 4 мм, n_D^{20} —1,4868.

Пикрат плавился при 137—138° (из спирта). Смешанная проба с предыдущим образцом депрессии не дала.

Гидрирование 5-метил-1-диметиламино-3-хлор-2,4-гексадиена
(I, $R=CH_3$, $R'=CH_3$)

10 г хлорамина (т. кип. $74-75^\circ$ при 5 мм, $n_D^{20}=1,4880$) в растворе 10 мл сухого спирта гидрировалось в присутствии P_1 — катализатора. Поглощено 5,5 л водорода. Следует по теории для гидрирования двух двойных связей и расщепления одного атома хлора три молекулы водорода 3,21. После отгонки спирта смесь обработана погашем и экстрагирована эфиром. Эфирный раствор высушен сульфатом магния и перегнан. Получено 4,2 г 2-метил-2-диметиламиногексана (3) с аминным запахом. Т. кип. 54° при 7 мм, $n_D^{20}=1,4282$, $d_4^{20}=0,773$.

MR найдено 47,59, вычислено 47,60

0,0872 г вещества, 8,1 мл азота ($P=679$, $T=19^\circ$)

Найдено % N — 9,70

$C_8H_{20}NCl$ вычислено % N — 9,77

Пикрат плавился при $84-85^\circ$ (из спирта), что соответствует литературным данным.

Синтез 5-метил-1-диэтиламино-3-хлор-2,4-гексадиена
(I, $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$)

Смесь 59 г 5-метил-1,3-дихлор-2,4-гексадиена и 100 мл сухого эфира перемешивалась механической мешалкой и пропускался диэтиламин (привес 50 г). После соответствующей обработки и отгонки эфира остаток перегнан в вакууме. Получено 27,7 г 5-метил-1-диэтиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (II, $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$) с т. кип. $90-64^\circ$ при 4 мм, $n_D^{20}=1,4880$, $d_4^{20}=0,9410$.

MR найдено 61,70, вычислено 60,87

0,0774 г вещества, 4,8 мл азота ($P=681$, $T=20^\circ$)

Найдено % N — 6,52

$C_{11}H_{20}NCl$ вычислено % N — 6,94

Пикрат плавился при $66-67^\circ$ (из спирта). Хлоргидрат плавился при $84-86^\circ$.

0,0844 г вещества, 4,6 мл азота ($P=679$, $T=20^\circ$)

Найдено % N — 5,69

$C_{11}H_{21}NCl$ вычислено % N — 5,9.

Изомеризация 5-метил-1-диэтиламино-3-хлор-2,4-гексадиена
(I, $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$)

а) Смесь 4,2 г 5-метил-1-диэтиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (т. кип. $90-94^\circ$ при 4 мм, $n_D^{20}=1,4880$) и 4,2 г 20%-ного едкого натрия перемешивалась механической мешалкой в течение 9 часов при $50-60^\circ$. Обработана, как в предыдущих опытах. Получено 2,4 г 2-диэтиламино-4-хлор-3,5-гексадиена (II, $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$) с т. кип. 82° при 2 мм, $n_D^{20}=1,4879$, $d_4^{20}=0,9506$.

MR найдено 61,99, вычислено 60,87.

0,0979 г вещества, 6,4 мл азота ($P=678$, $T=19^{\circ}$)

Найдено $\%N=6,82$

$C_{11}H_{20}NCl$ вычислено $\%N=6,94$

Пикрат плавился при $119-120^{\circ}$ (из спирта).

б) 10 г 5-метил-1-диэтиламино-3-хлор-2,4-гексадиена (I, $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$) (т. кип. $90-94^{\circ}$ при 4 мм, $n_D^{20}=1,4880$) и 15 г 50%-ной серной кислоты перемешивались механической мешалкой в течение 4-х часов при $30-33^{\circ}$. После соответствующей обработки получено 6 г 2-диэтиламино-2-метил-4-хлор-2,4-гексадиена (II, $R=C_2H_5$, $R'=CH_3$) с т. кип. $86-88^{\circ}$ при 3 мм, $n_D^{20}=1,4878$.

0,0565 г вещества, 3,8 мл азота ($P=680$, $T=19,5^{\circ}$)

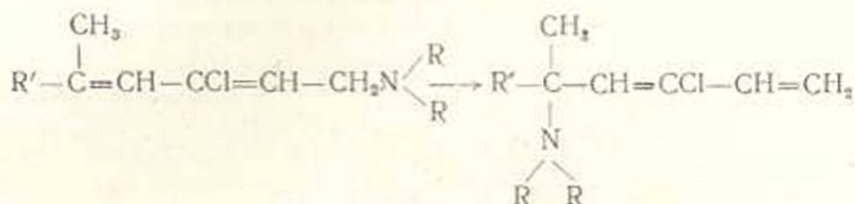
Найдено $\%N=7,02$

$C_{11}H_{20}NCl$ вычислено $\%N=6,94$

Пикрат плавился при $119-120^{\circ}$ (из спирта).

Выводы

Синтезированы 1-диалкиламино-3-хлор-2,4-гексадиены и осуществлена их изомеризация в 2-диалкиламино-4-хлор-3,5-гексадиены по схеме:



$R=H$, CH_3

$R'=CH_3$, C_2H_5 , C_4H_9 , пентаметилен.

Химический институт
АН Армянской ССР

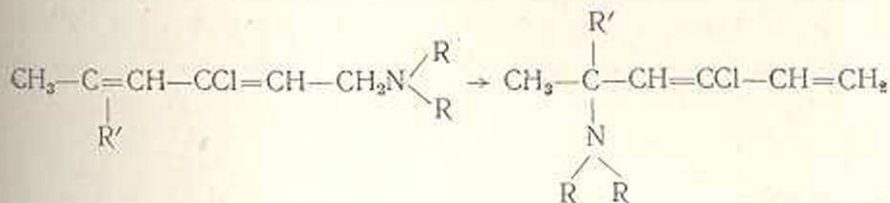
Поступило 20 III 1956

Ս. Հ. Վարդանյան, Ս. Գ. Մաջույան, Գ. Ա. Մուսախանյան

1-ԴԻԱԼԿԻԼԱՄԻՆՈ-2,4-ԴԻԵՆԱՅԻՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐԻ ԻՋՈՍԵՐԻԶԱՑԻԱՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում ցույց է տրված, որ 1-դիալկիլամինո-3-քլոր-2,4-հեքսադիենները, 1,3-դիենային սպիրտների ու քլորիդների նման, թթուների և հիմքերի ազդեցությամբ իզոմերիզացիայի են ենթարկվում, առաջացնելով 2-դիալկիլամինո-4-քլոր-3,5-հեքսադիեններ:



Առաջին անգամ սինթեզված են 1-դիմեթիլամինային, և 1-պրոպիլիլ, 1-դիբուտիլիլամին-3-քլոր-2,4-հեքսադեններ: 1-դիմեթիլամինային, 1-դիբուտիլամին-5-մեթիլ-3-քլոր-2,4-հեքսադեններ:

ЛИТЕРАТУРА

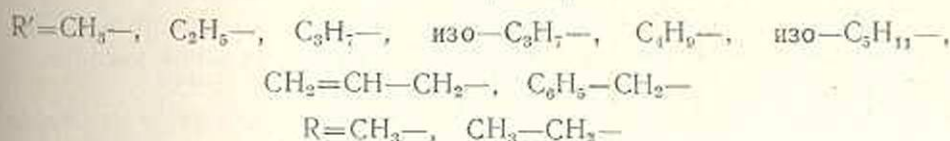
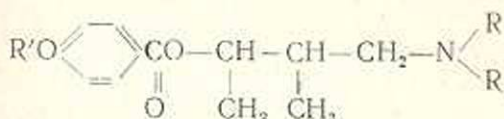
1. Назаров И. Н. и Фишер Л. Б. Изв. АН СССР, ОХН 631 (1945), 311 (1948).
2. Coffman, Nieuwland and Carothers. I. Am. chem Soc. 55, 2048 (1933).
3. Назаров И. Н., Ямбихов Я. М. и Куварзина М. В. Изв. АН СССР, ОХН 135 (1942).
4. Clarce. Soc. 103, 1898 (1913).

ФАРМАЦЕВТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

А. Л. Миджоян, Л. В. Гюльбудагян

Некоторые α , β -диметил- γ -диалкиламинопровиловые
 эфиры п-алкоксибензойных кислот

С целью синтеза новых анестетических препаратов и расширения наших исследований [1] по группе аминосэфиров п-алкоксибензойных кислот, было осуществлено получение соединений со следующей общей формулой:



В выборе 3-метил-4-диалкиламино бутанола-2 мы основывались на ранее опубликованных работах, которыми было установлено, что указанный аминоспирт с кислотами-бензойной [2], п-аминобензойной [3], 2-алкоксихинолин-4-карбоновой [4] и 4-аминонафталин-карбоновой [5] образует аминосэфиры, анестетическая активность которых оказывается гораздо выше, чем аминосэфиров тех же кислот и других аминоспиртов, например, 3-(2-метилпиперидил)-, 1-метил-3(4-метилпиперидил)-, 1,2-диметил-3(4-метилпиперидил)пропанолов и т. д.

Общезвестно также, что α , β -диметил- γ -диметиламинопровиловый эфир п-аминобензойной кислоты вошел в хирургическую практику в качестве хорошего местного анестетика под названием тутоканна [6]. Последний при меньшей токсичности превосходит новокаин в 9 раз.

Преимущественное влияние указанной алканольной цепи, а также возможность синтеза анестетических препаратов, не являющихся антагонистами сульфаниламидов, явились причиной получения описываемых в данном сообщении соединений.

α , β -диметил- γ -диалкиламинопровиловые эфиры п-алкоксибензойных кислот получались взаимодействием хлорагидридов п-алкоксибензойных кислот и 3-метил-4-диалкиаминобутанолов-2.

Необходимые аминоспирты готовились восстановлением соответствующих аминокетонов, которые в свою очередь были получены

по реакции Манниха из метилэтилкетона, параформальдегида и хлоргидратов соответствующих диалкиламинов.

Алкоксибензойные кислоты получались из этилового эфира п-оксибензойной кислоты действием галоалкилов в присутствии этилата натрия, с последующим омылением до свободных кислот. Аминоэфиры представляли собой густые маслообразные жидкости, растворяющиеся в эфире, бензоле, спирте и нерастворяющиеся в воде.

Действием спиртового раствора пикриновой кислоты на эфирный раствор аминоэфира получались кристаллические пикраты.

Для подтверждения структуры синтезированных аминоэфиров, последние подвергались гидролизу щелочью. При этом во всех случаях образовывались соответствующий аминоспирт и п-алкоксибензойные кислоты.

Результаты анализов полученных соединений, а также физико-химические константы их приведены в табл. 1.

Предварительные фармакологические испытания свидетельствуют о том, что синтезированные хлористоводородные соли аминоэфиров имеют выраженные анестетические свойства.

В дальнейшем гомологический ряд этой группы аминоэфиров был дополнен, и результаты исследований опубликованы [7].

В экспериментальной части приводится описание синтеза α , β -диметил- γ -диэтиламинопропилового эфира п-этоксibenзойной кислоты.

Остальные эфиры получены аналогично.

Экспериментальная часть

3-метил-4-диэтиламинобутанол-2

В поллитровую круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником, помещалось 66 г (0,6 моля) хлоргидрата диэтиламина, 90 г (1,25 моля) метилэтилкетона, 30 г параформальдегида и 20 мл этилового спирта.

Реакционная смесь кипятилась на водной бане до получения гомогенного раствора, затем охлаждалась, и к ней при охлаждении приливался эфир и насыщенный раствор едкого натра. Эфирный слой отделялся, а воднощелочной экстрагировался эфиром. Эфирные вытяжки, соединенные вместе, высушивались обезвоженным сульфатом натрия.

После отгонки эфира и невошедших в реакцию исходных продуктов (диэтиламин и спирт) остаток перегонялся в вакууме при 35 мм остаточного давления. Собрана фракция, кипящая при 85–86° в количестве 63,8 г, что соответствует 66,5% выходу 3-метил-4-диэтиламинобутанона-2.

3-метил-4-диэтиламино-бутанол-2

63,8 г (0,4 моля) 3-метил-4-диэтиламинобутанона-2 в 400 мл 50% уксусной кислоты помещалось в герметически закрываемый цилиндр. К содержимому постепенно, при встряхивании, добавлялось 2 кг 2%

амальгамы натрия. После каждого прибавления цилиндр закрывался до тех пор, пока уже не наблюдалось выделения пузырьков водорода; когда вся амальгама была прибавлена, ртуть отделялась, и к реакционной смеси при охлаждении прибавлялся 40% раствор едкого калия, а затем твердый КОН до расслаивания. Продукт реакции экстрагировался эфиром. Соединенные эфирные экстракты высушивались обезвоженным сульфатом натрия. Эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме при 35 мм остаточного давления.

Собрано 53,62 г фракции, перегоняющейся при 100—102°/35 мм. Это соответствует 83,7% теоретического выхода 3-метил-4-диэтиламинобутанола-2.

3-метил-4-диметиламинобутанол-2

В условиях предыдущего опыта бралось 26,0 г (0,3 моля) хлоргидрата диметиламина, 45,0 г (0,62 моля) метилэтилкетона, 15,0 г параформальдегида и 10 мл метилового спирта. Обработка продуктов реакции проводилась аналогично приведенной прописи по получению 3-метил-4-диэтиламинобутанола-2.

Собрано 44,3 г вещества, кипящего при 72—73°/35 мм, что составляет 69,5% теоретического выхода кетона.

3-метил-4-диметиламинобутанол-2

26,0 г (0,2 моля) 3-метил-4-диметиламинобутанола-2 помещалось в цилиндр для восстановления, содержащий 250 мл 50% уксусной кислоты. Затем, способом, описанным выше, постепенно добавлялось 1,0 кг 2% амальгамы натрия.

Полученное вещество отделялось и перегонялось.

Получено 20,6 г 3-метил-4-диметиламинобутанола-2, кипящего при 85—86°/32 мм, что соответствует 78% выхода от теорик.

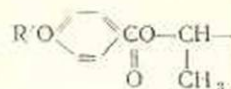
α , β -диметил- γ -диэтиламинопропиловый эфир п-этоксibenзойной кислоты

Исходные п-алкоксибензойные кислоты получались действием на этиловый эфир п-оксибензойной кислоты галондалкилами в присутствии этилата натрия [8].

Для получения хлорангидридов п-алкоксибензойных кислот, последние вводились в реакцию с хлористым тионилем. Для примера приводится получение хлорангидрида п-этоксibenзойной кислоты.

Хлорангидрид п-этоксibenзойной кислоты

В 200 мл круглодонную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой, помещалось 12,45 г (0,075 моля) п-этоксibenзойной кислоты. К ней при охлаждении добавлялось 10,7 г хлористого тионила, растворенного в 50 мл абсолютного бензола. Реакционная смесь оставлялась на ночь, а затем кипятилась на водяной бане в течение 4—6 часов. Избыток хлористого тионила уда-

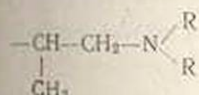


R	R'	Выход в %	Температура кипения °C	Давление в мм	M	d_4^{20}	n_D^{20}
CH ₃ —	CH ₃ —	89,7	173	5	265,4	1,0345	1,5112
CH ₃ —CH ₂ —	CH ₃ —	88,3	177	2	279,4	1,0295	1,5208
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —	79,0	195	3	293,4	1,0005	1,5034
CH ₃ —CH— CH ₃	CH ₃ —	77,3	182	5	293,4	1,0090	1,5138
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —	71,2	188	4	307,4	1,0000	1,5132
CH ₃ —CH—CH ₂ —CH ₂ — CH ₃	CH ₃ —	84,2	202	5	321,4	0,9983	1,5102
CH ₂ =CH—CH ₂ —	CH ₃ —	82,4	201	5	291,4	1,0230	1,5170
 —CH ₂ —	CH ₃ —	75,6	235	2	341,4	1,0502	1,5235
CH ₃ —	CH ₃ —CH ₂ —	89,3	169	2	293,4	1,0060	1,5116
CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —	87,0	218	13	307,4	1,0000	1,5036
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —	83,0	219	8	321,4	0,0147	1,5162
CH ₃ —CH— CH ₃	CH ₃ —CH ₂ —	76,0	190	2	321,4	1,0150	1,5160
CH ₃ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —	69,4	225	7	335,5	1,0045	1,5108
CH ₃ —CH—CH ₂ —CH ₂ — CH ₃	CH ₃ —CH ₂ —	87,6	205	3	349,5	0,9798	1,4988
CH ₂ =CH—CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —	81,7	208	5	319,4	1,0080	1,5070
 —CH ₂ —	CH ₃ —CH ₂ —	78,3	245	2	369,5	1,0490	1,5392

лся с бензолом. С этой целью абс. бензол два раза приливался и при перегонке увлекал с собой хлористый тионил. После отгонки бензола остаток подвергался вакуум-перегонке. Получено 13 г хлорангидрида. Т. кип. $135^{\circ}/4$ мм. Выход составляет 96% от теории.

Полученный хлорангидрид в 30 мл абс. бензола помещался в двухтубусную колбу, снабженную обратным холодильником с хлоркальциевой трубкой и капельной воронкой. При охлаждении и встряхивании к содержимому добавлялось 12 г 2-метил-4-диэтиламинобутанола-2, растворенного в 30 мл абсолютного бензола. Реакционная смесь оставлялась несколько часов при обыкновенной температу-

Таблица 1



MRD		Эмпирическая формула	Анализ в %						Температура плавл. пикратов °C
вычислено	найденно		C		H		N		
			вычислено	найденно	вычислено	найденно	вычислено	найденно	
75,34	76,76	$C_{16}H_{23}O_3N$	67,92	67,41	8,67	8,97	5,28	5,46	121
80,78	81,69	$C_{16}H_{23}O_3N$	68,81	68,53	8,95	8,92	5,37	5,49	127
84,62	86,68	$C_{17}H_{27}O_3N$	69,67	69,98	9,21	9,49	4,77	4,51	118
84,71	86,52	$C_{17}H_{27}O_3N$	69,67	69,67	9,21	9,37	4,77	5,08	102
89,25	91,36	$C_{18}H_{29}O_3N$	70,31	70,11	9,44	9,70	4,55	4,62	138
93,90	95,32	$C_{19}H_{31}O_3N$	70,98	70,85	9,65	9,83	—	—	132
84,13	86,04	$C_{17}H_{25}O_3N$	70,05	69,96	8,59	8,35	4,81	4,93	118
99,49	99,03	$C_{21}H_{27}O_3N$	73,85	73,63	7,91	8,17	4,15	4,63	139
84,71	86,51	$C_{17}H_{27}O_3N$	69,67	69,44	9,21	9,81	4,77	4,57	138
89,26	90,93	$C_{18}H_{29}O_3N$	70,31	70,55	9,44	9,60	4,55	4,72	136
93,90	94,67	$C_{19}H_{31}O_3N$	71,09	71,59	9,65	9,62	4,35	4,69	104
93,89	94,58	$C_{19}H_{31}O_3N$	71,02	70,83	9,65	9,33	4,36	4,44	107
98,54	98,90	$C_{20}H_{33}O_3N$	71,64	71,38	9,85	9,93	—	—	97
103,17	104,60	$C_{21}H_{35}O_3N$	72,16	72,03	10,02	10,38	—	—	96
93,41	94,23	$C_{19}H_{29}O_3N$	71,43	71,25	9,09	9,08	4,39	4,65	105
109,76	110,29	$C_{22}H_{37}O_3N$	74,79	74,84	8,40	8,68	3,80	4,13	125

ре, а затем нагревалась на водяной бане. По охлаждении к ней добавлялся 16% раствор соляной кислоты до кислой реакции на Конго.

Бензольный слой отделялся, а водно-кислый промывался эфиром. Затем добавлялась свежая порция эфира и насыщенный раствор карбоната натрия до щелочной реакции. Соединенные эфирные экстракты высушивались обезвоженным сульфатом натрия. Эфир отгонялся, а остаток перегонялся в вакууме. Получено 15,89 г светло-желтого продукта, кипящего при 218°/13 мм. Выход составляет 88,0% от теории.

n_D^{20} 1,5036; d_4^{20} 1,00

MRD Найдено 90,931

$C_{18}H_{29}NO_3$ вычислено 89,260

0,1034 г вещ., 0,2662 CO_2 0,0990 г H_2O

0,1281 г вещ., 6,2 мл N_2 (681 мм 25°)

Найдено %: C 70,24; % H 9,6; % N 1,72

Вычислено %: C 70,31; % H 9,44; % N 1,57.

Выводы

1. Взаимодействием хлорангидридов п-алкоксибензойных кислот с 3-метил-4-диалкиламинобутанолами-2 получено и охарактеризовано 16 новых аминоэфиров п-алкоксибензойных кислот.

2. Для всех аминоэфиров получены кристаллические пикраты.

3. Предварительные фармакологические испытания показали, что водные растворы хлористоводородных солей аминоэфиров обладают выраженными анестетическими свойствами.

Институт тонкой органической химии

АН Армянской ССР

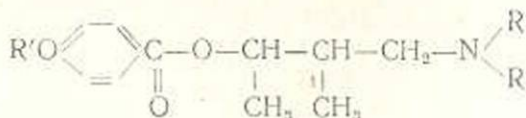
Поступило 14 III 1956

Ա. Լ. ՄԵՋՈՅԱՆ, Լ. Վ. ԳՅՈՒԼԲՈՒԴԱԳՅԱՆ

Р-АЛКОКСИБЕНЗОИЛ-ДИАЛКИЛАМИНОБУТАНОЛАМИ-2-ПІКРАТЫ ԴԻԱԿԻԼԱՄԻՆՈՂՐՈՊԱՆՈԼԱՅԻՆ ԷՍԹԵՐՆԵՐ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Ր-ալկօքսիբենզոական թթուների ամինաէսթերների քննարկումում մեր կողմից ստացվող հետազոտություններն ընդլայնելու նպատակով սինթեզված են նոր միացություններ, որոնք համապատասխանում են հետևյալ ֆորմուլային՝



Այս հետազոտության մեջ օգտագործված 3-մեթիլ-4-գիալիլիլամինոբութանոլ-2-ի քննարկումները հիմնված է հրատարակված մի շարք աշխատությունների ուսումնասիրության վրա, որը ցույց է տվել, որ այդ ամինապիրաի էսթերները բնագրական թթվի, ք-ամինոբենզոական թթվի, 2-ալկօքսիբենզոիլ-4-կարբոնաթթուների և 4-ամինոնալիլամին-2-կարբոնաթթվի հետ շատ ավելի ակտիվ են, քան այդ նույն թթուների էսթերները այլ կառուցվածք ունեցող ամինապիրանների հետ։ Հայտնի է նաև, որ մեր քննարկած ամինապիրաի ք-ամինոբենզոաթթվական էսթերը թույլակային անվան առի կիրառություն է գտել խիրուրգիական պրակտիկայում։

Այս ուսումնասիրություններում նպատակ է դրվում ստանալ ոչ միայն բարձր անեսթետիկ հատկություններով միացություններ, այլև այն-

պիւնները, որոնք անտադանիտներ չեն լինի սուլֆամիդային պրեպարատների նկատմամբ:

Նշված էսթերները մենք ստացել ենք β -ալիօքսիբենզոական թթուների քլորանհիդրիդները 3-մեթիլ-4-դիալկիլ-ամինոթութանոլ-2-ի հետ փոխազդեցության մեջ դնելով:

Այս հետազոտության համար անհրաժեշտ ամինոպիրտներն ստացված են համապատասխան կետոնները վերականգնելով, որոնք իրենց հերթին օքսիթեզված են Մաննիխի սեակցիայի միջոցով մեթիլ էթիլ կետոնը փոխազդեցության մեջ դնելով β -ֆորմալդեհիդի և համապատասխան դիալկիլամինների քլորանհիդրատների հետ:

Ստացված ամինոէսթերները ջրում անլուծելի, թանձր յուղանման հեղուկներ են, որոնք լավ լուծվում են սպիրտում, էթերում, բենզոլում:

Միացությունների էլեմենտալ անալիզի, ինչպես և ֆիզիկո-քիմիական հատկությունները բնորոշող մի քանի տվյալներ բերված են աղյուսակում:

Ֆարմակոլոգիական նախնական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ նկարագրվող շարքի ամինոէսթերների քլորաջրածնական աղերն ունեն անեսթետիկ հատկություններ:

ԵԶՐԱԿԱՅՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐ

1. β -ալիօքսիբենզոական թթուների քլորանհիդրիդների և 3-մեթիլ-4-դիալկիլամինոթութանոլ-2-ի փոխազդեցության ռեակցիայից ստացված են 16 նոր ամինոէսթերներ:

2. Ստացված են բոլոր ամինոէսթերների պիրտները:

3. Ֆարմակոլոգիական նախնական ուսումնասիրությունները ցույց են տվել, որ այս շարքի ամինոէսթերների քլորաջրածնական աղերն ունեն անեսթետիկ հատկություններ:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Мнджоян А. Л. и Бабиян Н. А. Известия АН Армянской ССР (серия ФМЕТ наук), т. VII, № 6, 65 (1954).
2. Mc. Elvain S. M. *et al.* J. Am. Chem. Soc. 68, 2594 (1946).
3. Schuleman W. U. S. 1, 474, 567, Klin. Wochschr. 3, 675, (1924). (C. A. 19, 1755 (1925)).
4. Лурье С. И. ЖОХ, 9, 287 (1939).
5. Сергиевская С. И., Несвадьба В. А. ЖОХ, 8, 924, 934 (1939).
6. Полонский Г. М. Бюл. НИХФИ, 3, 82 (1931).
7. Мнджоян А. Л., Африкян В. Г., Григорян М. Т. ДАН Армянской ССР, т. XVIII, № 3, 75 (1954).
8. Pierce I. S., Salisbury S. M., Fredericksen S. M. J. Am. Chem. Soc. 64, 1691 (1942).

А. Г. Бабаев

Парагенные ряды и генерации аутигенных минералов и их значение в познании условий образования осадочных пород

Постановка вопроса

Любое геологическое исследование в областях широкого распространения осадочных формаций в конечном счете должно раскрыть основные закономерности условий их образования. Без знания условий образования данной осадочной формации невозможно восстановить историю геологического развития области исследования, нельзя установить пути локализации связанных с этой формацией полезных ископаемых осадочного генезиса и, тем более, выяснить закономерности их пространственного размещения.

Очевидно, что для успешного разрешения этих вопросов важно выяснить значение не только ряда региональных геологических факторов, но в той же степени важно знать и главнейшие детали вещественного состава исследуемой формации. И хотя это положение отнюдь не является новым, тем не менее, приходится признать, что все еще далеко не всегда в работах литологов имеет место необходимая увязка данных по вещественному составу с теми палеогеографическими, структурно-тектоническими, климатическими и историко-геологическими условиями, которые контролировали формирование данной осадочной формации.

Суждения об условиях формирования осадочных пород обычно базируются на материалах исследования вещественного состава и структуры, на палеонтологических, фациальных и палеогеографических данных. Наличие в осадочных породах остатков древних животных организмов в подавляющем большинстве случаев обеспечивает бесспорное решение вопроса о генезисе этой толщи. Однако отсутствие в той или иной осадочной породе фауны совсем еще не означает, что эта порода имеет определенно континентальный генезис. Между тем, «немые», в смысле наличия фауны, осадочные толщи весьма распространены и как раз при расшифровке их генезиса очень часто возникают споры, а нередко допускаются и ошибки.

Немало исследователей полагает, что если та или иная осадочная порода лишена фауны, то тем самым автоматически возникает сомнение в возможности формирования этой породы в условиях мор-

ского водоема. С такой постановкой вопроса нельзя согласиться. Не следует упускать из вида, что условия сохранения раковин известкового состава (а подавляющее большинство обитателей морских водоемов строят себе раковины как раз известкового состава) в значительной мере зависят от физико-химических условий среды осадконакопления и от всех последующих химических превращений, испытанных данной осадочной породой (диагенез, гипергенез).

При известной насыщенности морских вод карбонатными солями сама садка карбонатов едва ли не в главной степени контролируется парциальным давлением CO_2 . Химическая садка CaCO_3 и $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ форсируется при удалении из раствора избытка CO_2 растительным и животным миром (Страхов—1951 и др., Теодорович—1950). Напротив, возрастание парциального давления CO_2 приводит к растворению уже выпавших в осадок карбонатных солей, т. е. к обеднению осадка этими соединениями. Поэтому, если осадок, содержащий раковины известкового состава, окажется в условиях такой среды, для которой показательно господствующее значение в газовой атмосфере CO_2 , то повышение парциального давления углекислоты приведет к растворению этих раковин и к переводу CaCO_3 из твердой фазы в жидкую, следовательно, произойдет диссоциация CaCO_3 на CaO и CO_2 .

Таким образом, если данная порода не включает в себе раковин морских организмов, то это совсем еще не означает, что она обязательно представляет собою континентальное образование. Другое дело, что доказать ее морской генезис гораздо сложнее, чем в случае, когда мы имеем дело с породой, заключающей в себе раковины морской фауны. Но тем более важно углубленное исследование вещественного состава таких пород, поскольку вся история ее формирования, также как и вся история испытанных этой породой гипергенных преобразований исходных компонентов заключена в самом веществе этой горной породы.

Исследователи осадочных толщ как в Советском Союзе, так и за рубежом уже давно обратили внимание на важность изучения минеральных новообразований (аутигенных минералов). Эта ветвь литологии в последние годы пополнилась крупными исследованиями, обосновавшими возможность раскрытия главнейших особенностей среды осадконакопления путем использования данных по детальному изучению аутигенных минералов осадочных толщ. К сожалению, эта несомненно правильная установка все еще не получила широкого распространения в трудах исследователей осадочных толщ.

Достаточно ознакомиться с опубликованными в последние годы монографиями по вопросам литологии, чтобы убедиться, что подавляющее большинство из них сосредоточивают свое внимание либо на терригенной части породы и ее структуре, либо на аутигенной части, но в последнем случае исследователи оперируют данными не минералогического, а химического аспекта.

Обе эти стороны исследования, вместе с тем, не в состоянии выяснить как специфические геохимические особенности среды осадконакопления, так, в особенности, всю историю последующих химических превращений исходного вещества, поскольку химизм пород обычно изучается в валовых выражениях, а минералогическому исследованию подвергается навеска породы, испытавшая предварительно кислотную обработку, вследствие чего значительная часть аутигенных минералов данной породы переводится в раствор.

В некоторой мере этот недостаток может быть устранен путем соответствующего пересчета данных химического анализа на минералогический состав и параллельным исследованием шлифов, но в полной мере он может быть преодолен лишь при углубленном микроскопическом изучении объекта при условии сохранения всех его аутигенных компонентов. Только в этом случае может быть обеспечено познание не только всего разнообразия аутигенных компонентов, но также и их структурных и текстурных соотношений, что особенно важно для выяснения последовательности их образования.

Не следует упускать из вида, что подобно тому, как при постмагматических процессах в результате их пульсирующего проявления возникает несколько генераций одного и того же минерала или же несколько ассоциаций различных минералов, так и в осадочных породах, поскольку их история весьма продолжительна и сложна, может возникнуть и фактически возникает либо несколько генераций одного и того же аутигенного минерала, либо несколько их ассоциаций.

Следует подчеркнуть, что исследованиями последних лет значительно расширен список аутигенных минералов осадочных пород. Так, например, аутигенные турмалины зафиксированы в Бредфордском песчанике (Р. Krylin—1946), в третичных нефтеносных отложениях Тринидада (Stow—1932), в брекчии соляных куполов Украины (Питковская—1946), в меловых отложениях юго-восточной части Средней Азии (Бабаев—1954) и, по-видимому, в ряде других районов.

Н. В. Ренгартен (1955) описаны новообразования титановых минералов в континентальных угленосных отложениях, а Л. В. Пустоваловым (1937)—новообразования хромовых и фтористых минералов (волконскит, ратовкит) соответственно в пермских и каменноугольных отложениях Поволжья. Автором в пестроцветных меловых отложениях Кызыл-Кумов встречены аутигенные новообразования рутила (фиг. 1). Имеются определенные указания об аутигенном генезисе некоторых проявлений флюорита (Саркисян—1949, Ф. П. Флоренский—1941 и др.) Совсем недавно А. Г. Коссовской и В. Д. Шутовым описаны аутигенные проявления энидота и цоизита в мезозойских и верхнепалеозойских отложениях Верхоянья, а Baskin рассмотрел пути формирования аутигенного полевого шпата.

Этот далеко не полный перечень свидетельствует о большом многообразии состава и форм проявления аутигенных минералов в осадочных породах.

К сожалению, этому до сих пор уделялось незаслуженно мало внимания. Между тем, важность разграничения тех аутигенных минералов, которые возникли в период формирования осадка от всех остальных аутигенных минералов, образованных в последующие этапы истории этой породы, очевидна.

При исследовании аутигенных минералов все еще мало уделяется внимания тому положению, что они являются результатом длитель-

ных и сложных физико-химических и биохимических превращений исходного вещества. Эти превращения начинаются с момента накопления осадка и продолжаются в течение всей истории существования данной осадочной горной породы. При этом достаточно часто порода, формировавшаяся в одних термодинамических и геохимических условиях, в последующем оказывается в существенно иных. Это не может не вызвать и фактически вызывает или существенную перестройку уже имеющихся в породе аутигенных минералов, или же добавления к числу уже существовавших каких-то новых аутигенных минералов, свойственных новым термодинамическим и геохимическим условиям бытия осадка или горной породы.

Следовательно, и в осадочных горных породах могут существовать две и более генерации аутигенных минералов. При этом, в одних случаях более поздняя генерация возникает за счет частичного или полного преобразования первичной (сингенетичной) ге-

нерации аутигенных минералов, а в других вне всякой зависимости от них.

Аутигенные минералы в осадочных породах представлены либо в индивидах того или иного строения, либо в виде цементирующей массы. Цементация, приводящая к уплотнению осадка, является следствием обогащения осадка аутигенными минеральными образованиями, заимствованными либо грунтовыми растворами из обломочных частиц самого осадка, либо привнесенными в данный участок зоны седиментации извне (с суши). В обоих этих случаях фиксации в осадок аутигенных минералов предшествует химическая перегруппировка исходных компонентов. Waldschmidt (1941), изучивший цементирующие минералы, выделил нижеследующие типы цемента:

- 1) одноминеральный цемент-кварц,
- 2) двухминеральный цемент-кварц, кальцит,



Фиг. 1.

- 3) трехминеральный цемент $\begin{cases} \text{а) — кварц, доломит, ангидрит} \\ \text{б) — кварц, доломит, кальцит,} \end{cases}$

4) четырехминеральный цемент — кварц, доломит, кальцит, ангидрит.

В процессе своих исследований нам приходилось встречать также и еще некоторые другие типы цемента. Так, например, мы изучали двухминеральный цемент пирит-кальцитового и барит-глауконитового составов, трехминеральный цемент кальцит-пирит-глауконитового состава, четырехминеральный цемент кальцит-пирит-глауконит-баритового, кальцит-пирит-глауконит-гипсового и кальцит-гидрогетит-глауконит-гипсового составов и, наконец, пятиминеральный цемент кальцит-гидрослюда-гидрогетит-ангидрит (или гипс) — баритового состава.

Очевидно, что сосредоточение в цементах изученных нами пород таких далеко неодинаковых по геохимическим условиям своего образования минералов, как пирит и барит, или же глауконит и барит, или же кварц и кальцит, или же, наконец, пирит и гипс, свидетельствует прежде всего о неодновременности их образования. Очевидно также, что для получения правильных суждений относительно условий образования осадочной породы, которая имеет в своем составе подобное сочетание аутигенных минералов, необходимо прежде всего отделить аутигенные минералы первой генерации (сингенетичные) от всех последующих минеральных новообразований.

Наиболее достоверным критерием для определения первичного аутигенного минерала, несомненно, является степень совершенности его кристаллографической огранки и, в известной мере, размеры кристалла. Первичные аутигенные минералы, которые мы в последующем будем называть первичной генерацией аутигенных минералов, должны иметь хорошо образованные индивиды, тогда как более поздние генерации аутигенных минералов, поскольку они размещаются либо в оставшихся свободных пространствах, либо замещают ранее существовавшие минералы, имеют менее совершенные формы.

При исследовании аутигенных минералов нельзя не обратить внимания на одну деталь. Дело в том, что аутигенные минералы могут отличаться друг от друга не только по своему составу и структуре, но и по физико-химическим условиям своего образования. Так, например, кальцит может возникать как путем непосредственной кристаллизации из растворов (Страхов — 1951₁, 1951₂, 1954), так и в процессе редоломитизации первичных доломитов (Татарский — 1949). Точно также и гипс в одних случаях образуется за счет кристаллизации из раствора, а в других путем гидратации первичного ангидрита. Сказанное относится и к лимониту, который может возникать как путем кристаллизации из водных растворов, так и за счет разложения и окисления первичного пирита.

Подобные примеры можно было бы продолжить, однако и приведенных достаточно как для суждения об источниках вещества аути-

генных минералов, так и для подтверждения ранее отмеченного положения о реальной возможности сосредоточения в одной и той же горной породе таких минеральных новообразований, которые возникают далеко не при одинаковых геохимических условиях. Последнее положение очень важно в том отношении, что обязывает разграничивать аутигенные минералы относительно друг друга по времени их образования, то есть выделять их генерации. Без этого трудно рассчитывать на правильное решение вопроса об условиях образования данной осадочной породы.

Осадочные породы обычно слагают толщи гетерогенного состава, что в значительной мере находится в зависимости от ритма, масштаба и темпа колебательных движений. Поэтому очень часто смежные, даже парагенно связанные слои представлены осадками различной структуры и заключают в себе неодинаковый комплекс аутигенных минералов. Кроме того, даже в пределах одного и того же слоя очень часто в тех или иных соотношениях развито несколько аутигенных минералов.

Мы полагаем, что представления Брейтгаупта, В. М. Севергина, Д. С. Коржинского, А. Г. Бетехтина и других исследователей о важности изучения парагенезов гипогенных минералов с успехом могут быть использованы и в минералогии осадочных пород.

Парагенными рядами (парагенезами) аутигенных минералов мы предлагаем называть ассоциации аутигенных минералов, возникшие одновременно при определенных и достаточно узко ограниченных термодинамических (глубина, давление, температура) и геохимических (степень насыщенности воды солями, газовая атмосфера и реакция среды и т. п.) условиях, контролирующих формирование осадка. Несколько нам удалось выяснить, лишь в работе Pettijohn (1949) имеется указание о парагенезисе или, как он далее указывает, о закономерностях кристаллизации из водных растворов можно судить по условиям роста (степени совершенности кристаллографической грани) кристалла. Однако Pettijohn не дает определения парагенезиса и этот термин приводит лишь как синоним понятия „закономерность кристаллизации“.

Более определенные указания по этому поводу мы встречаем в работе Н. И. Логвиненко, который в своих исследованиях каменноугольных отложений Донецкого бассейна также рассматривал парагенные ряды аутигенных минералов. Совсем недавно и Е. П. Ермолова (1956), рассматривая аутигенные минералы олигоускамилуска Грузии объединила их в ряды, вскрывающие последовательность их образования.

Предлагая тесно связанные друг с другом понятия о парагенезах или парагенных рядах аутигенных минералов и их генерациях, мы исходим из вполне очевидной важности отделения первичных аутигенных минералов от всех последующих минеральных новообразований. Это положение еще в 1933 г. было подчеркнуто Л. В. Пустова-

ловым, но, к сожалению, оно не получило развернутого обсуждения в литературе. Сравнительно подробно мы рассмотрели этот вопрос в нашей неопубликованной работе 1953 г.

Аутигенные минералы следует рассматривать в качестве хотя и не единственного, но, вместе с тем, одного из наиболее достоверных индикаторов физико-химических и биохимических условий среды, в которой возникает та или иная осадочная порода. Поэтому без наличия вполне определенных данных как о составе аутигенных минералов осадочной породы, так и о их взаимоотношениях невозможно дать развернутое описание условий образования данной осадочной породы.

Разграничение аутигенных минералов осадочных пород на парагенезы и генерации способствует, однако, не только раскрытию геохимических условий образования той или иной осадочной породы, но оно оказывается в неменьшей мере полезным и для восстановления картины последующих геохимических преобразований, испытанных данной осадочной породой.

Приведем один пример. В пределах одного и того же образца из отложений альбского яруса юго-восточной части Средней Азии мы неоднократно встречали такие аутигенные минералы, как пирит, глауконит, гидрогетит и гипс, причем первый и второй минералы в максимальных концентрациях сосредоточены соответственно в глинах и песках. Трудно допустить одновременное формирование этих четырех минералов. Мы полагаем, что в данном случае перед нами два парагенеза: 1) пирит-глауконит и 2) гидрогетит-гипс, причем последний из них представляет собою более позднюю генерацию, образованную в процессе преобразования первой. Естественно, далее, думать, что эти породы образовались в восстановительных геохимических условиях, но в последующем испытали ряд геохимических преобразований, контролировавшихся главным образом избытком свободного кислорода. В этих условиях закисные соединения железа, представленные в данном случае сульфидами, окисляются до сульфата закиси железа, который в дальнейшем переходит в сульфат окиси железа. Последний, обогащаясь водой, разлагается на нерастворимую гидроокись железа и переходящую в раствор свободную сернистую кислоту. В дальнейшем эта серная кислота вступает в реакцию с находящейся в растворе окисью кальция и в результате образуется гипс.

Таким путем, как мы полагаем, происходит обогащение альбских отложений юго-востока Средней Азии гипсом и гидрогетитом. Поэтому пирит и глауконит, как сингенетичные минералы, следует отнести к первой генерации аутигенных минералов альба юго-востока Средней Азии, тогда как гидрогетит и гипс, несомненно, представляют собою более позднюю генерацию. Естественно, что в качестве индикаторов палеогеохимических условий образования упомянутых отложений следует рассматривать не гидрогетит и гипс, а пирит и глауконит,

представляющие собою первую генерацию парагенезов аутигенных минералов альба юго-востока Средней Азии.

Этот пример, хотя он и рассмотрен в самой общей форме, все же достаточно убедительно свидетельствует о важности разграничения генераций аутигенных минералов и целесообразности выделения их парагенезов.

Практическую целесообразность использования предложенных понятий мы покажем на ряде более обстоятельно рассмотренных примеров в следующей статье.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступило 25 VI 1956

Ու. Գ. Բաբաև

ՊԱՐԱԳԵՆ ՇԱՐՔԵՐՆ ՈՒ ԱՈՒՏԻԳԵՆ ՄԻՆԵՐԱԼՆԵՐԻ ԳԵՆԵՐԱՑԻԱՆԵՐԸ ԵՎ ՆՐԱՆՑ ՆՇԱՆԱԿՈՒԹՅՈՒՆԸ ՆՍՏՎԱԾՔԱՅԻՆ ԱՊԱՐՆԵՐԻ ԳՈՅԱՑՄԱՆ ՊԱՅՄԱՆՆԵՐԻ ՃԱՆԱԶՈՂՈՒԹՅԱՆ ԳՈՐԾՈՒՄ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Միներալային նորագոյացումները (աուտիգեն միներալները), որոնք կազմում են նստվածքային ապարների կարևորագույն բաղադրիչ մասը, նստվածքային նյութը հարստացնում են ինչպես սինդենեզի ստադիայում, այնպես էլ ավելի ուշ՝ նստվածքի սկզբնական նյութի դեպոնենտիկ և հիպերգեն վերափոխման ընթացքում: Միներալային այդ գոյացումներով նստվածքի հարստացման պատմութեանը բավականաչափ բարդ է ու երկարաձիգ: Մի գեղարված այդ հարստացումը կատարվում է գրունտային լուծույթներից կամ արդեն կարծրացած նստվածքի ծակոտիներով շրջանառող ստորերկրյա ջրից այս կամ այն բաղադրիչների փոխանցման միջոցով, իսկ մի այլ գեղարված՝ հենց նստվածքի նյութի քիմիական վերադասավորման հաշվին: Նստվածքի կամ նստվածքային լուծույթի ապարի այդ հարստացումն իրենից ներկայացնում է ոչ թե միափուլային պրոցես, այլ ունի բազմափուլային բնույթ, ուստի նստվածքային ապարներում ինչպես ըստ իրենց կազմի, այնպես էլ ըստ առաջացման ժամանակի, կարող են գոյութեւն ունենալ աուտիգեն միներալների մի քանի տարբեր գեներացիաներ:

Աուտիգեն միներալների հարադոյացման և գեներացիաների վերաբերյալ առաջադրված հատկացութեւնները թույլ են տալիս առաջին գեներացիայի աուտիգեն միներալների հարադոյացումներն առջատել բոլոր հաջորդ վերադրումներից (աուտիգեն միներալների գեներացիաներից) և, հետևաբար, նորոտում են ինչպես նստվածքի ձևավորման ժամանակ միջավայրի ուրույն ֆիզիկոքիմիական պայմանների, այնպես էլ ապարների նյութի կազմից հիպերգենեզի ընթացքում կրած հետագա բոլոր ֆիզիկոքիմիական փոխարկումների ճանաչողութեւնը:

ЛИТЕРАТУРА

- Бабаев А. Г. 1954. О турмалине и меловых отложениях Западного Узбекистана. Докл. АН Уз. ССР, № 1.
- Батурич В. П. 1947. Петрографический анализ геологического прошлого по терригенным компонентам. Изд. Ак. наук СССР, № 1.
- Ермолова Е. П. 1956. Образование аутигенных минералов в песчаных и алевритовых отложениях миоцена и олигоцена Грузии. В книге „Материалы по геологии и нефтеносности Грузии“, Изд. АН СССР, М.
- Косовская А. Г. и Шутлов В. Д. 1956. Об эпигенетических новообразованиях эпидота и цоизита из мезозойских и верхнепалеозойских отложений Западного Восточного. Докл. АН СССР, том 108, № 1.
- Логвиненко Н. В. 1953. Литология и палеогеография продуктивной толщи Донецкого бассейна. Харьков. Изд. Харьковского гос. ун-та.
- Питковская Ц. Н. 1946. Об аутигенном турмалине в брекчии соляных поднятий в Романах и Изв. АН СССР, сер. геол., № 6.
- Преображенский И. А. 1941. Об аутигенных минералах и минералообразованиях. Тр. Инст-та геол. наук АН СССР, вып. 40.
- Пустовалов Л. В. 1933. Геохимические фации и их значение в общей и прикладной геологии. Проблемы Сов. геологии, № 1.
- Пустовалов Л. В. 1936. Ротовит Верхнего Поволжья. Изд. АН СССР, М.
- Ренгартен Н. В. 1955. Новообразования минералов титана в песчаных породах угленосных свит. ДАН СССР, том 102, № 1.
- Саркисян С. Г. 1949. Петрографо-минералогические исследования верхнепермских и триасовых нестроцветных отложений Приуралья. Изд. Ак. наук СССР, М.
- Страхов Н. М. 1951. Известково-доломитовые фации современных и древних водоемов. Тр. Инст-та геол. наук АН СССР, сер. геол., вып. 124 (№ 45).
- Страхов Н. М. 1951. Очерки карбонатообразования в современных водоемах. В книге „Памяти академика А. Д. Архангельского“, Изд. Ак. наук СССР, М.
- Страхов Н. М. 1954. Образование осадков в современных водоемах. Изд. Ак. наук СССР, М.
- Татарский В. Б. 1949. О распространенности раздоломиченных пород. ДАН СССР, том XIX, № 6.
- Флоренский В. П. 1941. Флюорит в нижнепермских отложениях Башкирской АССР. ДАН СССР, т. XXXI, № 3.
- Теодорович Г. И. 1950. Литология карбонатных пород палеозоя Урало-Волжской области. Изд. Ак. наук СССР, М.
- Baskin. 1956. A study of authigenic feldspats. The journal of geology vol. 64. March, № 2.
- Krynin P. 1946. The tourmaline group in Sediments. The journal of geology vol. LIV, № 2.
- Stow M. 1932. Autigenic tourmaline in the Oriskany Sandstone. Am. Min. vol. 17, № 4.
- Pettijohn F. I. 1949. Sedimentary rocks. New York.
- Waldschmidt W. A. 1941. Cementing material in sandstones and their probable influence on migration and accumulation of oil and gas. Am. Assoc. Pet. Geol., Bull., vol. 25.

СЕЙСМОСТОЙКОСТЬ СООРУЖЕНИЙ

А. Г. Назаров

Упрощенный способ расчета сооружений на сейсмостойкость*

Принимается, что расчетная схема сооружения приводится к брусу, защемленному в основании. Далее, предполагается, что сооружение симметрично в плане относительно двух взаимно перпендикулярных осей.

Ось x -ов направим от основания вверх по оси сооружения. Если фундаментальные функции обозначить через $X_i(x) = X_i$, то максимальные смещенные состояния отдельных точек оси сооружения можно представить в виде суммы

$$y = \sum \pm q_i X_i, \quad (1)$$

где q_i — максимальные значения нормальных координат рассматриваемого сооружения при землетрясении.

Знаки $\pm$ перед q_i принимаются для каждого элемента в таком сочетании, чтобы расчетные усилия для него были бы невыгоднейшими.

Обобщенные координаты q_i определяются по формуле

$$q_i = \frac{\tau_i \delta_i}{\rho_i^2}, \quad (2)$$

где τ_i — приведенное сейсмическое ускорение, зависящее от периода свободных колебаний $T_i = \frac{2\pi}{\rho_i}$, отвечающего i -ой форме колебаний

X_i и определяемое по спектральной кривой приведенных сейсмических ускорений $\tau(T)$, в дальнейшем называемое для простоты графиком $\tau(T)$, причем $\tau_i = \tau(T_i)$.

Значение δ_i определяется по формуле

$$\delta_i = \frac{\int X_i q(x) dx + \sum X_i(x_k) Q_k}{\int X_i^2 q(x) dx + \sum X_i^2(x_k) Q_k}, \quad (3)$$

где интегрирование распространено на всю высоту сооружения, причем

* Здесь приводится дальнейшее развитие идеи, изложенной в нашей работе [1], в связи с разработкой II раздела проекта Положения по строительству в сейсмических районах [3]. Э. Е. Хачини обратил наше внимание на неточности подсчета в примере § 8 работы [1]. В следующем издании работы [1] это будет исправлено.

$q(x)$ есть погонный вес сооружения, а Q_k — значения сосредоточенных грузов, приложенных к точкам $x = x_k$.

Пользоваться формулой (1), например, для вычисления изгибающих или поперечных сил возможно лишь при условии знания точных значений фундаментальных функций X_i , так как их необходимо бывает дифференцировать для определения расчетных усилий, например, изгибающих моментов или поперечных сил.

Обычно функции X_i определяются приближенно, следовательно их дифференцирование может привести к большим погрешностям. Поэтому необходимо прямое определение сейсмических сил, отвечающих каждой форме колебаний X_i . Величину распределенной сейсмической нагрузки $s^{(i)}(x)$, отвечающей фундаментальной функции X_i , легко найти из следующих соображений.

$q_i X_i$ — есть форма свободных колебаний, отвечающая круговой частоте p_i . Стало быть, максимальное значение ускорения для каждой точки x , есть

$$q_i X_i p_i^2.$$

а максимальная сила инерции равна

$$= q_i X_i p_i^2 \frac{q(x)}{g}.$$

Поскольку силы инерции знакопеременны, знак — мы опустим.

Ясно, что если при землетрясении сооружение получило составляющее перемещения $q_i X_i$, то оно могло возникнуть лишь под воздействием сейсмических сил $s^{(i)}(x)$, равных по абсолютной величине силам инерции при свободных колебаниях. Поэтому сейсмическая нагрузка $s^{(i)}(x)$ равна

$$s^{(i)}(x) = q_i X_i p_i^2 \frac{q(x)}{g}.$$

Подставляя сюда значение q_i из (2), получим

$$s^{(i)}(x) = \frac{\tau_i}{g} q(x) z_i X_i. \quad (4)$$

Сосредоточенная сейсмическая сила $S_k^{(i)}$, отвечающая фундаментальной функции $q_i X_i$ и сосредоточенному грузу Q_k , приложенному к сечению $x = x_k$, равна

$$S_k^{(i)} = \frac{\tau_i}{g} Q_k z_i X_i(x_k). \quad (5)$$

Таким образом, для каждой функции $q_i X_i$ мы можем определить как распределенную сейсмическую нагрузку $s^{(i)}(x)$, так и сосредоточенные сейсмические силы $S_k^{(i)}$. В дальнейшем, для простоты записи, под обозначением $s^{(i)}$ мы будем понимать как $s^{(i)}(x)$, так и $S_k^{(i)}$. Обычно на практике удобно бывает в большинстве случаев сплошную на-

грузку $q(x)$ заменять приближенно системой сосредоточенных грузов Q_k , так что им будет соответствовать в обобщенных координатах $\varphi_i X_i(x_k)$ система сосредоточенных сил $S_k^{(i)}$, которая также может быть обозначена через $s^{(i)}$. Полная сейсмическая нагрузка на сооружение определяется суммой

$$s = \sum \pm s^{(i)}, \quad (10)$$

где знаки $\pm$ могут быть приняты в любой комбинации.

От каждой сейсмической нагрузки $s^{(i)}$, как от нагрузки статической, определяется соответствующее усилие в элементе сооружения по правилам строительной механики. Знаки $\pm$ подбираются в такой комбинации, чтобы усилие в элементе сооружения получилось наибольшее. Это усилие и принимается за расчетное. Если, например, M_i и Q_i являются соответственно изгибающими моментами и поперечными силами от сейсмической нагрузки $s^{(i)}$, то расчетными моментами и поперечными силами являются

$$\sum |M_i| \text{ и } \sum |Q_i|.$$

Таким образом, чтобы осуществить расчет сооружения необходимо знать его фундаментальные функции X_i и отвечающие ему периоды свободных колебаний T_i , а также график $\tau(T)$.

Прежде чем приступить к изложению существа предлагаемых нами упрощений, введем некоторые коэффициенты в том виде, как это предложил И. Л. Корчинский, поскольку они являются достаточно удобными [2].

Приведенное сейсмическое ускорение $\tau(T)$ представим в виде произведения двух множителей

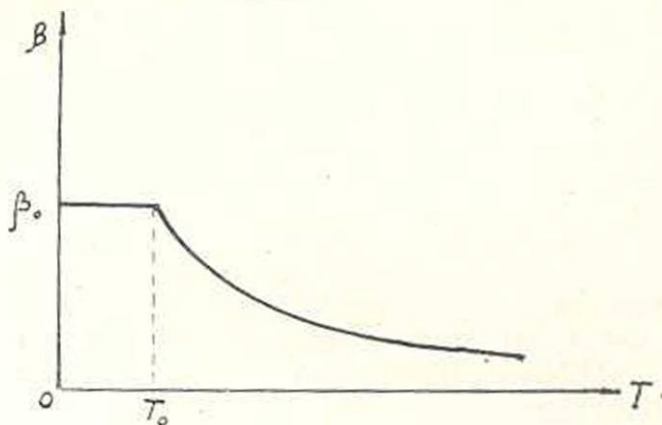
$$\tau(T) = K_s \beta(T). \quad (11)$$

Здесь K_s — сейсмический коэффициент, значения которого и зависимости от бальности принимаются по следующей таблице:

Расчетная сейсмичность в баллах	7	8	9
Значение сейсмического коэффициента K_s	1/40	1/20	1/10

$\beta = \beta(T)$ — коэффициент динамичности, зависящий от периода свободных колебаний сооружений. Коэффициент динамичности также является спектральной функцией.

На основе анализа фактических данных, найдено целесообразным представление спектральной кривой $\beta(T)$ в виде сочетания отрезка прямой, параллельной оси T , в зоне малых T , а далее в виде гиперболы [3, 4]. В общем виде такой график $\beta(T)$ представлен на фиг. 1.



Фиг. 1.

Введем далее коэффициент $\eta_i(x)$, так называемый коэффициент формы, определяемый выражением

$$\eta_i(x) = \delta_i X_i, \quad (12)$$

где δ_i — определяется формулой (3). Тогда основные выражения (4) и (5) для распределенных сейсмических сил $s^{(i)}(x)$ и сосредоточенных $S_k^{(i)}$, отвечающих фундаментальной функции X_i , запишутся в следующем виде:

$$s^{(i)}(x) = K_c \beta_i \eta_i(x) q(x), \quad (13)$$

$$S_k^{(i)} = K_c \beta_i \eta_i(x_k) Q_k. \quad (14)$$

Таким образом, зная T_1 и X_1 — период свободных колебаний и форму деформированной оси, отвечающие i -ой форме колебаний, можем определить сейсмическую нагрузку $s^{(i)}$, отвечающую этой форме колебаний. Для этого по графику $\beta(T)$ определяется $\beta_i = \beta(T_1)$, а по формулам (3) и (12) — $\eta_i(x)$.

Наиболее тяжелой частью работы является определение периодов свободных колебаний T_1 и отвечающих им фундаментальных функций $X_1(x)$.

Необходимы существенные упрощения, чтобы придать расчетам практический характер. Наибольшее значение имеют первые две формы колебаний X_1 и X_2 , иногда также и X_3 .

Подсчеты показывают, что основная часть сейсмической нагрузки определяется ими [1]. Поэтому в дальнейшем, в основном, будем пользоваться фундаментальными функциями X_1 и X_2 . Однако если приближенное вычисление функции X_1 и отвечающего ей периода основных свободных колебаний T_1 не представляется сложным, то нельзя сказать того же относительно X_2 и T_2 , определение которых трудоемко. Мы предлагаем способ расчета, при котором требуется определять лишь X_1 , а X_2 учитываются косвенно но точно, причем неточно учитываются и высшие формы колебаний.

Докажем для этой цели, что если $\beta(T) = \beta_0 = \text{const}$, то сейсмиче-

скую нагрузку можно считать статически приложенной. В выражении (10) примем все $s_i^{(1)}$ одинакового знака и подставим в него их выражения через (13). Тогда

$$s = \Sigma s_i^{(1)} = K_c \beta_0 \Sigma \eta_i(x) q(x). \quad (15)$$

Подставим сюда значение $\eta_i(x)$, имея в виду (12) и (3)

$$s = K_c \beta_0 \Sigma \frac{\int X_i q(x) dx}{\int X_i^2 q(x) dx} q(x) X_i \quad (16)$$

С другой стороны, если s рассматривается как статически приложенная нагрузка, то

$$s = K_c \beta_0 q(x). \quad (17)$$

Сопоставление (16) и (17) приводит к выводу, что должно иметь место

$$q(x) = \Sigma \frac{\int X_i q(x) dx}{\int X_i^2 q(x) dx} q(x) X_i. \quad (18)$$

Умножим обе части этого равенства на X_k и проинтегрируем его на всю высоту сооружения:

$$\int q(x) X_k dx = \Sigma \frac{\int X_i q(x) dx}{\int X_i^2 q(x) dx} \int q(x) X_i X_k dx.$$

В силу ортогональности имеем

$$\int q(x) X_i X_k dx = 0, \text{ при } i \neq k,$$

поэтому получим тождество, подтверждающее сказанное.

Таким образом

$$s = K_c \beta_0 q(x) = K_c \beta_0 \Sigma \eta_i(x) q(x). \quad (19)$$

Если период основных свободных колебаний сооружения $T_1 < T_0$ (см. фиг. 1), то и все остальные периоды свободных колебаний T_2, T_3 и т. д. подавно менее T_0 . Для такого сооружения, согласно фиг. 1, имеем постоянное значение $\beta = \beta_0$ и, стало быть, на основании только что доказанного имеем статическое действие сейсмических сил².

Расчетная сила инерции для какого-либо груза Q_k , приложенного к точке $x = x_k$, запишется так

$$S_k = K_c \beta_0 Q_k. \quad (20)$$

Сооружения, период основных свободных колебаний которых $T_1 < T_0$, условимся называть жесткими. Жесткие сооружения рассчитываются на статическое воздействие сейсмических сил. Для них коэффициент формы $\eta(x)$ есть величина, постоянная по всей высоте и равная 1.

Итак, в случае расчета жестких сооружений вовсе не требуется знания фундаментальных функций X_i , что является существенным облегчением.

¹ Здесь для простоты записи опущены дискретные члены, отвечающие сосредоточенным грузам, что не влияет на общность рассуждений.

² Точнее, сейсмическая нагрузка приложена внезапно и затем сохраняет постоянное значение, чему соответствует динамический коэффициент 2, который входит в β_0 .

Теперь изложим способ расчета сооружений, период основных свободных колебаний которых $T_1 > T_0$, а период свободных колебаний, отвечающий второй форме, $T_2 < T_0$. Ясно, что все остальные периоды свободных колебаний будут по-прежнему менее T_0 . Такие сооружения условимся называть гибкими. Пусть $\beta(T_1) = \beta_1$. Для остальных периодов мы попрежнему имеем β_0 .

Из выражения (19) выделим член, отвечающий первой форме колебаний X_1 . Тогда в полученном остатке

$$\begin{aligned} K_c \beta_0 q(x) - K_c \beta_0 \eta_1(x) q(x) = \\ = K_c \beta_0 q(x) (1 - \eta_1(x)) \end{aligned}$$

фигурируют все остальные фундаментальные функции, но среди которых главное значение имеет член, отвечающий второй форме колебаний. Этот остаток примем за приближенное значение сейсмической нагрузки, отвечающей второй форме колебаний. Его обозначим через S'' . В применении к сосредоточенным грузам Q_k .

$$S''_k = K_c \beta_0 (1 - \eta_1(x_k)) Q_k \quad (21)$$

Сейсмическая же нагрузка, отвечающая первой форме колебаний, есть, согласно (13),

$$S'_k = K_c \beta_1 \eta_1(x_k) Q_k. \quad (22)$$

Согласно (10) мы должны от S'_k и S''_k определить усилия в элементах сооружения в невыгоднейшей их комбинации, имея в виду, что S'_k и S''_k , в силу знакопеременности сейсмических нагрузок, могут иметь знаки $\pm$ в любой их комбинации.

Как видим, в предлагаемом способе расчета хотя мы оперируем лишь одной фундаментальной функцией X_1 , но вместе с тем учитываем и высшие формы колебаний. Вторая форма колебаний учитывается, можно сказать, точно, а все остальные формы колебаний X_2 , X_4 и т. д. учитываются в застывшей комбинации, отвечающей статически действующей сейсмической нагрузке. Такое сочетание сейсмических нагрузок в принципе возможно, но в общем случае не является наименее выгодным. Следует лишь подчеркнуть вновь, что X_2 , как правило, существенно преобладает над остальными и потому, придавая S'_k различные знаки, мы получаем достаточно невыгодные сочетания с S''_k , который также является преобладающим.

Теперь рассмотрим случай, когда

$$T_1 > T_0 \text{ и } T_2 > T_0.$$

Такие сооружения условимся называть очень гибкими. В этом случае

$$\beta(T_1) = \beta_1 \text{ и } \beta(T_2) = \beta_2,$$

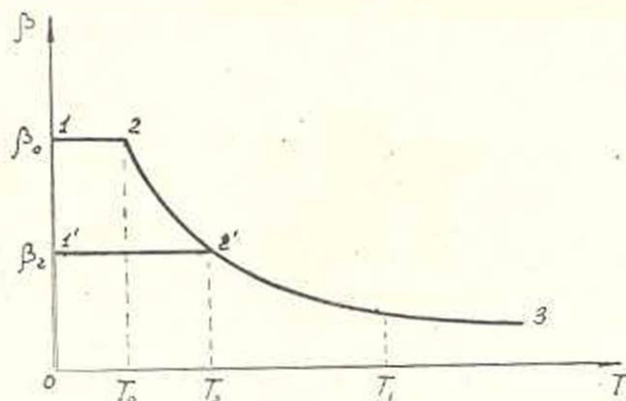
причем, поскольку $T_2 < T_1$, то, согласно фиг. 1, $\beta_1 < \beta_2$.

Мы хотим в расчете точно учитывать первые две формы коле-

баний, а остальные формы колебаний лишь в такой мере, чтобы максимально упростить расчетную схему. Для этой цели предлагаем провести на спектральной кривой $\beta(T)$ на участке $0 < T < T_2$ прямую $\beta_2 = \text{const}$ (фиг. 2).

Таким образом, вместо спектральной кривой 1—2—3, будем оперировать кривой 1'—2'—3.

Ординаты β_1 и β_2 обеих спектральных кривых совпадают, поз-



Фиг. 2.

тому первые две фундаментальные функции учитываются обоими спектральными кривыми с одинаковой точностью, а остальные фундаментальные функции по кривой 1'—2'—3 принимаются преуменьшенными, на что мы можем пойти для упрощения расчетной формулы. В итоге мы вновь приходим к той же расчетной схеме, что и для гибких сооружений, следует лишь β_0 заменить через β_2 . Итак, для очень гибких сооружений получаем следующие расчетные формулы для сейсмических нагрузок:

$$S_k = K_c \beta_1 \gamma_1(x_k) Q_k, \quad (23)$$

$$S_k^* = K_c \beta_2 (1 - \gamma_1(x_k)) Q_k. \quad (24)$$

Невыгоднейшие их комбинации и являются расчетными.

Итак, чтобы осуществлять расчет сооружений на сейсмостойкость по изложенному здесь методу, следует в первую очередь определить период основных свободных колебаний T_1 . Если $T_1 < T_0$, то сооружение жесткое и расчет осуществляется непосредственно по формуле (20).

Если $T_1 > T_0$ и $T_2 < T_0$, то сооружение гибкое и расчет производится по формулам (21) и (22). Если $T_1 > T_0$ и $T_2 > T_0$, то сооружение очень гибкое и расчет производится по формулам (23) и (24).

Как видно из изложенного, в общем случае расчета необходимо знание T_1 , T_2 и X_1 . В целях дальнейшего упрощения расчета допускается функцию X_1 рассматривать равной статическому прогибу от загрузки системы в горизонтальном направлении силами, рав-

ными соответствующим значениям Q_k . Период основных свободных колебаний с достаточной для практики точностью может быть определен по приближенной формуле

$$T_1 = \frac{1}{5} \sqrt{X_1(l)},$$

где $X_1(l)$ — максимальный прогиб, выраженный в см.

Для ориентировочных расчетов можно принимать следующие приближенные значения периода свободных колебаний T_2 , отвечающего второй форме колебаний:

а) для зданий и многоэтажных рамных конструкций

$$T_2 \approx \frac{1}{4} T_1;$$

б) для дымовых труб, башен и пр.

$$T_2 \approx \frac{1}{6} T_1;$$

в) для груженных водонапорных башен

$$T_2 < T_0.$$

Последнее значение T_2 принято из того соображения, что груженная водонапорная башня приближается, при колебаниях в одной плоскости, к системе с одной степенью свободы. Поэтому период колебаний T_2 должен быть очень мал и попадать на горизонтальную площадку кривой $\beta(T)$.

При грубых подсчетах можно принять для зданий, многоэтажных рам, водонапорных башен $X_1 = cx$, а для заводских труб и высоких башен $X_1 = cx^2$.

Периоды свободных колебаний T_1 и T_2 можно принимать также по аналогии с существующими сооружениями или по подходящим эмпирическим зависимостям. Таким путем можно расчеты на сейсмостойкость значительно упростить без особого ущерба для точности.

Подразделение сооружений на жесткие, гибкие и очень гибкие является конечно условным, полностью обусловленным заданным видом спектральной кривой (фиг. 1). Ясно, что формулы (23) и (24) являются общими и применимыми для спектральной кривой любого очертания.

Здесь необходимо заострить внимание на следующую сторону вопроса. Расчетная сейсмическая нагрузка нами определяется как невыгоднейшее сочетание сейсмических нагрузок, отвечающих различным фундаментальным функциям, т. е. за расчетную принимается верхняя граница сейсмической нагрузки, при данной спектральной кривой, которая может оказаться и не достижимой. Чем сильнее рассеяние энергии при колебаниях, тем больший запас будет иметь место.

И. Л. Корчинский предлагает осуществлять расчет на сейсмостойкость, рассматривая в отдельности сейсмические нагрузки, отве-

чающие первой, второй и т. д. фундаментальной функции (2). Таким образом эта расчетная схема приводит к тому, что для каждого элемента конструкции определяется расчетное усилие не по невыгоднейшим комбинациям сейсмических нагрузок $s^{(1)}$, а по той из сейсмических нагрузок $s^{(1)}$, $s^{(2)}$ и т. д., которая дает наибольшее усилие.

Мы здесь не останавливаемся на физической сущности такой расчетной схемы, которую предполагаем подробно разобрать в другом месте. Отметим лишь, что оно возможно, в принципе, в двух случаях. Либо допускается, что имеет место при землетрясении, резонанс с одной из частот свободных колебаний рассчитываемого сооружения, либо же землетрясение проявляется одним единственным сейсмическим толчком или ударом, причем сооружение имеет достаточно большой декремент затухания.

Ясно, что расчетная схема И. Л. Корчинского дает нижнюю границу сейсмической нагрузки, при данной спектральной кривой, которая также может оказаться недостижимой.

Численные примеры показали, что верхняя и нижняя границы сейсмических нагрузок отличаются примерно на 50%. Истинное значение сейсмической нагрузки находится где-то в промежутке. Такой результат мы должны признать вполне удовлетворительным. Этим лишний раз подтверждается плодотворность получения и изучения спектральной кривой приведенных сейсмических ускорений и необходимость для этой цели широкой постановки соответствующих инструментальных наблюдений за землетрясениями.

Институт строительных материалов
и сооружений АН Армянской ССР

Поступило 21 XI 1956

Ա. Գ. Նազարով

ԿԱՌՈՒՅՎԱԾՔՆԵՐԻ ՍԵՅՍՄԱԿԱՅՈՒՆՈՒԹՅԱՆ ՇԱՇՎՎՄԱՆ ՊԱՐԶԵՑՎԱԾ ԵՂԱՆԱԿ Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում շարադրվում է կառուցվածքների սեյսմակայունության հաշվման պարզեցված եղանակ, որը հանդիսանում է հեղինակի կողմից [1] աշխատության մեջ շարադրված գաղափարների հետագա զարգացումը: Հաշվումները հեշտացնելու նպատակով երկրորդ և բարձր կարգերի ֆունկցիոնալ ֆունկցիաները հաշվի են առնվում անուղղակի եղանակով:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Назаров А. Г. Метод инженерного анализа сейсмических сил. Изд. АН Армянской ССР, Ереван, 1956.
2. Корчинский И. Л. Расчет сооружений на сейсмические воздействия. Гос. изд-лит. по строит. и архитектуре, М., 1954.
3. Положение по строительству в сейсмических районах (проект). НТО строительной промышленности, М., 1956.
4. Калифорнийские правила сейсмостойкого строительства.

ГИДРАВЛИКА

В. В. Александриян

Расчет несовершенных напорных и малонапорных колодцев с непроницаемым дном

При гидрогеологических исследованиях водоносных пластов, зачастую в целях экономии средств, приходится отказываться от строительства совершенных колодцев и строить более дешевые несовершенные колодцы, т. е. колодцы, не доведенные до водоупорного пласта. Если местонахождение водоупора неизвестно или он находится на большой глубине, то отказ от строительства совершенных колодцев становится неизбежным.

Существующие формулы расчета одиночных несовершенных колодцев, имеющих весьма большое распространение, не всегда удовлетворяют предъявляемым практикой требованиям. Они или весьма громоздки и приближены, или охватывают только отдельные, встречающиеся на практике случаи.

В частности, для расчета несовершенных малонапорных колодцев, т. е. колодцев, работающих в условиях частично напорных, частично безнапорных вод, до настоящего времени кроме эмпирической формулы Козени другой расчетной зависимости не существует.

Нами сделана попытка получения простых приближенных, достаточно точных для практических целей, формул для расчета несовершенных как напорных, так и малонапорных колодцев с непроницаемым дном.

Известно, что поверхности равного напора вблизи несовершенного колодца представляют некоторые концентрические поверхности, ось которых совпадает с осью колодца. Исследования М. Маскета [1] показали, что на расстоянии от оси колодца, равном двойной его глубине, поток, направленный к колодцу, становится плоскопараллельным, что позволяет заменить поверхности равного напора боковыми поверхностями круговых цилиндров с вертикальными образующими.

В случае несовершенного колодца с непроницаемым дном поверхности равного напора будут ограничены сверху депрессионной поверхностью, а снизу — поверхностью, образованной вращением вокруг оси колодца линии тока, направленной к самой нижней точке фильтра колодца. Несмотря на возбуждение, вызываемое откачкой, поступление воды из слоев, расположенных ниже этой поверхности, исключается, что следует из самого определения линии тока.

В дальнейшем, считаем возможным принять, что нижняя поверхность тока симметрична с депрессионной поверхностью или поверхностью уровня относительно плоскости, проведенной через середину водоприемной части колодца (фиг. 1). Это же допущение К. И. Добровольским [2] было положено в основу вывода формулы для расчета несовершенных безнапорных колодцев.

В пользу принятого допущения приводим подсчеты толщины активной зоны для двух случаев, произведенные по Е. А. Замарину и из предположения о симметричности нижней поверхности тока с депрессионной поверхностью ($H_a = S + H$). Результаты подсчетов помещены в табл. 1.

Таблица 1

Понижение уровня воды в колодце при откачках s	Толщина активного слоя H_a в м			
	Глубина колодца $H=36,0$ м		Глубина колодца $H=44,0$ м	
	по Е. А. Замарину	по формуле $H_a = S + H$	по Е. А. Замарину	по формуле $H_a = S + H$
0,2 Н	46,8	43,2	57,2	52,8
0,3 Н	51,0	46,8	66,0	57,2
0,5 Н	61,2	54,0	74,8	66,0
0,7 Н	—	61,2	—	74,8
0,8 Н	66,6	64,8	81,4	79,2
0,85 Н	—	66,6	—	81,4
1,0 Н	72,0	72,0	88,0	88,0

Как видно из таблицы, значения активного слоя, высчитанные по обоим методам, дают близкие результаты. С увеличением понижения разница становится незначительной, и для предельного случая ($S=1,0$ Н) получаются одинаковые результаты.

Одинаковые результаты дают оба метода также при различных S . Так, например, толщина активного слоя при $S=0,2$ Н по Е. А. Замарину соответствует толщине активного слоя при $S=0,3$ Н по формуле $H_a = S + H$ и т. д.

Приведенная таблица подтверждает приемлемость принятого допущения о симметричности депрессионной поверхности с поверхностью тока, направленной к самой нижней кромке колодца.

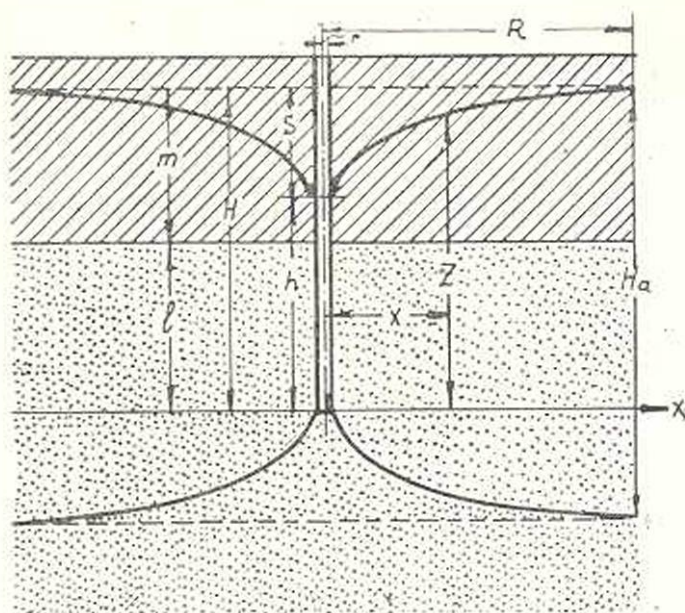
Кроме того это допущение, как увидим далее, позволяет исключить величину толщины активного слоя из окончательных расчетных формул.

Перейдем к выводу расчетных формул для напорных и малонапорных колодцев. Принимаем, что:

1. Водоносный слой сложен из однородного во всех направлениях грунта;
2. Движение грунтовых вод установившееся и следует линейному закону фильтрации $Q = kwi$ (закон Дарси).

а) Дебит несовершенного напорного колодца.

Живое сечение напорного потока, направленного к колодцу, на расстоянии X от оси колодца на основании принятого допущения будет (фиг. 1):



Фиг. 1. Несовершенный напорный колодец.

$$\omega = 2\pi k(l+z-h). \quad (1)$$

Подставив выражение (1) в формулу Дарси, получим:

$$Q = 2\pi kx(l+z-h) \frac{dz}{dx}. \quad (2)$$

Отделив переменные и проинтегрировав выражение (2), получим:

$$\frac{Q}{2\pi k} \ln x \Big|_r^R = lz + \frac{z^2}{2} - hz \Big|_h^H,$$

откуда:

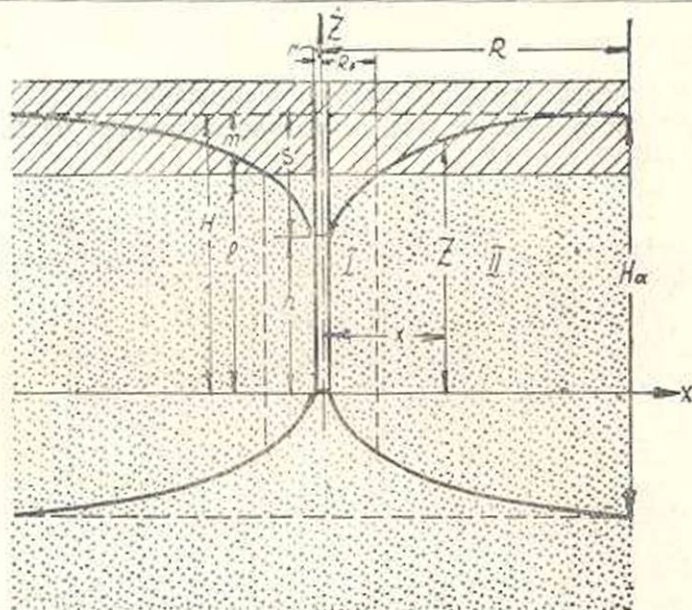
$$Q = \frac{\pi k s (2l + s)}{\ln \frac{R}{r}}. \quad (3)$$

б) Дебит несовершенного малонапорного колодца.

Разделим поток, направленный к колодцу, на две зоны—безнапорную и напорную (фиг. 2).

Для участка безнапорного движения (фиг. 2, зона 1) имеем:

$$Q = 2\pi kx(2z-h) \frac{dz}{dx}. \quad (4)$$



Фиг. 2. Несовершенный малонапорный колодец.

Отделив переменные и проинтегрировав выражение (4), получим:

$$\frac{Q}{2\pi k} \ln x \Big|_r^{R_1} = z^2 - hz \Big|_h^l, \quad (5)$$

откуда:

$$Q = \frac{2\pi k (l^2 - hl)}{\ln \frac{R_1}{r}}. \quad (6)$$

Определим из уравнения (6) $\ln R_1$:

$$\ln R_1 = \ln r + \frac{\pi k}{Q} (2l^2 - 2hl). \quad (7)$$

Для участка напорного движения (фиг. 2, зона II) имеем:

$$Q = 2\pi kx (z + s - m) \frac{dz}{dx}. \quad (8)$$

Отделив переменные и проинтегрировав выражение (8), получим:

$$\frac{Q}{2\pi k} \ln x \Big|_{R_1}^R = \frac{z^2}{2} + sz - mz \Big|_l^H. \quad (9)$$

откуда:

$$\ln R_1 = \ln R - \frac{\pi k}{Q} (2Hs - 2l^2 + 2hl - m^2). \quad (10)$$

Приравняв (7) и (10), получим:

$$\ln R - \frac{\pi k}{Q} (2Hs - 2l^2 + 2hl - m^2) = \ln r + \frac{\pi k}{Q} (2l^2 - 2hl), \quad (11)$$

откуда:

$$Q = \frac{\pi k (2H_s - m^2)}{\ln \frac{R}{r}}, \quad (12)$$

где K — коэффициент фильтрации.

С целью оценки пригодности предлагаемых формул для практического пользования приведем расчеты дебита по формуле (12), произведенные для двух колодцев, расположенных в одном из районов Армянской ССР, и сравнение результатов расчета с данными натурных измерений.

Геологический разрез обоих колодцев схематически представляет следующую картину: верхний маловодопроницаемый глиняный слой, толщина которого за вычетом естественного стояния уровня грунтовых вод приводится в табл. 2, подстилается снизу хорошо водопроницаемыми грунтами, мощность которых достигает 60 м. Наблюдениями за уровнем грунтовых вод во время откачек установлено, что кривая депрессии, в основном оставаясь в пределах верхнего слоя, лишь вблизи колодца выходит из него. Приведенная схема полностью соответствует расчетной схеме, принятой при выводе формулы (12).

Данные для расчета, заимствованные из полевого журнала и отчета Арм. НИИГиМ [3], и результаты подсчетов приводятся в табл. 2.

Таблица 2

№ колод- цев	H в м	m в м	k в м/сутки	R в м	r в м	s в м	Дебит колодца в м³/сутки		Погреш- ность расчета в %
							по фор- муле (12)	изме- ренный	
1	36,4	4,6	10,6	300	0,175	8,6	2710	2765	2,0
	36,4	4,6	10,6	500	0,175	10,6	3150	3379	6,5
	36,4	4,6	10,6	900	0,175	14,1	3930	4410	10,8
2	45,8	3,5	16,5	500	0,175	5,1	2970	3110	4,5
	45,8	3,5	16,5	700	0,175	6,7	3760	3970	5,3
	45,8	3,5	16,5	1000	0,175	9,3	5050	5360	5,8

Как видно из табл. 2, формула (12) дает достаточно высокую, для практических целей, точность. Максимальное расхождение между вычисленными и измеренными дебитами составляет всего 10,8%, что вместе со значительной простотой формулы (12) позволяет рекомендовать ее для практического пользования.

Վ. Վ. Ալեքսանդրյան

ԱՆՔԱՓԱՆՑ ՀԱՏԱԿ ՈՒՆԵՑՈՂ ՃՆՇՄԱՆ ԵՎ ՑԱԾՐ ՃՆՇՄԱՆ
ՈՉ ԿԱՑԱՐՉԱԼ ՋՐՀՈՐԵՐԻ ՀԱՇՎԱՐԿԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հողվածուժ տրված է ուղղաձիգ գրեմամբ միջոցով հողերի չորացման և հիդրոգեոլոգիական հետազոտությունների պրակտիկայում լայն կիրառություն գտած ճնշման ու ջրածր ճնշման ստորերկրյա ջրերում աշխատող, ոչ լրիվ հորերի հաշվարկը:

Օգտվելով ֆիլտրացիայի հիմնական օրենքից և ընդունելով, որ դեպրեսիոն կամ ճնշման մակերևույթը սիմետրիկ է ախտիվ գոտու ստորին սահմանային մակերևույթի հետ, որը միաժամանակ հանդիսանում է հոսքի ստորին մակերևույթը, ստացված են պարզ և գործնական կիրառության համար բավականաչափ ճշգրիտ բանաձևեր:

Հողվածուժ բերված բանաձևերը հիշված դեպքերի համար ներկայումս կիրառվող բանաձևերից տարբերվում են իրենց պարզությամբ:

ЛИТЕРАТУРА

1. Маскет М. Течение однородных жидкостей в пористой среде (перевод). Гостоптехиздат, М.—Л., 1949.
2. Добровольский К. И. Теоретические основания полевых методов исследования грунтов на водопроницаемость. Тифлис, 1932.
3. Отчет Арм. НИИГНМ за 1952 г. по теме № 5, часть III.

Ш. А. Шахбазян

К типизации кривых обеспеченности среднесуточных расходов рек Армянской ССР

Армянская ССР расположена в средней и частично в юго-восточной части Малого Кавказа, которая составляет северо-восточную часть Армянского вулканического нагорья.

Несмотря на сравнительно небольшие размеры территории, Армения чрезвычайно разнообразна как по своим климатическим, так и по топографическим и геологическим условиям. Бассейны горных рек Армянской ССР, благодаря вертикальной расчлененности рельефа, состоят из различных ландшафтных зон, причем каждая зона является самостоятельным источником формирования стока.

Поскольку 60% всей территории республики находится на высоте 1500—2500 м над уровнем моря, а своеобразие геологического строения некоторых речных бассейнов создает большие различия в распределении стока, основными физико-географическими признаками, определяющими условия питания армянских рек, являются высота водосбора над уровнем моря и его геологическое строение.

Источниками питания рек армянской ССР являются талые воды сезонных и высокогорных снегов, дождевые осадки и подземные воды.

Объем поверхностного стока обуславливается величиной снегозапасов и количеством осадков, а величина подземного стока определяется, прежде всего, геологическими особенностями водосборов, сложенных сильно трещиноватыми водопроницаемыми породами.

Источники питания оказывают непосредственное влияние на характер внутригодового распределения стока.

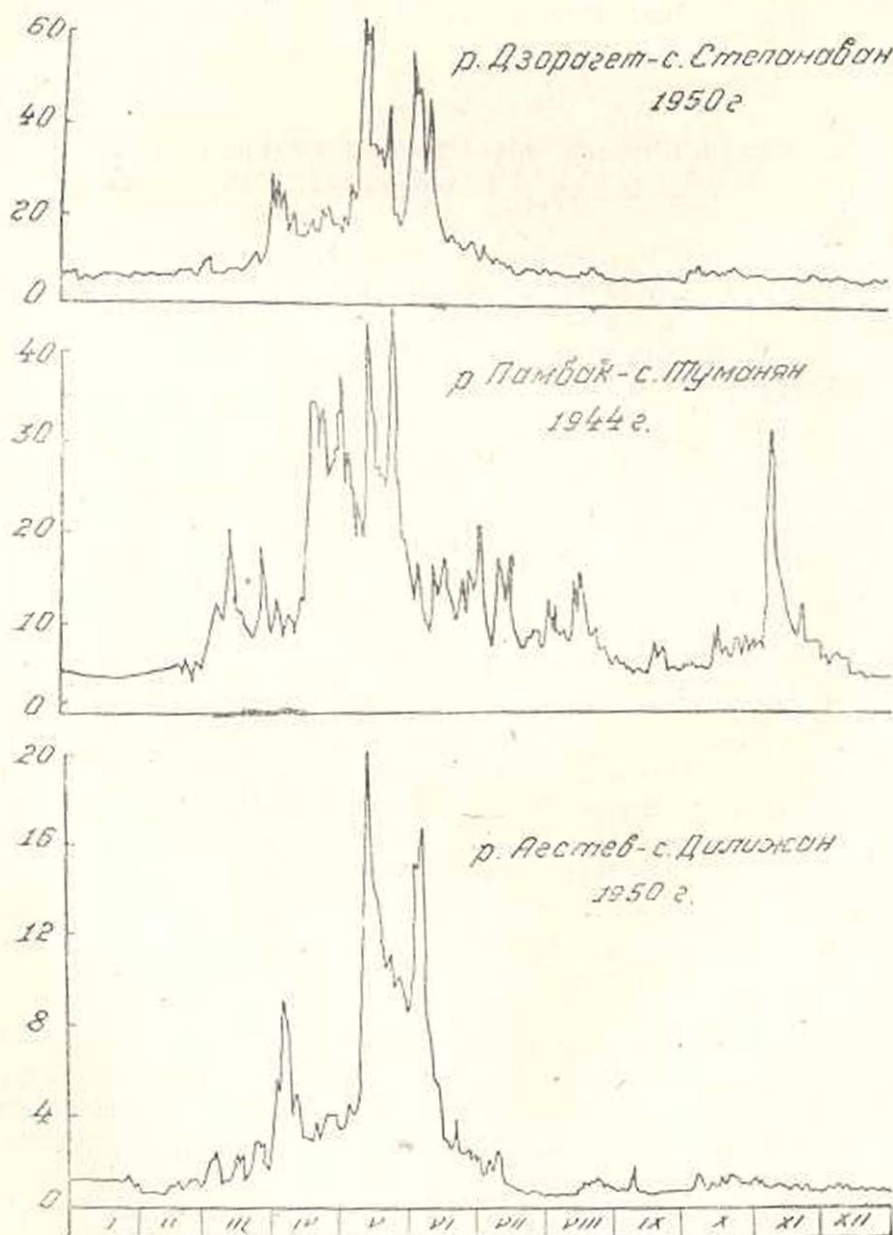
Для рек с высоким процентом дождевого стока гидрограф имеет пилообразную форму с максимумом в мае месяце. Половодье на этих реках растягивается до середины лета вследствие частого выпадения в бассейне рек дождей, которые на спаде графика изображаются в виде периодических пиков.

Доля стока от дождевых осадков наиболее значительна в северных районах, которые ограничены от остальной территории горными хребтами, тянущимися почти в широтном направлении. К таким рекам относятся Дзорагет, Памбак, Агстев (фиг. 1).

В сезонном распределении стока максимум приходится на сезон март—май, т. е. на весну, в течение которой проходит в среднем от 40 до 50% всего стока. За летний сезон июнь—август протекает

в среднем от 25 до 30% стока, около 15% стока приходится на сентябрь—ноябрь месяцы и 10% на зиму.

Значительное преобладание снеговой составляющей питания (будь то сезонные или высокогорные снега) наблюдается на реках, водосборы



Фиг. 1. Гидрографы рек с дождевым питанием.

которых занимают наиболее высокие отметки. И чем большая часть приходится на эти отметки, тем сильнее сказывается влияние высокогорных снегов.

Половодье на реках этой группы продолжается с апреля по август с максимумом в июне-июле. Здесь больше чем где-либо сказывается влияние высотной зональности бассейна на внутригодовое распределение стока. Половодье на этих реках несколько растянуто и сдвинуто во времени, что объясняется наличием вертикального температурного градиента, вызывающего неодновременное снеготаяние по всей площади водосбора.

При наличии высоких областей питания, как это имеет место на реках рассматриваемой группы, снеготаяние на этих отметках начинается после наступления соответствующих термических условий, т. е. следует за ходом температуры воздуха. Запаздывание максимумов объясняется запаздыванием максимумов таяния на самых высоких частях водосборов этих рек, покрытых высокогорными снегами и ледниками.

К таким рекам можно отнести Гехарот и Гехадзор, истоки которых расположены соответственно на восточной и западной сторонах вершины г. Арагац на отметке 3700—3500 м. над уровнем моря, а также Вохчи, Мегригет и Варденик (фиг. 2).

В сезонном распределении стока наибольшим удельным весом обладает летний период июнь—август, сток которого колеблется в пределах 40—50% от всего годового стока; за весенний период протекает в среднем 30%, а за осень около 20% годового стока. Наименьший сток приходится на зимний период—10% годового стока.

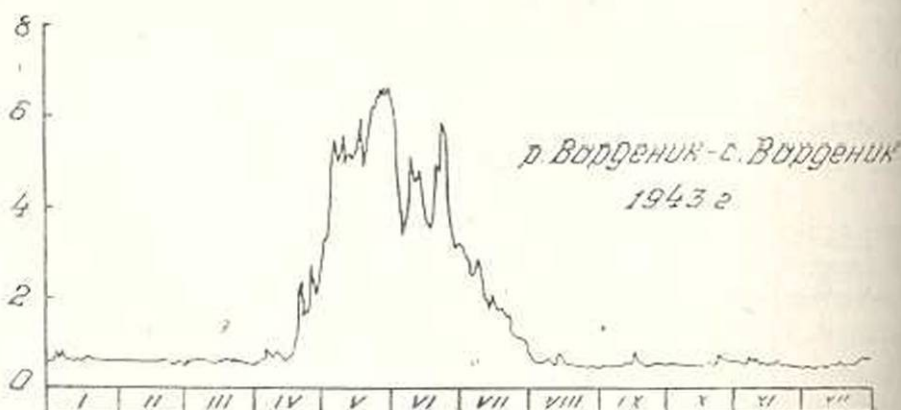
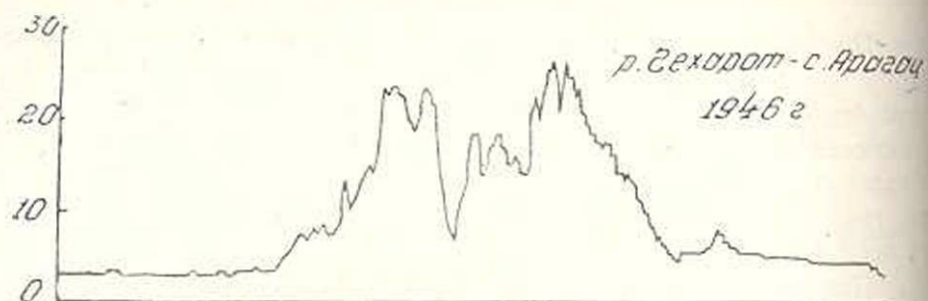
Промежуточное положение занимают реки средней части территории: Мармарик, Гомур, Дзкнагет. У этих рек большой процент снеговой составляющей и относительно высокий дождевой сток. Наименьшее значение приходится на подземный сток, что объясняется местными геологическими условиями (фиг. 3).

На реках рассматриваемой группы половодье, начинаясь в конце марта, достигает максимума в мае месяце и уже в конце июня окончательно спадает. В распределении стока по сезонам сток за весенний период колеблется в пределах 60—70% от годового стока. Зимний сток—низкий (8—9% от годового) и приближается к летнему, а иногда оказывается выше, вследствие разбора на орошение в поливной период.

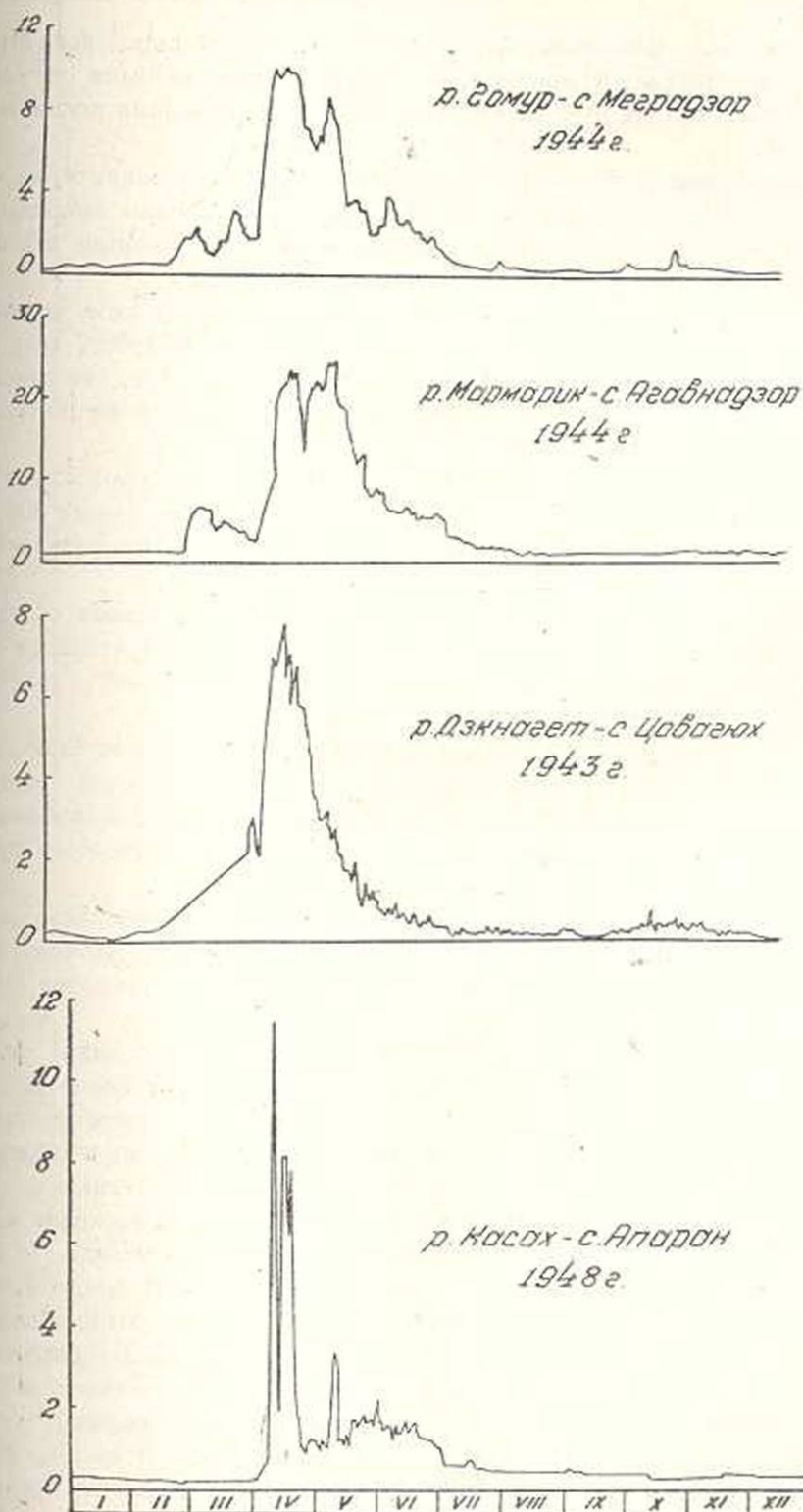
Своеобразной спецификой обладают реки с преимущественным подземным стоком, на которых сильнее всего сказывается геологическое строение водосборной площади.

На небольшой территории Армении в результате вулканических извержений, происходивших в разные исторические эпохи, встречаются площади, где сильнотрещиноватые андезитобазальты сменяются малопроницаемыми туфогенно-порфировыми формациями и участками, сложенными слабо-трещиноватыми габбро-змеевиками, известняками и другими горными породами.

В тех частях территории Армянской ССР, где преобладают сильнотрещиноватые породы, наблюдается значительная инфильтрация осадков, которые, пополняя грунтовые запасы, дают начало мощным



Фиг. 2. Гидрографы рек с высокогорно-снеговым питанием.



Фиг. 3. Гидрографы рек со снеговым питанием.

родникам. Скапливающаяся в трещинах и пустотах пород вода играет роль подземных водохранилищ, являющихся естественными регуляторами стока, перераспределяющими его между периодами половодья и меженью.

Половодье здесь выражено одним пиком, приходящимся на май, а для р. Севджур — на апрель. Начало половодья обычно наблюдается в конце марта, спад кончается в конце июня с небольшими отклонениями.

Сюда относятся реки с наиболее зарегулированным режимом стока, как-то Гаварагет, Азат, Севджур (фиг. 4). Водность этих рек зависит от колебаний подземного питания из года в год, что обуславливается термическими условиями осени и зимы, а также интенсивностью весеннего снеготаяния.

Относительная величина преобладающего стока приходится на весну или на лето, составляя в среднем для каждого сезона 30% от всего стока; остальные 40% приходятся на осень и зиму, распределяясь поровну между этими сезонами.

Степень зарегулированности стока рек Армении находится в прямой зависимости от геологических особенностей ее территории, в связи с чем величина подземного стока колеблется от 15% годового стока для р. Дззнагет до 94% для р. Севджур.

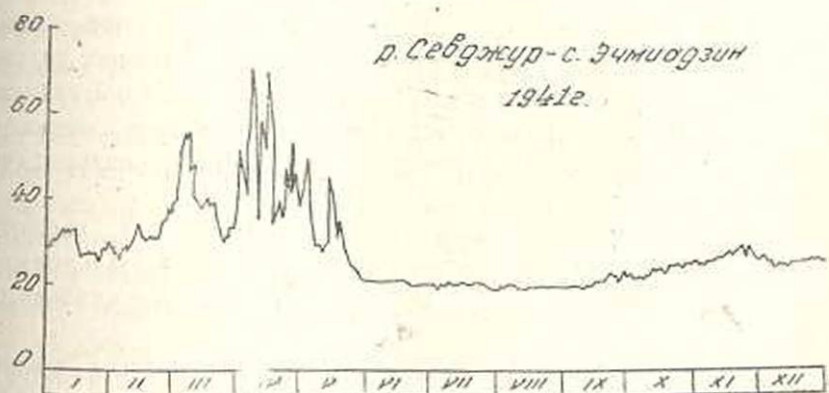
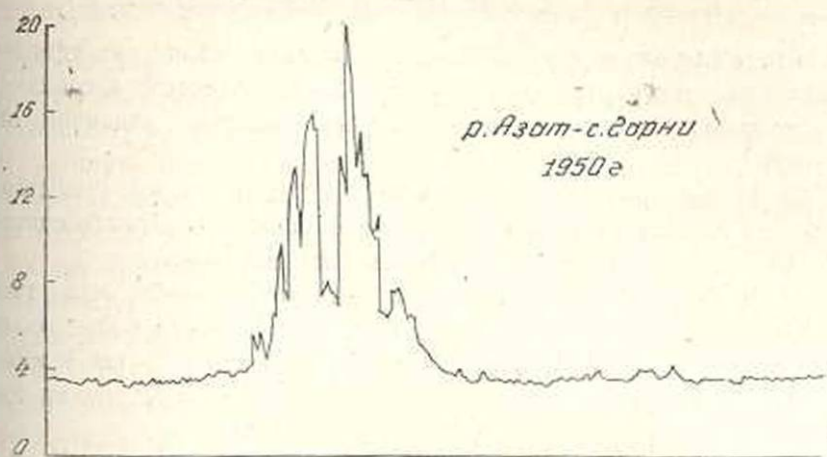
Таким образом, все источники питания рек Армянской ССР зависят в той или иной степени от климатических особенностей республики, которые находятся в непосредственной связи с вертикальной расчлененностью рельефа, а также от характера геологического строения рассматриваемой территории.

Характер питания реки несомненно влияет на форму гидрографа, а следовательно, и на очертание кривой обеспеченности суточных расходов, которая выражает продолжительность стояния расходов, превышающих или равных данному.

Внутригодовой ход стока в виде кривых обеспеченности суточных расходов независимо от их хронологии имеет особенно важное значение при водохозяйственных расчетах для учета энергоресурсов рек и использования их с целью выработки электроэнергии и представляет интерес не только для гидрологов, но и для энергетиков.

Для построения кривых обеспеченности суточных расходов воды за многолетний период существует, как известно, два метода. По первому методу (обобщенному) все суточные расходы воды многолетнего периода располагаются в убывающем порядке от абсолютного максимума до абсолютного минимума. Второй метод (средний) построения кривых обеспеченности суточных расходов воды заключается в том, что с помощью годичных таблиц или графиков суточных расходов осредняется ордината одинаковой обеспеченности (максимум 8%, 25%, 50%, 72%, 90% и минимум), на основании чего строится средняя кривая обеспеченности.

Эти два типа кривых обеспеченности отличаются друг от друга



Фиг. 4. Гидрографы рек с подземным питанием.

тем, что абсолютная или обобщенная кривая является результатом осреднения ежегодных частот или обеспеченностей, а средняя кривая — результатом осреднения ежегодных расходов заданной обеспеченности.

Д. И. Кочерин [1] на основании проведенного им сопоставления средней и обобщенной кривой обеспеченности для Днепра считал, что средняя кривая дает преувеличенные распределения.

И. В. Егизаров [2] придерживается того мнения, что так как обобщенная кривая правильно учитывает количество воды, охватывая при этом как максимум за весь период наблюдений, так и минимум, то только эта кривая может применяться при построении графика мощности.

Того же мнения придерживаются С. Н. Крицкий и М. Ф. Менкель [3], находя, что пользование средней кривой обеспеченности при проектировании гидростанций вносит систематическую ошибку в большинстве случаев в недоступную для практики сторону.

В. А. Урываев [4] считает, что «более близкой к некоторому типовому распределению является средняя кривая обеспеченности, занимающая промежуточное положение в пределах колебаний кривых обеспеченности расходов отдельных лет».

По мнению Д. А. Соколовского [5] для характеристики расходов в среднем по распределению году применение «средних» кривых обеспеченности вполне рационально.

В. Г. Андреянов [7] находит, что средняя кривая обеспеченности по сравнению с обобщенной кривой более устойчива, так как ее экстремальные ординаты меньше зависят от изменения периода и пункта наблюдений. Кроме того, она дает характеристику среднего типового внутригодового распределения стока и соответствует среднему типовому гидрографу, получаемому путем осреднения по одинаковым фазам режима стока, а не по одинаковым датам.

Рассматривая эти два приема, следует отметить, что каждый из методов осреднения должен применяться в определенных условиях.

Обобщенная кривая, характеризующая многолетний размах колебаний расхода воды, применяется при проектировании гидроэлектростанций, водоснабжающих установок и пр., когда оцениваются экстремальные условия их работы.

Средняя кривая представляет собой соотношения, наблюдаемые в середине по водности и по распределению стока воды и должна применяться в тех случаях, когда исследуются типичные условия работы установки.

Для наших расчетов мы должны пользоваться средней частью кривых обеспеченности, а в этой части средние и обобщенные кривые сходятся достаточно близко.

Сопоставление средней и обобщенной кривой для ряда рек Армянской ССР подтвердило положение М. С. Торгомяна [8], что в большинстве случаев отношение ординат обеих кривых колеблется от 0,91

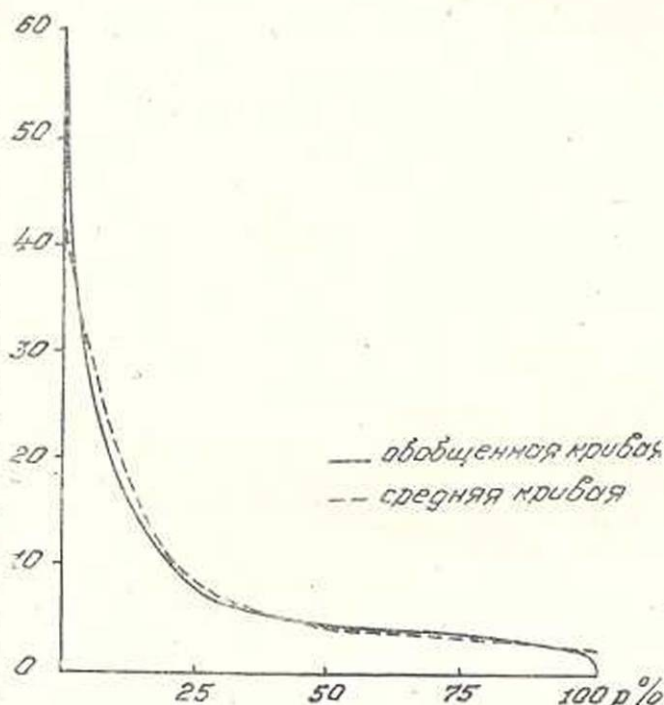
до 1,5. В средней части это отношение не превышает 0,97—1,03. Следовательно, использование для выявления типов кривых обеспеченности суточных расходов рек Армянской ССР средних кривых можно считать вполне закономерным.

Сопоставление средней и обобщенной кривых обеспеченности суточных расходов на р. Памбак с. Мегрут показано на фиг. 5.

Анализ кривых обеспеченности, построенных по материалам на 21 реке республики, позволил выявить типы кривых обеспеченности суточных расходов рек Армянской ССР.

В качестве критерия для сравнения отдельных водотоков принят предложенный Д. Л. Соколовским коэффициент естественной зарегулированности φ , который для рек Армении колеблется в пределах 0,45—0,85 с небольшими отклонениями в ту или другую сторону.

На величину этого коэффициента эк-



Фиг. 5. Средняя и обобщенная кривые обеспеченности суточных расходов р. Памбак—с. Мегрут.

стремальные участки, особенно в области максимумов, влияют очень незначительно, поэтому для сравнительных характеристик проектируемых ГЭС пользуются средними частями кривых обеспеченности.

Коэффициент естественной зарегулированности изменяется, с одной стороны, по географическим зонам, следовательно, зависит от зональных условий, с другой стороны, зависит от азональных факторов, из которых самым существенным для условий Армении является характер подстилающих грунтов и гидрогеологические условия.

Д. Л. Соколовский [6] называет этот коэффициент базисной частью гидрографа или базисным стоком, так как коэффициент естественной зарегулированности стока представляет собой площадь нижней части гидрографа, ограниченной сверху средним многолетним расходом и выражает долю стока, включающую грунтовый сток, а также небольшую часть поверхностного стока половодий и паводков. Величина базисной части стока зависит от естественной зарегулированности и

аккумулирующих свойств водосбора и может служить довольно надежным показателем естественной зарегулированности стока различных водотоков.

Глубокий анализ материалов наблюдений подтвердил классификацию рек Армянской ССР по признаку зарегулированности М. С. Торгомяна [9], который по этому признаку разделил все реки Армянской ССР на три категории:

I. Слабозарегулированные $\varphi_3 < 0,60$; II. Среднезарегулированные $\varphi_3 = 0,60 - 0,75$ и III. Сильнозарегулированные $\varphi_3 > 0,75$.

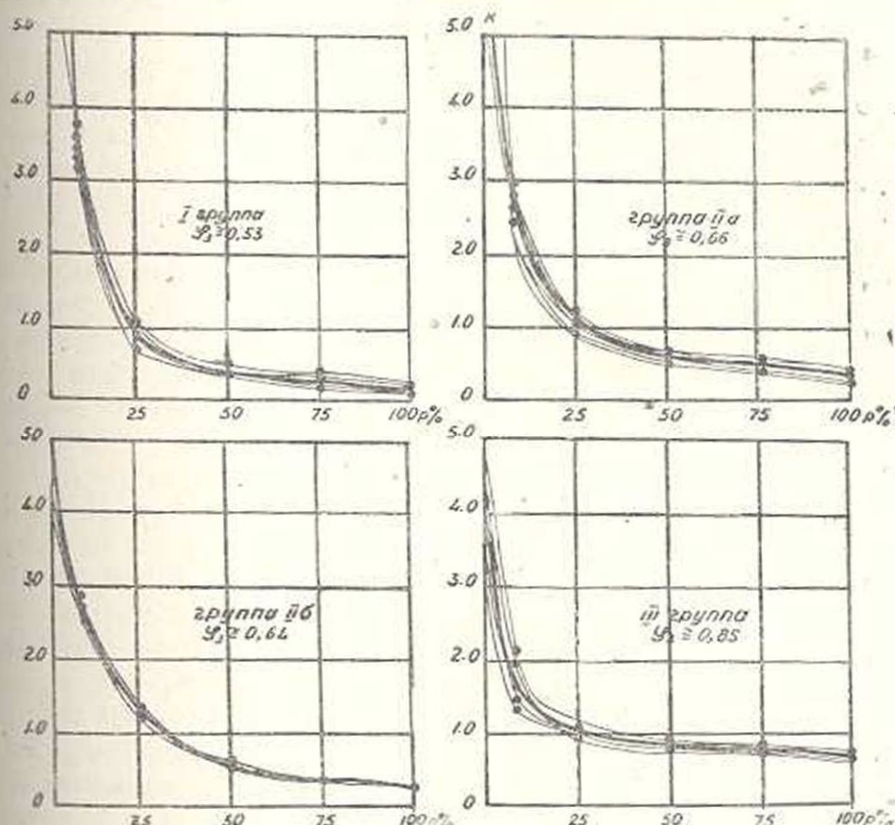
Таблица 1

Классификация рек Армянской ССР по типу кривых обеспеченности
суточных расходов

Тип реки	Река—пункт	Мин.	90%	75%	50%	25%	8%	Макс.	φ_3
I. Слабозарегулированные $\varphi_3 < 0,60$	Мармарик—Агавнадзор	0,18	0,21	0,26	0,37	0,96	3,67	6,52	0,52
	4 омур—Меградзор	0,12	0,16	0,20	0,31	0,98	3,52	9,41	0,51
	Дакнагет—Цовагюх	0,07	0,13	0,18	0,30	0,82	3,72	10,6	0,49
	Далар—Араакан	0,17	0,27	0,36	0,48	1,03	3,11	8,80	0,56
	Веди—Карабахлар	0,17	0,29	0,37	0,48	0,88	3,29	7,71	0,59
	Аргичи—В. Геташен	0,27	0,33	0,40	0,43	0,66	3,25	11,5	0,55
	Касах—Анаран	0,18	0,23	0,25	0,33	0,68	3,24	15,2	0,48
		0,17	0,23	0,29	0,39	0,86	3,40	10,0	0,53
II. Среднезаре-гулированные $\varphi_3 = 0,60 - 0,75$	Гехарот—Арагац	0,24	0,30	0,35	0,60	1,26	2,73	4,56	0,62
	Меграгет—Мегра	0,25	0,36	0,40	0,56	1,37	2,64	3,97	0,65
	Вохчи—Кафан	0,22	0,28	0,35	0,51	1,43	2,88	4,32	0,62
	Варденик—Варденик	0,24	0,30	0,34	0,48	1,15	3,02	7,40	0,60
		0,24	0,31	0,36	0,54	1,31	2,82	5,06	0,64
III. Среднезарегулированные $\varphi_3 = 0,60 - 0,75$	Касах—Аштарак	0,37	0,44	0,49	0,58	0,87	2,41	9,60	0,66
	Арпа—Ареви	0,30	0,36	0,41	0,52	1,02	2,96	5,60	0,64
	Ахури—Кавс	0,35	0,53	0,59	0,65	0,86	2,27	6,92	0,70
	Памбак—Меграут	0,28	0,37	0,46	0,59	1,06	2,76	5,26	0,65
	Памбак—Туманян	0,25	0,35	0,43	0,51	1,18	2,65	6,01	0,63
	Агстев—Дилижан	0,20	0,28	0,34	0,55	1,18	2,86	6,85	0,64
	Иджеван	0,17	0,27	0,33	0,53	1,17	2,91	7,07	0,62
	Воротан—Ангехакот	0,32	0,39	0,42	0,46	0,84	2,68	6,74	0,62
	Эйваз-ар	0,44	0,49	0,53	0,61	0,98	2,60	5,34	0,70
	Дзорагет—Степанаван	0,37	0,46	0,53	0,68	1,15	2,20	5,80	0,73
	Н. р. Гяргар	0,38	0,45	0,53	0,67	1,15	2,21	6,14	0,72
		0,31	0,40	0,46	0,58	1,04	2,59	6,50	0,66
III. Реки сильно-зарегулированные $\varphi_3 > 0,75$	Азат—Гаран	0,59	0,64	0,69	0,76	0,96	1,94	4,34	0,80
	Зовашен	0,60	0,66	0,68	0,73	0,89	2,13	4,86	0,79
	Севджур—Эчмиадзин	0,67	0,71	0,79	0,92	1,02	1,34	3,53	0,88
	Гаваргет—Норадуз	0,69	0,76	0,82	0,88	1,02	1,43	3,38	0,89
	Джил—Джил	0,59	0,67	0,75	0,85	1,20	1,60	3,00	0,86
		0,63	0,69	0,75	0,83	1,02	1,69	3,82	0,85

Для первой группы среднее значение $\varphi_a = 0,53$, для второй группы $\varphi_a \approx 0,66$, для третьей группы $\varphi_a \approx 0,85$ (таблица 1, фиг. 6).

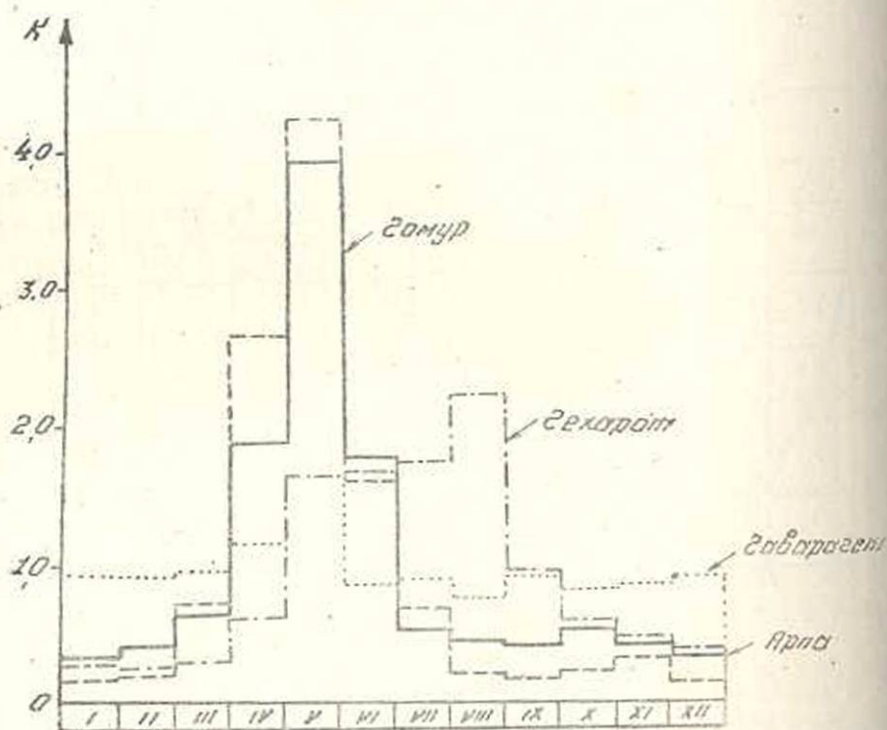
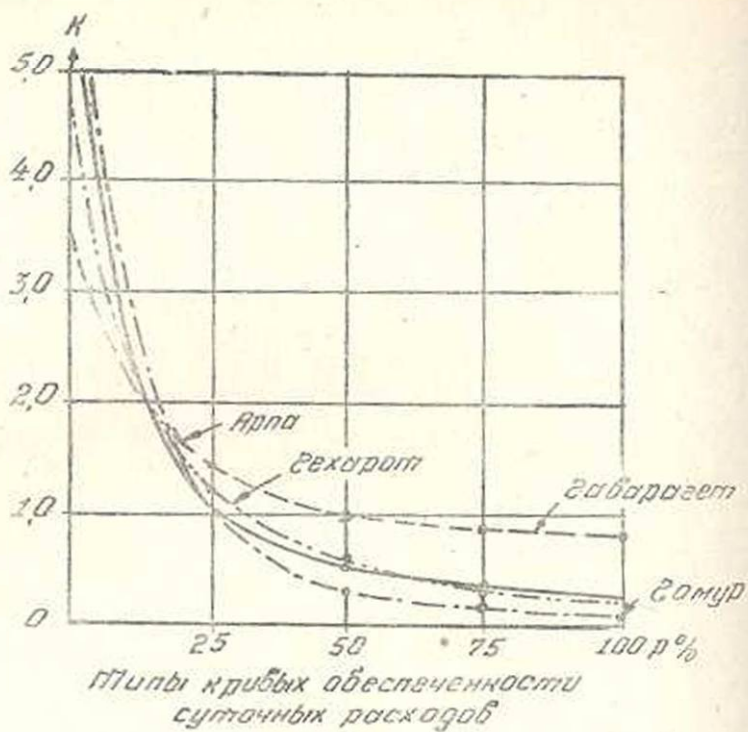
Наличие вполне определенных трех типов рек обуславливается разнообразными условиями питания горных водотоков и своеобразной геологической структурой территории республики. В самом деле, в горных бассейнах условия питания рек не могут быть однообразны, поскольку географические факторы, определяющие условия питания, меняются по длине реки. Поэтому нередки случаи, когда одна и та же река по длине меняет свой режим и может быть отнесена в верхней своей части к одной группе, а в средней и нижней — к другой (р. Казах). Картина усугубляется своеобразной геологической структурой территории республики, которая, нередко приобретая первостепенное значение, затушевывает роль источников питания.



Фиг. 6. Типы кривых обеспеченности суточных расходов в зависимости от показателя естественной зарегулированности.

В зависимости от того или иного характера распределения стока изменяется и кривая обеспеченности среднесуточных расходов, принимая тот или иной вид.

На фиг. 7 приведены кривые обеспеченности и помесичное распределение расходов для некоторых рек Армянской ССР, отличающихся друг от друга по своему типу питания.



Помесячное распределение стока в зави-
симости от источников питания

Кривая обеспеченности для р. Гомур, отнесенной к I группе рек (см. табл. I) со слабозарегулированным стоком, имеет крутое очертание с наибольшим $K_{\max}$ и наименьшим $K_{\min}$.

На графике помесечного распределения у р. Гомур низкая межень и высокий максимум половодья. К этой же группе относятся рр. Мармарик, Далар, Дзкнагет и др., со смешанным питанием. У большинства рек этой группы величина подземного стока в силу местных геологических условий мала и составляет не более 25—30% от суммарного стока.

Вторая группа, разбитая на две подгруппы в соответствии с классификацией по внутригодовому ходу стока и источникам питания, характеризуется более равномерным режимом; здесь величины модульных коэффициентов малых обеспеченностей выше, а больших обеспеченностей ниже, чем у первой группы.

Первая подгруппа, к которой отнесены реки с половодьем в теплую часть года, более определенная как в смысле внутригодового хода стока, так и в смысле источников питания, каковыми являются высокогорные снега и ледники. Сюда относятся рр. Гехарот, Мегригет, Вохчи, Варденик.

Как видно из фиг. 7, питание р. Гехарот высокогорными снегами и ледниками создает на месячном гидрографе сдвиг периода половодья с весны на лето. Резко отличаясь по своему хронологическому графику, р. Гехарот по очертанию кривой обеспеченности и по величине мало отличается от р. Арпа, которая отнесена ко второй подгруппе среднезарегулированных рек, со смешанным питанием (см. табл. I).

В эту же подгруппу входят реки с преобладающим весенним половодьем—Воротан, Ахурян, Касах в своем среднем и нижнем течении и реки с половодьем, переходящим в летние паводки—Памбак, Агстев, Дзорагет.

В третью группу входят сильнозарегулированные реки республики—Азат, Севджур, Гаварагет. Режим этих рек совершенно отличен от режима предыдущих рек: модульные коэффициенты нижней части кривой здесь значительно выше по сравнению с другими реками, зато модульные коэффициенты верхней части уступают таковым остальных рек. Питаются реки этой группы преимущественно за счет подземных источников. Высокое значение подземного стока выравнивает гидрограф и уплачивает форму кривой обеспеченности суточных расходов. Связь между источниками питания и формой кривой обеспеченности наиболее наглядно видна на примере р. Гаварагет (см. фиг. 7).

Проведенные исследования формы кривых обеспеченности суточных расходов показывают, что вогнутость кривой зависит от степени естественной зарегулированности стока и тем она меньше, чем более зарегулирована река.

Подобный анализ кривых обеспеченности суточных расходов проведен для территории Грузинской ССР Г. Н. Хмаладзе [10], составив-

шим схематическую карту районирования кривых обеспеченности в зависимости от условий питания.

Ниже, в табл. 2, приводятся характеристики кривой обеспеченности рассмотренных типов рек.

Как видно из табл. 2, начиная с 25% обеспеченности величины ординат кривых обеспеченности возрастают от первой к третьей группе.

Таким образом, если у слаборегулированных рек амплитуда колебания расходов заключается приблизительно между 10—15 от нормы годового стока для максимумов и 0,10—0,20 для минимумов, то у сильно регулированных рек эта амплитуда уменьшается, достигая 3—5 для максимумов и 0,6—0,7 для минимумов.

Таблица 2

Тип реки	I	IIa	IIб	III
Вид питания	Слаборегулированные	Среднезарегулирован.		Сильнозарегулирован.
характеристика расхода	смешанное питание	высокогорное снегов. и ледников. питание	смешанное питание	преимуществ. подземное питание
Минимальн.	0,17	0,24	0,31	0,63
50%	0,23	0,31	0,40	0,69
75%	0,29	0,36	0,46	0,75
50%	0,39	0,54	0,58	0,83
25%	0,86	1,31	1,04	1,02
8%	3,40	2,82	2,9	1,69
Максимальн.	10,0	5,06	6,50	3,32
	0,53	0,64	0,66	0,85

Принимая за исходный параметр коэффициент естественной зарегулированности φ_3 и установив в зависимости от него тип реки, представляется возможным разбить территорию Армении на районы распространения отдельных типов рек, а следовательно и кривых обеспеченности суточных расходов (фиг. 8).

Карта дает возможность установить величину φ_3 для неисследованных рек, после чего, имея дополнительные параметры $k_{мк}$ и $k_{мн}$, можно построить кривую обеспеченности суточных расходов для неизученной реки по методу Урываева-Андреянова [7]. Методика определения $k_{мк}$ и $k_{мн}$ приведена в отдельной работе.

Следует отметить, что вследствие недостаточности гидрометрических данных установленные границы районов являются ориентировочными и, по мере накопления новых данных, должны уточняться.

В ы в о д ы

1. В качестве универсальной гидрологической характеристики, позволяющей разбить все реки Армянской ССР на группы, принят коэффициент естественной зарегулированности φ_3 . В зависимости от

величины этого коэффициента все реки республики могут быть разделены на три категории: $\varphi_3 < 0,60$ (слабая зарегулированность), $\varphi_3 = 0,60 - 0,75$ (средняя) и $\varphi_3 > 0,75$ (сильная).

2. На основании установленных типов рек, в зависимости от характера зарегулирования, составлена схематическая карта распространения отдельных типов рек, а следовательно, и кривых обеспеченности суточных расходов на территории Армянской ССР.

Водно-энергетический институт
АН Армянской ССР

Поступило 24 X 1956

Շ. Ա. Շահբազյան

ՀԱՅԿԱԿԱՆ ՍՍՌ-Ի ԳԵՏԵՐԻ ՄԻՋԻՆ ՕՐԱԿԱՆ ԵԼՔԵՐԻ ԱՊԱՀՈՎՎԱԾՈՒ- ԹՅԱՆ ԿՈՐԵՐԻ ՏԻՊԱԿԱՆԱՑՄԱՆ ՀԱՐՅԻ ՇՈՒՐՁԸ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հայկական ՍՍՌ-ի գետերի օրական ելքերի ապահովվածության կորերի ուսումնասիրության ժամանակ նպատակահարմար է օգտագործել «միջին» կորերը, որոնք արդյունք են տրված ապահովվածության տարեկան ելքերի միջինացման: Ըստ բնական կանոնավորման գործակցի մեծության, Հայկական ՍՍՌ-ի բոլոր գետերը բաժանվում են երեք խմբի: Գետերի ընդունված ախտերի համար կանոնավորման բնույթի համաձայն, կազմված է Հայկական ՍՍՌ-ի գետերի առանձին տիպերի, նետևորար և օրական ելքերի ապահովվածության կորերի, ռաջոնացման սխեմատիկ բարակը:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Кочерин Д. И. Вопросы инженерной гидрологии. Энергоиздат, 1932.
2. Егиззров И. В. Гидросиловые установки, ч. I. Энергоиздат, 1934.
3. Крицкий С. Н. и Менкель М. Ф. Расчеты речного стока. Госстройиздат, 1934.
4. Урылаев В. А. Обеспеченность расходов в году рек Европейской части ССР. Тр. НИУ ГМС, Сер. IV, вып. 2. Гидрометеиздат, 1941 (224).
5. Соколовский Д. Л. Гидрологические и водохозяйственные расчеты при проектировании Малых ГЭС. Гидрометеиздат, 1916.
6. Соколовский Д. Л. Речной сток. Гидрометеиздат, 1952.
7. Андреев В. Г. Построение кривых обеспеченности суточных расходов и кривых использования стока при отсутствии наблюдений. Тр. ГГИ, вып. 14 (68), Гидрометеиздат, 1949.
8. Торгомян М. С. Водноэнергетические характеристики незарегулированных дери-вационных ГЭС, входящих в гидроэнергосистему. Автореферат диссертации. Ереван, 1953.
9. Торгомян М. С. Характеристика водных ресурсов горных рек с точки зрения их энергетического использования. Изв. АН Армянской ССР, серия ФМЕТ наук, VIII, 2, 1955.
10. Хмаладзе Г. Н. Типовые кривые обеспеченности средних суточных расходов рек Грузии. Метеорология и гидрология. 3, 1953.

Г. О. Меликян, К. А. Тер-Мкртчян

Системы отопления на „перегретой воде“

Водяные системы отопления получили широкое распространение в отопительной технике.

В жилищных и гражданских зданиях температура теплоносителя в системах ограничивается из гигиенических соображений. При этом исходят из того, что повышение средней температуры поверхности нагрева отопительных приборов приводит к интенсивному разложению оседающей на приборы пыли, снижая тем самым гигиенические качества воздуха. Ранее предполагалось, что вследствие больших значений коэффициента теплоотдачи от воды к стенке прибора, температура на поверхности последнего может быть практически приравнена к температуре теплоносителя.

Исходя из этого прежними нормами [1] для систем водяного отопления были установлены следующие температуры теплоносителя:

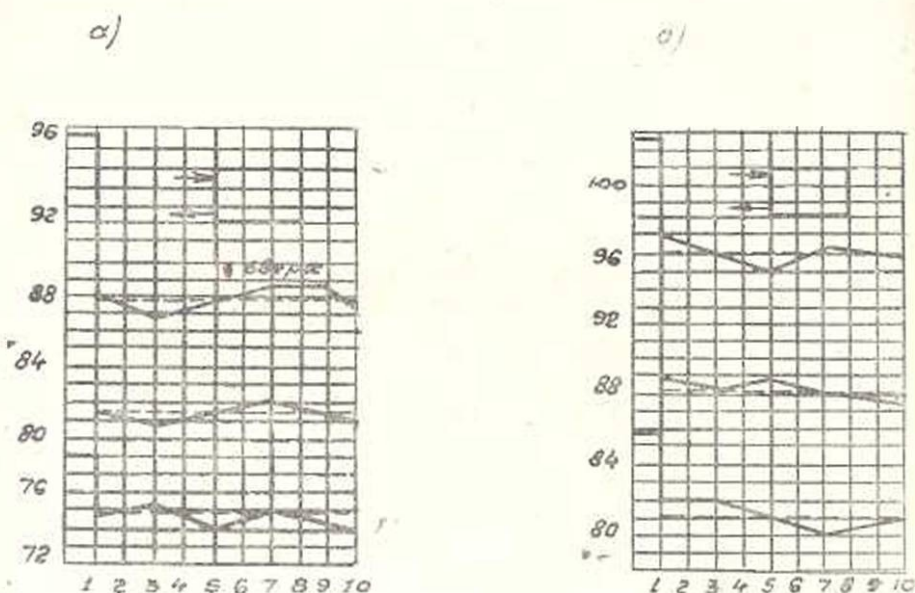
а) для стационарных лечебных заведений, детских садов и ясель $t_r = 85^\circ\text{C}$ и $t_0 = 65^\circ\text{C}$, $t_{cp} = 75^\circ\text{C}$,

б) для жилых и коммунальных зданий $t_r = 95^\circ\text{C}$, $t_0 = 70^\circ\text{C}$, $t_{cp} = 82,5^\circ\text{C}$.

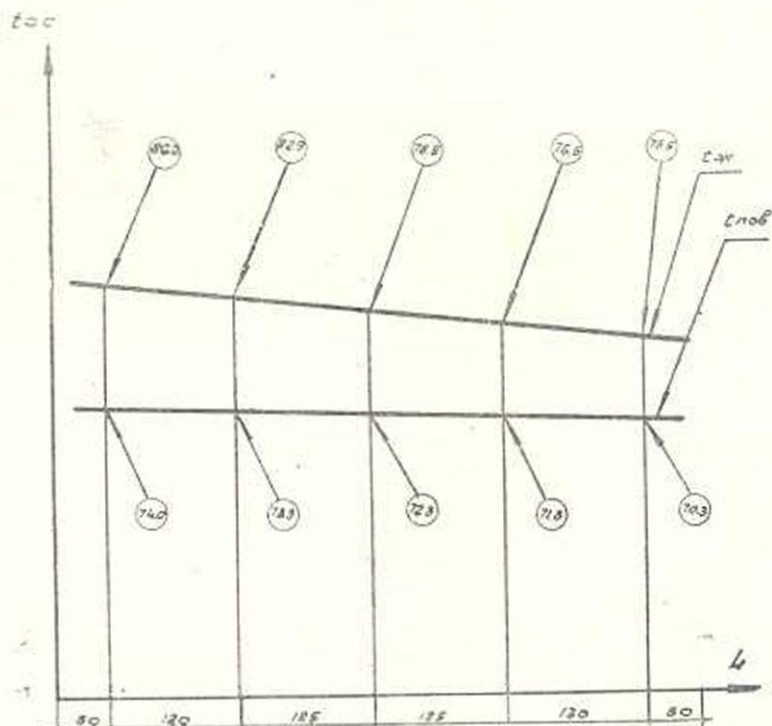
где t_r , t_0 и t_{cp} — температуры теплоносителя на входе в прибор, на выходе и средняя.

Однако исследования последних лет показали, что температура поверхности нагрева значительно отстает от температуры теплоносителя вследствие того, что теплообмен внутри прибора происходит при явно выраженном ламинарном режиме с развитым тепловым пограничным слоем, обуславливающим значительный перепад температур между теплоносителем и поверхностью нагрева.

Для примера на фиг. 1 приведено распределение температур на поверхности прибора по данным КТИС [2]. Кривые „а“ соответствуют воде с температурой до 100°C , кривая „б“ — перегретой воде. Как видно из приведенных кривых, температуры на поверхности прибора значительно отстают от температуры теплоносителя. Так, в случае, соответствующем фиг. 1а, разность температур между входящим теплоносителем и поверхностью в верхней части прибора составляет $10,7^\circ\text{C}$, а средних температур теплоносителя и поверхности — $7,0^\circ\text{C}$. По фиг. 1 „б“ эти разности соответственно составляют $9,1$ и $7,4^\circ\text{C}$.



Фиг. 1. Распределение температур на поверхности нагревательных приборов.
 а — при расходе через прибор 100 л/час, $t_r = 95,7^\circ$, $t_0 = 67^\circ$, $t_n = 21,3$,
 б — при расходе через прибор 97 л/час, $t_r = 105,1$, $t_0 = 85,6$, $t_n = 22,9$.



Фиг. 2. Изменение температуры теплоносителя по высоте прибора и соответствующей температуры на поверхности.
 L — расстояние от входного отверстия теплоносителя.

На фиг. 2 приведены температуры теплоносителя в различных сечениях радиаторной колонки и соответствующие им температуры на поверхности, по данным Белорусского политехнического института [3]. Разность температур между теплоносителем и прибором в верхней части составляет 12,2, а в среднем — 8,7°C.

Таким образом создается реальная возможность подачи теплоносителя в нагревательные приборы систем центрального водяного отопления с более высокой температурой, не выходя из допустимого гигиенического предела температуры на поверхности нагрева.

Это обстоятельство, очевидно, учтено новыми нормами проектирования [4], поскольку там нормируется уже не температура теплоносителя, а температура поверхности нагрева прибора, каковая не должна превышать $t_{\text{пов}} \leq 95^\circ\text{C}$ для жилых и общественных зданий и $t_{\text{пов}} \leq 85^\circ\text{C}$ для зданий с повышенными санитарно-гигиеническими требованиями.

Однако до сих пор при проектировании систем водяного отопления температура теплоносителя принимается в пределах $t_r = 95^\circ\text{C}$; $t_r = 85^\circ\text{C}$, вследствие чего температура поверхности нагревательного прибора оказывается значительно ниже, чем это предусмотрено нормами. Если исходить не из температуры теплоносителя, а из температуры поверхности нагрева, то можно значительно повысить температуру теплоносителя и тем самым достичь существенной экономии металла как за счет поверхностей нагрева, так и за счет трубопроводов.

При выборе температуры теплоносителя необходимо также иметь в виду, что вследствие сезонного характера отопительной нагрузки, максимальная температура теплоносителя (т. е. та, которая принимается при проектировании системы) поддерживается весьма короткое время.

В табл. 1 приведены примерные продолжительности стояния наружных температур за отопительный сезон для некоторых городов Советского Союза. На основании данных таблицы составлен график на фиг. 3.

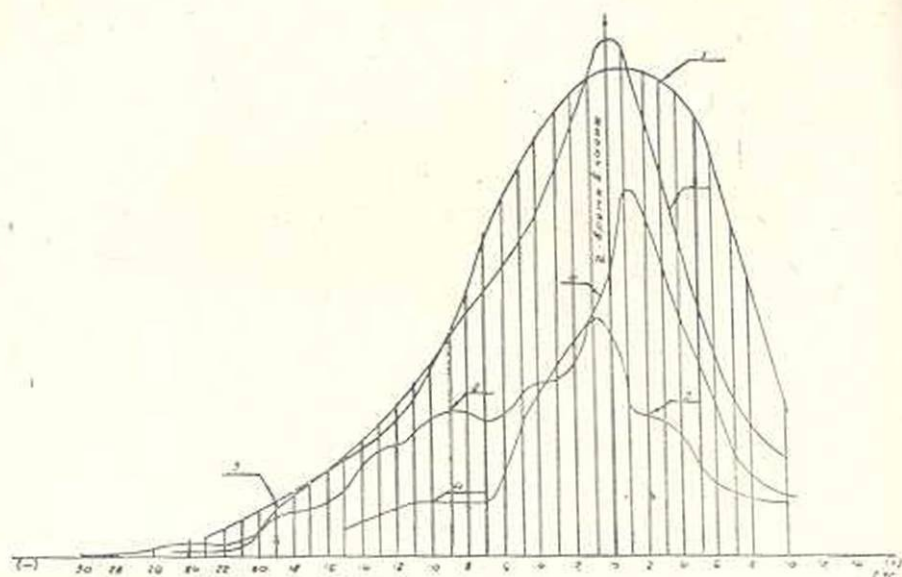
Из табл. 1 видно, что продолжительность стояния расчетной наружной температуры в данной местности по сравнению с продолжительностью всего отопительного периода незначительна.

Так, например, для г. Харькова система отопления работает на полной тепловой нагрузке, соответствующей расчетной наружной температуре — $t_{\text{нр}} = -23^\circ\text{C}$, всего лишь 53 часа, что по отношению к длительности всего отопительного сезона составляет ~1,3%.

То же самое имеет место и для других городов, приведенных в табл. 1 и на графике. Из рассмотрения графика видно, что кривая продолжительности стояния температур имеет ярко выраженный пик, соответствующий средним температурам отопительного сезона.

Из рассмотрения графика нетрудно убедиться, что расчетные параметры поддерживаются в системе только на очень небольшой про-

межуток, все остальное время система должна работать с более низкими температурами теплоносителя, так как повышение наружной



Фиг. 3. Продолжительности стояния наружных температур для некоторых городов Советского Союза.

1—Харьков, 2—Москва, 3—Ленинград, 4—Одесса.

температуры влечет за собой соответственное понижение температуры теплоносителя.

Если зависимость коэффициента теплопередачи нагревательного прибора от температурного напора выразить функцией вида

$$k = a \Delta \theta^m, \quad (1)$$

то температуры теплоносителя на входе и выходе из прибора определяются из следующих выражений

$$t_r t_2 = t_n + \Delta \theta \left(\frac{t_n - t_n'}{t_n - t_n} \right)^{\frac{1}{m}} + \Delta t \frac{t_n - t_n'}{t_n - t_n}, \quad (2)$$

$$t_0 = t_n + \Delta \theta \left(\frac{t_n - t_n'}{t_n - t_n} \right)^{\frac{1}{m}} - \Delta t \frac{t_n - t_n'}{t_n - t_n}, \quad (3)$$

где: t_n и t_n' — температуры в отапливаемых помещениях и наружная расчетная,

t_r и t_0 — температуры на входе в прибор и выходе из него при наружной температуре t_n ,

$\Delta \theta$ — расчетный температурный напор нагревательного прибора,

Δt — расчетный перепад температур теплоносителя в нагревательном приборе.

Таблица 1

Число часов отопительного сезона с одинаковой температурой наружного воздуха

Расчетная температура наружного воздуха в °C	Наименование городов					
	Москва	Ленинград	Харьков	Ростов н/д.	Одесса	Иркутск
1	2	3	4	5	6	7
-38						60
-37						
-36						120
-35						
-34						
-33						280
-32						
-31						
-30	8					
-29						
-28						
-27	5					600
-26						
-25	26	16		28		
-24						
-23	35	20	53			
-22						800
-21	48					
-20		72		83		
-19	113					
-18			182			800
-17	114					
-16		240		108		
-15	187				72	
-14						
-13	288		400			
-12		408				900
-11	338					
-10					144	
-9	392					
-8		672	740			
-7	368				144	900
-6						
-5	443			1200	360	
-4		936				
-3	475		1210			500

(продолжение табл. 1)

1	2	3	4	5	6	7
-2						
-1	648				648	
0		1416		2600		
+1	398				1008	
+2			1340			700
+3	374					
+4		816			624	
+5	245					
+6			400			
+7	168				264	
+8		346				
Всего:	4993	4962	4325	4300	3264	5660
Среднегодовая температура в °C	+3,6	+4,1	+6,7	+9,2	+0,9	-1,3
Средняя температура за отопительный период в °C	-5,3	-3,7	-3,5	-2,1	-0,3	-20,9

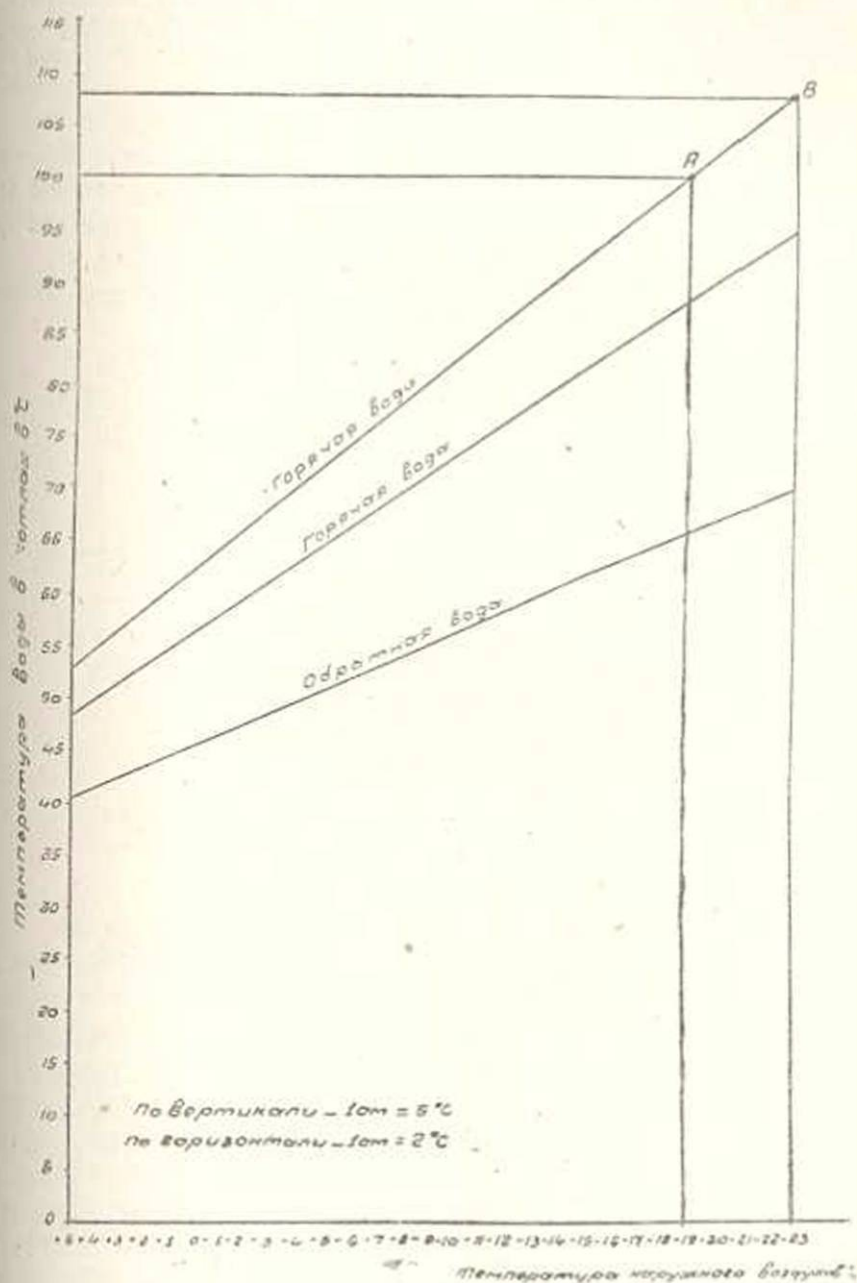
На фиг. 4 приведен график изменения температуры теплоносителя в зависимости от наружной температуры, построенной по формулам (2) и (3) для гор. Харькова ($t_n = -23^\circ\text{C}$), причем для температуры горячей воды даны две кривые, соответствующие расчетным температурам $t_r = 95^\circ\text{C}$ и $t_r = 108^\circ\text{C}$.

На температурной кривой, соответствующей второму случаю ($t_r^{\max} = 108^\circ\text{C}$), выделен участок АВ, соответствующий режимам с температурой теплоносителя выше 100°C . Как видно из графика, этому участку соответствует интервал изменения наружной температуры от -18°C до -23°C .

Из таблицы же 1 следует, что система отопления эксплуатируется в указанном интервале наружных температур всего лишь 235 часов, что составляет $\sim 5\%$ всей продолжительности отопительного сезона. Что же касается самой температуры поверхности нагрева, то она будет еще ниже и всегда меньше допускаемого существующими нормами предела.

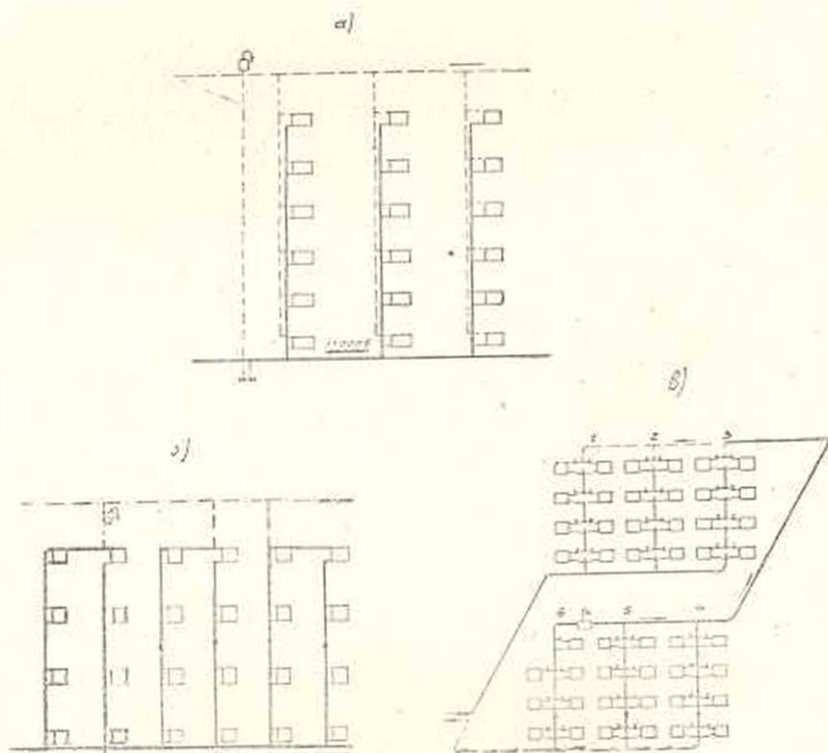
Между тем и до настоящего времени при проектировании систем отопления по обычным схемам, температура теплоносителя совершенно необоснованно принимается не выше 95°C . Наряду с этим, очевидные экономические преимущества применения теплоносителя

повышенных параметров привели к созданию за последние годы специальных схем, использующих так называемую перегретую воду (т. е. воду с температурой выше 100°C). Из этих схем (фиг. 5) получила



Фиг. 4. График качественного регулирования отопительных систем.

некоторое распространение система инженера Чечика с децентрализованным смешением воды (ДСЧ). Хотя и в этих системах достигается некоторая экономия металла на нагревательных приборах (5—9%) и трубопроводах (15—20%), однако они оказываются конструктивно значительно сложнее обычных систем, что и ограничивает их распространение.



Фиг. 5. а — двухтрубная система с опрокинутой циркуляцией, б — система Л. С. Кондратьева, в — система ДСЧ.

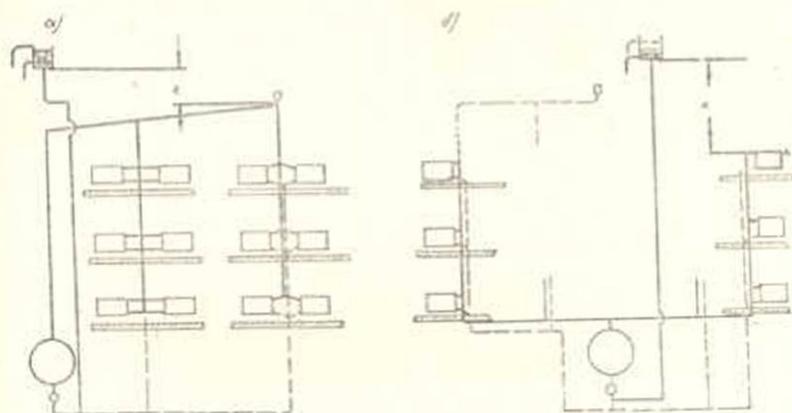
Между тем значительная разница между температурой теплоносителя и поверхностью прибора, а также небольшой промежуток времени, за который в течение отопительного сезона в системе температура воды поддерживается близкой к расчетной, дают возможность использовать перегретую воду и при обычных схемах водяного отопления. В самом деле, имея в виду, что перепад между температурами теплоносителя и поверхности прибора достигает 7—12°C в зданиях, где не предъявляются повышенные санитарные требования к системам отопления, можно температуру теплоносителя довести до 110°C, а среднюю температуру до 95°C. Максимальная температура на поверхности нагрева составит при этом 95—96°C, а средняя ~83°C, т. е. окажется в пределах гигиенических норм.

Учитывая кратковременность эксплуатации системы с высокими температурами, вполне возможно максимальную температуру на поверхности прибора довести до 100°C , а среднюю до $85-87^{\circ}\text{C}$.

В системах водяного отопления, присоединяемых к тепловым сетям, повышение температуры теплоносителя до указанных пределов не представляет затруднения, поскольку таковые находятся под значительным гидростатическим давлением.

В системах с местными котельными, давление обуславливается высотой установки расширительного сосуда, что ограничивает пределы повышения температуры теплоносителя, из-за опасности вскипания воды в приборах верхнего этажа.

На фиг. 6 представлены применяемые в гражданских зданиях схемы систем с верхней и нижней разводкой.



Фиг. 6. Схемы отопительных систем с домовыми котельными.
а — система с верхней разводкой, б — система с нижней разводкой.

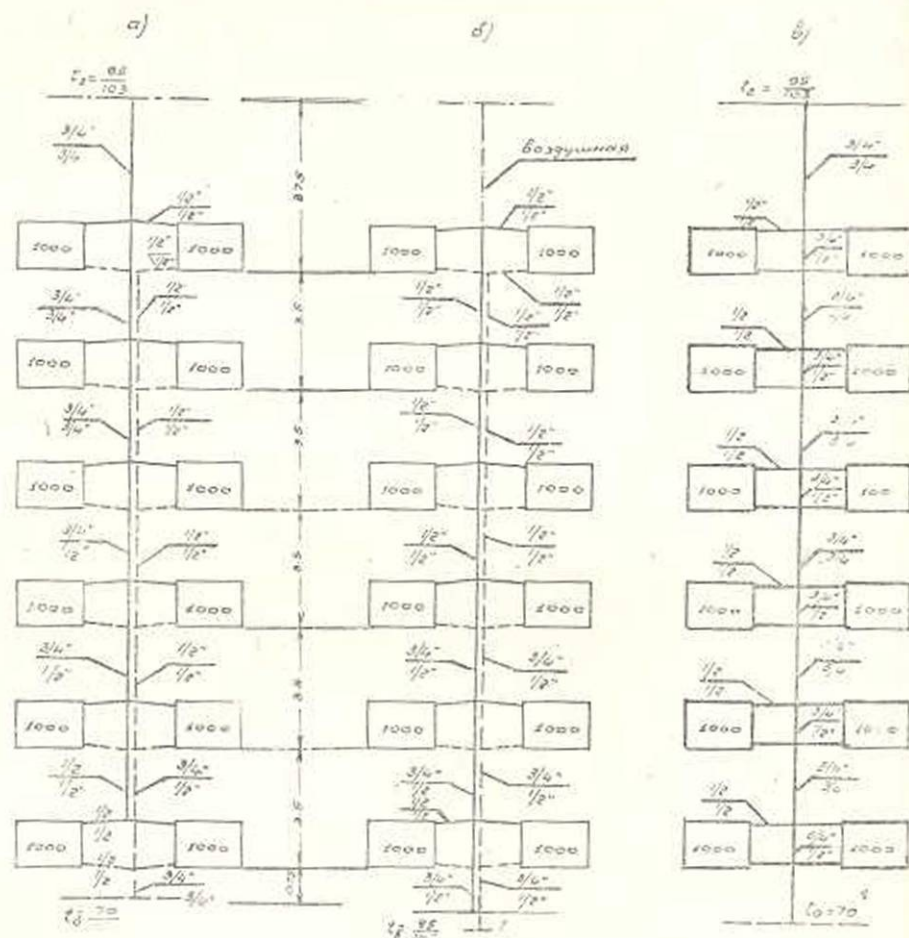
Из рассмотрения приведенных схем можно установить, что наиболее благоприятные условия для повышения температуры теплоносителя мы имеем в двухтрубных системах водяного отопления с нижней разводкой магистрального трубопровода, так как здесь высшая точка системы (А) находится под гидростатическим давлением, равным $\sim 4 \div 4,5$ м в. ст. Такому давлению, как известно, соответствует температура кипения воды $t'_{\text{кип}} = 108,7^{\circ} - 119,8^{\circ}\text{C}$, поэтому для двухтрубных систем водяного отопления с нижней разводкой магистрального трубопровода, при расчетной наружной температуре t° воздуха, представляет возможным подавать теплоноситель с температурой порядка $t_p = 105 - 107^{\circ}\text{C}$, не опасаясь возможности вскипания воды в приборах верхнего этажа.

Для двухтрубных систем с верхней разводкой магистрального трубопровода и однокружных систем водяного отопления расстояние от уровня стояния воды в расширительном сосуде до подающей ма-

гистрала составляет не более $h = 1,5 \div 2$ м. Такому гидравлическому давлению соответствует температура кипения воды, равная $t''_{\text{кип}} = 103,0 \div 104,2^\circ\text{C}$, поэтому для этих систем температура теплоносителя не должна превышать $102 \div 103^\circ\text{C}$.

Таким образом и в обычных системах отопления вполне возможно использование теплоносителя повышенных параметров.

Для экономического сравнения различных схем нами произведены расчеты типовых стояков для двухтрубной системы с верхней разводкой, однотрубной системы и двухтрубной системы с нижней разводкой. Расчетные схемы стояков приведены на фиг. 7. В каждом



Фиг. 7. Расчетные схемы стояков.

а — двухтрубный с верхней разводкой, б — двухтрубный с нижней разводкой, в — однотрубный.

В числителе указаны диаметры трубопроводов при перепаде температур $95 - 70^\circ\text{C}$, в знаменателе — при перегретой воде.

случае взят шестизатяжный стояк с двухсторонним присоединением приборов. Теплоотдача каждого прибора принята 1000 ккал/час. При расчете располагаемый напор в стояке, создаваемый за счет насоса, принят 700 мм в. с., кроме того учтен также дополнительный напор, возникающий от охлаждения воды в нагревательных приборах.

На основании изложенного о возможных пределах повышения температуры теплоносителя, стояки с верхней разводкой рассчитаны на температурный перепад 103—70°C, а стояк с нижней разводкой на 110—70°C. Кроме того, для выявления общей экономичности систем с повышенными температурами, все стояки рассчитаны на обычный принимаемый перепад температур, а именно 95—70°C.

Определенные расчетом диаметры и общее количество секций нагревательных приборов указаны на схемах и в табл. 2.

Очевидно, что наиболее выгодной окажется та схема, в которой затрата металла на нагревательные приборы и трубопроводы окажется минимальной, поскольку расход металла на остальные элементы системы можно считать не зависящим от ее схемы. В табл. 2 вычислены веса трубопроводов и нагревательных приборов расчетных стояков и выведена общая затрата металла на указанные элементы стояка.

Экономическое сравнение различных схем можно так же произвести методом расчета по укрупненным показателям, приняв за единицу измерения 1000 ккал/час тепломощности системы.

Расход металла на нагревательные приборы на единицу измерения определится из выражения

$$G_{\text{пр}} = \frac{1000 g \beta}{k \Delta \theta}, \quad (4)$$

где $G_{\text{пр}}$ — вес нагревательных приборов в кг,
 g — вес 1 м² поверхности прибора в кг,
 β — коэффициент, учитывающий увеличение поверхности нагрева против расчетного, в среднем = 1,09,
 k — коэффициент теплопередачи нагревательного прибора

$$\frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \text{час}^\circ\text{C}},$$

$\Delta \theta$ — температурный напор нагревательного прибора.

Подставляя значение коэффициента теплопередачи из формулы (1), получим

$$G_{\text{пр}} = \frac{1000 g \beta}{a \Delta \theta^{m+1}}. \quad (5)$$

Если в здании устанавливаются радиаторы „Москва-132“, вес которых составляет 32 кг/м², а коэффициенты, входящие в формулу (1) имеют значения $a = 1,92$, $m = 0,32$, то выражение (5) примет вид:

$$G_{\text{пр}} = \frac{18200}{\Delta \theta^{1,32}}. \quad (6)$$

Таблица 2

Расход металла на трубопроводы и нагревательные приборы различных систем отопления

Схема системы отопления	Парам. теплонос.		Температура, пере- пад Δt	Расход металла на трубопроводы										Расход металла на нагреват.			
	t_r	t_k		Диаметр, в"			Длина в м			Вес 1 п. м в кг			общий вес в кг	колич. элементов	вес одного элемента	всего в кг	Итого в кг
				1/2	3/4	1	1/2	3/4	1	1/2	3/4	1					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
Однотрубная, с замы- кающими участками	95	70	25	1/2	3/4	—	12	21	—	1,44	2,01	—	59,8	110	7,75	855	914,8
	103	70	33	1/2	3/4	—	15	18	—	1,44	2,01	—	53,0	103	7,75	810,7	863,7
Двухтрубная, с верхней- разводкой магистраль- ного трубопровода	95	70	25	1/2	3/4	—	41,5	23,25	—	1,44	2,01	—	118,5	102	7,75	803	903,46
	103	70	33	1/2	3/4	—	60,0	4,75	—	1,41	2,01	—	95,91	96	7,75	742	837,9
Двухтрубная, с нижней разводкой магистраль- ного трубопровода	95	70	25	1/2	3/4	—	45,0	16,0	—	1,44	2,01	—	97,0	102	7,75	803	900,00
	110	70	40	1/2	—	—	61,0	—	—	1,44	—	—	87,8	92	7,75	712	799,8

Определение температурного напора для двухтрубных систем отопления не представляет затруднения. Для однострунных систем с замыкающими участками температурный напор с известным приближением можно вычислить по средней из средних температур теплоносителя, определяемой из формулы [5]:

$$t_{cc} = \frac{t_r + t_o}{2} - \frac{\Delta t}{2n} \left(\frac{\Sigma G}{G_{np}} - 1 \right), \quad (7)$$

где n — число этажей здания,

ΣG_{np} — общее количество воды, протекающее через стояк,

G_{np} — расход воды в нагревательном приборе.

По формулам (6) и (7) произведен расчет нагревательных приборов применительно к ранее разобранным случаям. Для однострунных систем принято число этажей 6, средний коэффициент затекания в приборы $\frac{G_{np}}{\Sigma G} = 0,20$. Результаты расчетов приведены в табл. 3.

Таблица 3

Наименование систем	Перепад температур	Расход металла на труб.	Расход металла на н. пр.	Общий расход металла	Относит. расход металла
Двухтрубные с верхн. разв.	95—70	24,2	74,0	98,2	1,0
"	103—70	21,0	68,5	89,5	0,91
Двухтрубные с нижней разв.	95—70	20,8	74,0	94,8	0,975
"	103—70	18,8	65,5	84,3	0,86
Однотрубно. система	95—70	18,7	89,0	107,7	1,10
"	103—70	16,2	86,5	102,7	1,05

Для определения расхода металла на трубопроводы мы воспользовались зависимостью, выведенной Н. А. Ципером [6], имеющей вид:

$$P_{np} = \frac{A_0 \xi_0 F e}{\Delta T^{0.483} \cdot K_{cm}^{0.24} \cdot \Delta t^{0.517}} \left[\text{кг}/1000 \text{ ккал} \right], \quad (8)$$

где F — площадь застройки здания,

ΔT — расчетная разность наружной и внутренней температур,

K_{cm} — коэффициент теплопередачи для стен в $\frac{\text{ккал}}{\text{м}^2 \text{час}^\circ \text{C}}$,

Δt — температурный перепад в стояке,

A_0, ξ, e — постоянные коэффициенты, зависящие от числа этажей здания и типа отопительной системы.

Значения постоянных коэффициентов приведены в цитированной работе Ципера.

По формуле (8) вычислены веса трубопроводов для рассматриваемых систем. При расчетах, применительно к условиям гор. Еревана, принято $\Delta T = 36^\circ\text{C}$, $K = 0,90$ ккал/м²час⁰С. Площадь застройки принята 1200 м². Результаты расчетов приведены в табл. 3. Там же выведен общий расход металла на трубопроводы и нагревательные приборы.

Из сопоставления табл. 2 и 3 видно, что результаты, выполненные по обоим способам, удовлетворительно сходятся.

Из рассмотрения таблиц наиболее экономичной по затрате металла оказывается двухтрубная система с нижней разводкой и с параметрами теплоносителя 110—70⁰С, в которой общий вес металла по сравнению с такой же системой, но с верхней разводкой и параметрами 95—70⁰С, снижается на 14%. Высокая экономичность данной системы в первую очередь обусловлена возможностью применения в ней теплоносителя более высокой температуры, чем в системах с верхней разводкой, а также несколько меньшей протяженностью трубопроводов по сравнению с двухтрубными системами с верхней разводкой.

Характерным является то обстоятельство, что даже при одинаковых параметрах теплоносителя однотрубные системы затрачивают на 10—12% больше металла, чем двухтрубные. Даже при применении перегретой воды (103—70⁰С) затрата металла в однотрубных системах оказывается на 5% более, чем в двухтрубной системе с верхней разводкой и температурой теплоносителя 95—70⁰С.

В ы в о д ы

1. Произведено сравнение экономичности различных систем водяного отопления: двухтрубных с верхней разводкой, с нижней разводкой и однотрубных с замыкающими участками, работающих на перегретой воде.

2. Показано, что для систем, теплоснабжающихся от местной котельной, наиболее выгодной является двухтрубная система с нижней разводкой, в которой по сравнению с такой же системой, но с верхней разводкой, экономится до 15% металла.

3. Для систем, присоединяемых к тепловым сетям, двухтрубные системы как с верхней, так и с нижней разводкой являются более экономичными, чем системы однотрубные.

4. Показано, что при одинаковых параметрах теплоносителя в однотрубных системах затрата металла оказывается большей, чем в двухтрубных.

5. Из рассмотрения графиков продолжительности стояния наружных температур высказывается предположение о возможности дальнейшего повышения температуры подаваемого теплоносителя в водяных системах, с доведением ее до 110—112⁰С.

Գ. Օ. Մելիքյան, Գ. Ա. Տեր-Մկրտչյան

ԿԵՆՏՐՈՆԱԿԱՆ ՋԵՌՈՒՑՄԱՆ ՍԻՍՏԵՄՆԵՐ՝
ԳԵՐՏԱՔԱՑԱԾ ԶՐՈՎ

Ա. Մ. Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հոդվածում ուսումնասիրված է զերտաքայածա, այսինքն 100-ից բարձր ջերմաստիճան ունեցող ջրի կիրառման հնարավորությունը ջեռուցման սխեմաներում:

Ցույց է տրված, որ շնորհիվ ջեռուցչի ներսում առաջացող սահմանային շերտի զգալի ջերմային դիմադրության, ջեռուցիչների մեջ մանող ջրի ջերմաստիճանը հասցվում է մինչև 105—100-ի, ընդ որում առաջացման մակերեսի ջերմաստիճանը դուրս չի գալիս առողջապահական նորմաների սահմաններից: Դերառք ջրի օգտագործման հետևանքով բարձրանում է մետաղի ջերմային լարվածությունը և դրանով իսկ զգալիորեն (մինչև 10%) կրճատվում է ջեռուցման սխեմայի համար գործածվող մետաղի քանակը:

Կատարված է գերառք ջրով աշխատող, տարբեր սխեմաներ ունեցող ջեռուցման սխեմաների տնտեսական համեմատությունը: Ցույց է տրված, որ տնային կաթսայաբաններից սպասարկվող սխեմաների համար մետաղի նվազագույն ծախսը լինում է ներքին մատակարարմամբ իրականացվող երկխողովականի սխեմաների դեպքում:

Կենտրոնական ջերմամատակարարման դեպքում խնայողական են թե՛ վերին և թե՛ ներքին մատակարարմամբ իրականացվող երկխողովականի սխեմաները:

Հաշվարկով ցույց է տրված, որ ջերմափոխադրիչի միևնույն պարամետրների դեպքում փակուղային տեղամասեր ունեցող միախողովականի սխեմաներում մետաղի ծախսը ավելի է, քան երկխողովականի սխեմաներում:

Արտաքին ջերմաստիճանների և որակական գրաֆիկների համեմատության հիման վրա ենթադրվում է, որ հնարավոր է՛լ ավելի բարձրացնել ջեռուցիչների սնող ջերմաստիճանը, հասցնելով այն մինչև 112-ի:

ЛИТЕРАТУРА

1. ГОСТ — 90036-39.
2. Шацких М. М., Миллер В. Н. Техническое и экономическое сравнение систем отопления. Госиздат, Лит. по стрит. и архитектуре, 1954.
3. Тер-Мкртчян К. А. Кандидатская диссертация. Минск. БПИ им. Сталина, 1953.
4. Строительные нормы и правила.
5. Максимов Г. Н. и Орлов А. И. Отопление и вентиляция, часть I, 1955.
6. Ципер Н. А. Технико-экономическая оценка систем водяного отопления жилых домов. Москва, 1952.

НАУЧНЫЕ ЗАМЕТКИ

Э. А. Кюрегян

К вопросу обесцвечивания водных вытяжек из почв
с целью определения в них молибдена
колориметрическим методом

Почти всегда почвенные вытяжки сильно окрашены органическими веществами и имеют большую опалесценцию; это является препятствием для определения в них каких-либо элементов колориметрическими методами. Поэтому зачастую приходится прибегать к обесцвечиванию вытяжек.

По этому поводу К. К. Гедройц [1] пишет "...одним из наиболее слабых мест колориметрии почвенных вытяжек является их окрашенность, и поэтому выработка способов борьбы с нею представляет очередную задачу". В работе [1] приводится ряд способов обесцвечивания, как-то: применение "черного угля" (копоть, собираемая на холодной поверхности при неполном сгорании нефти или светильного газа), гидрата окиси алюминия, квасцов, сернокислого алюминия совместно с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и т. д.

Большие трудности вызывает процесс фильтрации водных вытяжек, что обусловливается количественным содержанием растворенных в почве солей: повышенное содержание последних способствует очень быстрой фильтрации вытяжек, и наоборот—пониженное содержание этих солей сильно замедляет ее, вследствие засорения фильтровальной бумаги коллоидными частичками.

Нами изучались вытяжки, приготовленные из образцов почв медно-молибденовых месторождений, с целью определения в них Мо колориметрическим методом.

Вытяжки были сильно окрашены; мешающая окраска обусловлена, в основном, наличием органических веществ, и, по-видимому, солей железа, находящихся в виде комплексных соединений с гуминовыми кислотами, возможно содержащими и Мо.

Для разрушения окраски было применено непосредственное окисление фильтратов водных вытяжек; в качестве окислителей были испробованы 30% растворы перекиси водорода и надсернокислого аммония, а также 3% раствор марганцовокислого калия, прибавляемых по 5 мл в каждом отдельном случае. Для опытов были взяты образцы почв, где Мо заведомо не содержался. Из этих образцов

готовились водные вытяжки с такой последовательностью: к навеске воздушно-сухой почвы в количестве 50 г, просеянной через сито в 1 мм, прибавляется 250 мл дистиллированной или водопроводной, лишенной Мо, воды (обычно пятерное количество воды по отношению к весу почвы). Сюда же приливается стандартный раствор молибдена (где 1 мл = 0,05 мгр MoO_4) и вытяжку встряхивают 3 минуты.

После этого вытяжка с почвой нагревается до кипения. К горячему раствору (почва+вода) прибавляется 5 мл какого-либо из окислителей, после чего вытяжка снова кипятится (время, необходимое для разрушения избытка окислителя, в дальнейшем мешающего восстановлению молибдена). Затем вытяжка сейчас же, в горячем виде (что очень важно), фильтруется. В совершенно прозрачном фильтрате, в аликвотной части (50—100 мл) определяется Мо колориметрическим методом.

Наилучшее обесцвечивание фильтратов наступает при прибавлении к горячим испытуемым растворам 5 мл 30% раствора $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

В табл. 1 приведены данные, подтверждающие сказанное. (В таблице даны средние величины для каждой пробы).

Таблица 1
Содержание MoO_4^{2-} с применением различных окислителей

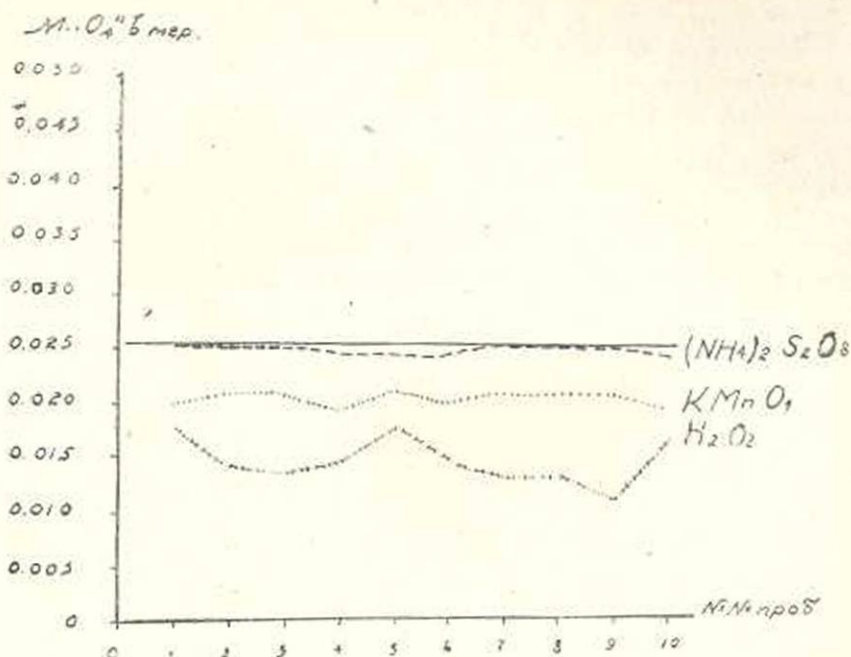
№№ проб	Взято MoO_4^{2-} в мгр/100 г почвы	Окраска растворов	Получено MoO_4^{2-} в мгр		
			окислением H_2O_2	окислением KMnO_4	окислением $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$
1	0,025	Интенсивно желтая, цве- та крепкого чая	0,018	0,020	0,25
2	0,025		0,015	0,021	0,25
3	0,025		0,014	0,021	0,25
4	0,025		0,015	0,019	0,24
5	0,025		0,018	0,021	0,24
6	0,025		0,015	0,020	0,24
7	0,025		0,014	0,021	0,25
8	0,025		0,014	0,021	0,25
9	0,025		0,012	0,021	0,25
10	0,025		0,015	0,020	0,24

По табличным данным построена фиг. 1.

Следовательно, как показывают данные, наиболее эффективным является применение надсернистого аммония, и можно рекомендовать обесцвечивание водных вытяжек 30% раствором $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

Отметим, что после такой обработки фильтрация водных вытяжек идет чрезвычайно быстро.

Таким образом, прибавление надсернистого аммония, во-первых, совершенно обесцвечивает водные вытяжки, во-вторых, устраняется необходимость в первичной фильтрации водной вытяжки, на что обычно уходит много времени, и следовательно ускоряется процесс фильтрации, благодаря чему дается возможность геологическим партиям вести определение Мо в водных вытяжках непосредственно в полевых условиях.



Фиг. 1. Влияние окислителей на восстановление молибдена.

Институт геологических наук
АН Армянской ССР

Поступило 25 VI 1956

Է. Ս. ԿՅՈՒՐԵՂՅԱՆ

Հողերից վերցված Ջրային Մեղման Բնույթի Մեջ Մոլիբդենի Կոնցենտրացիայի Եղանակով Որոշելու Եղանակի Ներառումը Գոյնազրկման Հարցի Շուրջ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Հողվածում քննարկվում է ջրային մեղման գոյնազրկման հարցը, որոնց գոյնազրկումը խանգարում է կոլորիմետրիկ մեթոդով նրանց մեջ որոշելու այս կամ այն էլ մեթոդները, ինչպես նաև ջրային մեղման ֆիլտրացիայի պրոցեսը, որը սովորաբար գանգաղ է բնթանում:

Ուսումնասիրվել են պղինձ-մոլիբդենի հանքավայրերի հողի նմուշներից ստացված մեղման քանակները, խանգարող գոյնազրկումը հիմնականում պայմանավորված է օրգանական նյութերի առկայությամբ և, հետևաբար, երկաթի աղերով, որոնք գանգաղում են հումուսային թթուների հետ կոմպլեքս միացությունների ձևով և, հալման համար էլ, պարունակում են նաև MO :

Մեղման քանակների գոյնազրկման համար կիրառվել է նրանց ֆիլտրացիայի անմիջական օքսիդացումը, որպես օքսիդացնող նյութեր փորձարկվել են 30% H_2O_2 և $(NH_4)_2S_2O_8$, ինչպես նաև 3% $KMnO_4$:

Մեղման քանակների լրիվ գոյնազրկումը կատարվում է փորձարկվող տաք լուծույթների վրա, 5 մլ 30% $(NH_4)_2S_2O_8$ լուծույթի ավելացման ժամանակ:

նախ: նման մշակումից հետո, ջրային մզվածքների ֆիլտրացիան ընթացում է արտակարգ արագ, վերացվում է մզվածքների սկզբնական ֆիլտրացիայի անհրաժեշտութունը, որը սովորաբար երկար է տևում: Այսպիսով, երկրարանական ջրատներին հնարավորություն է տրվում դաշտային պայմաններում արագությամբ որոշելու ՄՕ առկայությունը ջրային մզվածքների մեջ:

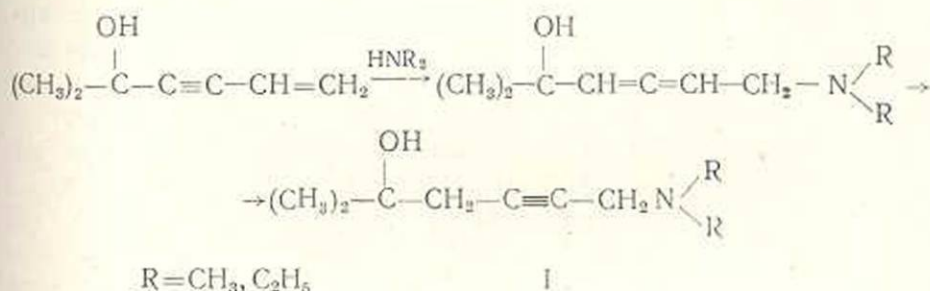
ЛИТЕРАТУРА

1. Гедройц К. К. Химический анализ почвы. Сельхозгиз, М.—Л., 1932.

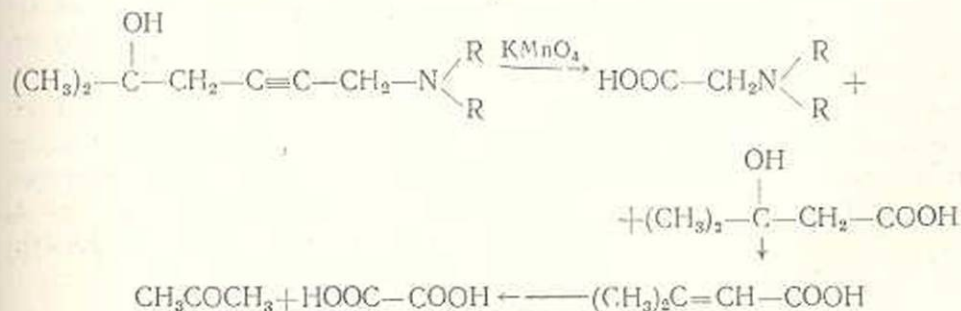
С. А. Вартанян, Ш. О. Баданян

О присоединении вторичных аминов к винилацетиленовым спиртам

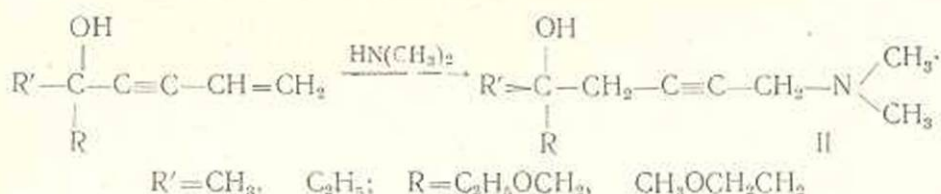
С целью получения аминокетеновых спиртов мы изучали реакцию присоединения вторичных аминов к винилацетиленовым спиртам. При этом нами установлено, что при нагревании диметилвинилэтинилкарбинола с водным раствором диметил-диэтиламинов в запаянной ампуле в течение 20—35 часов на кипящей водяной бане с хорошим выходом получается 1-диалкил-амино-5-метил-2-гексин-5-ол.



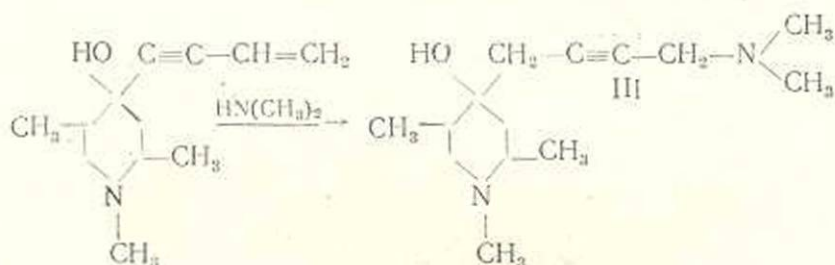
Результаты окисления (ацетон, щавелевая и диметиламиноуксусная кислоты) подтверждают структуру вышеописанного аминок спирта (I). Образование щавелевой кислоты и ацетона при окислении аминок спирта (I) мы представляем следующим образом. Сначала ацетиленовый аминок спирт окисляется по месту тройной связи в диметиламиноуксусную и β -оксизовалерьяную кислоты, затем последняя кислота, по всей вероятности, теряя молекулу воды в условиях окисления, превращаясь в соль α , β -непредельной кислоты и далее окисляется с образованием ацетона и щавелевой кислоты по схеме:



Аналогичные результаты получаются и при внесении менее чем рассчитанного количества марганцовокислого калия. Однако при этом обратно возвращается часть исходного аминспирта. Присоединение выше упомянутых вторичных аминов к винилэтинильному радикалу происходит, по всей вероятности, в положении—1,4, что подтверждается результатом окисления и наличием гидроксильной группы в полученном продукте. Аналогично идет реакция присоединения аминов к алкоксивинилацетиленовым спиртам, а именно α -алкокси или β -алкоксивинилацетиленовым спиртам.



В выше указанных условиях присоединение диметиламина к 1, 2, 5-триметил-4-винилэтинилпиридолу протекает таким же образом и приводит к соответствующему ацетиленовому аминспирту.



Экспериментальная часть

Присоединение диметиламина к диметилвинилэтинилкарбинолу

Смесь 110 г диметилвинилэтинилкарбинола (I) (1 моль) и 540 мл 25% водного раствора диметиламина нагревалась в металлической бомбе в течение 20 часов на кипящей водяной бане. Избыток диметиламина удален в вакууме на водяной бане при 45°. Раствор нейтрализован соляной кислотой до кислой реакции, нейтральные продукты экстрагированы эфиром. Органические основания высаливались поташем, экстрагировались эфиром, сушились сульфатом магния и перегонялись в вакууме. Получено 110 г 1-диметиламино-5-метил-2-гексин-5-ола (II) в виде прозрачной желтеющей при стоянии жидкости с характерным аминным запахом, т. кип. 80—81° при 2 мм; n_D^{20} —1,4800;

d_4^{20} 0,9004, MR найдено 48,9, вычислено 46,88, найдено % N 8,95; 9,09; $C_9H_{11}ON$ вычислено % N 9,09.

Пикрат этого аминоспирта плавится при 130° (из спирта). В растворе нейтральных продуктов осталось около одного грамма исходного карбинола.

Определение активного водорода по Терентьеву

0,0500 г вещ. 6,31 мл метана (29° 370 мм)

0,0510 г вещ. 7,25 мл метана (29° 670 мм)

Найдено OH 0,88; 0,99

Вычислено OH 1.

Окисление 1-диметиламино-5-метил-2-гексин-5-ола

15 г аминоспирта было смешано с 200 мл воды и при непрерывном перемешивании в течение 6 часов небольшими порциями было прибавлено 30 г мелко растертого перманганата калия. Реакционная смесь оставлена на ночь. На следующий день она перемешивалась один час. Перекись марганца была отфильтрована, многократно промыта горячей водой. Чувствовался запах ацетона. Выделено 1,5 г ацетона, т. кип. $55-57^\circ$ при 680 мм, семикарбазон т. пл. $190-192^\circ$, что соответствует литературным данным (2).

Водный раствор солей выпарен досуха на водяной бане и остаток солей подкислен концентрированной соляной кислотой (12 мл); кислоты тщательно экстрагированы эфиром, высушены сульфатом магния и отогнан эфир. Выпали белые кристаллы, т. пл. $99-100^\circ$, при стоянии в эксикаторе через 1,5 месяца т. пл. 189° , что соответствует щавелевой кислоте. Водный раствор солей после экстракции органических кислот снова высушен на водяной бане и из сухого остатка сухим спиртом экстрагирован хлоргидрат аминокислоты. После выпаривания основной части спирта выпало небольшое количество кристаллов, содержащих хлор, т. пл. 188° , что соответствует хлоргидрату диметиламино-уксусной кислоты (3). Смешанная проба с щавелевой кислотой дает депрессию.

Присоединение диэтиламина к диметил-винил-этил карбинолу

Смесь 55 г диметил-винилэтилкарбинола, 110 г диэтиламина и 110 мл воды нагревалась в запаянной ампуле 35 часов, удален избыток диэтиламина в вакууме. Дальнейшая обработка, как в предыдущем опыте.

Получено 36 г 1-диэтиламино-2-гексин-5-ол (1) ($R=C_2H_5$) в виде прозрачной при стоянии желтеющей жидкости, с характерным аминным запахом, т. кип. 98° при 3 мм $n_D^{20}=1,4815$, $d_4^{20}=0,9085$, MR найдено 54,1, вычислено 53,9, найдено % N 7,37; 7,57 $C_{11}H_{21}ON$, вычислено % N 7,65.

Пикрат этого аминоспирта плавится при 111° (из спирта).

Присоединение диметиламина к этил-этоксиметилвинилэтинилкарбинолу

Смесь 10 г этил-этоксиметилвинилэтинилкарбинола, 45 мл 25% водного диметиламина в запаянной ампуле нагревалась на кипящей водяной бане в течение 35 часов.

Дальнейшая обработка, как в предыдущем опыте. Нейтральных продуктов не оказалось.

Получено 9,5 г 1-диметиламино-5-этоксиметил-2-гексин-5-ол (II, $R=C_2H_5$; $R'=C_2H_5OCH_2$) в виде прозрачной при стоянии желтеющей жидкости т. кип. $124-125^\circ$ при 3 мм; n_D^{20} 1,4743, d_4^{20} 0,9439, MR найдено 63,4, вычислено 62,64; найдено % N 6,57 $C_{12}H_{23}ON$, вычислено % N 6,75.

Пикрат этого аминоспирта плавится при 110° .

Присоединение диметиламина к метил-β-метоксиэтилвинилэтинилкарбинолу

Смесь 10 г метил-β-метоксиэтилвинилэтинилкарбинола (4) 40 мл 25%-ного водного раствора диметиламина нагревалась в запаянной ампуле на кипящей водяной бане в течение 32 часов. Дальнейшая обработка, как в предыдущих опытах.

Получено 10,5 г 1-диметиламино-5-метил-7-метокси-2-гексин-5-ол ($R'=CH_3$, $R=CH_3OCH_2-CH_2$) т. кип. $124-125^\circ$ при 4 мм, n_D^{20} 1,4800, d_4^{20} 0,9587; MR найдено 58,9, вычислено 58,12, найдено % N 7,03 $C_{11}H_{21}O_2N$ вычислено % N 7,25.

Пикрат плавится при $118-119^\circ$ (из спирта).

Присоединение диметиламина к 1, 2, 5-триметил-4-винил-этинил-4-пиперидолу

Смесь 33 г 1, 2, 5-триметил-4-винилэтинил-4-пиперидола (5) и 100 мл 25% водного раствора диметиламина нагревалась в запаянной ампуле 32 часа. Дальнейшая обработка как в предыдущем опыте.

Получено 23 г 1-диметиламино-2-бутирил-1, 2, 5-триметил-4-пиперидола (III)-густая жидкость, т. кип. 142° при 3 мм; найдено % N 12,25; 12,03 $C_{11}H_{20}ON_2$ вычислено % N 11,75.

Пикрат этого аминоспирта плавится при 171° (из спирта).

Выводы

Впервые установлено, что вторичные амины присоединяются к винилацетиленовым спиртам. При этом получают с хорошим выходом ацетиленовые аминоспирты. Этот синтез можно считать удобным методом для синтеза ацетиленовых аминоспиртов.

Результаты окисления и наличие гидроксильной группы в полученном соединении свидетельствуют о том, что вторичные амины присоединяются к винилэтинильному радикалу по месту 1,4 и образовавшийся алленовый аминоспирт под влиянием избытка водного амина полностью изомеризуется в соответствующие ацетиленовые спирты.

Ս. Հ. Վարդանյան, Շ. Հ. Բաղդանյան

ԵՐԿՐՈՐԴԱՅԻՆ ԱՄԻՆՆԵՐԻ ՄԻԱՑՈՒՄԸ ՎԻՆԻԼԱՑԵՏԻԼԵՆԱՅԻՆ
ՍՊԻՐՏՆԵՐԻՆ

Ա Մ Փ Ո Փ Ո Ւ Մ

Առաջին անգամ հաստատված է, որ երկրորդային ամինները միանում են վինիլացետիլենային սպիրտներին, և լավ ելքերով առկա են ամինոսպիրտներ: Այս մեթոդը կարելի է համարել հարմար եղանակ ամինոսպիրտների սինթեզի համար:

Օքսիդացման արդյունքները և ստացվող պրոդուկտի մեջ հիդրօքսիլ խմբի առկայությունը վկայում են, որ երկրորդային ամինները միանում են վինիլէթինի ուղիղակի, ըստ երևույթին, 1,4-տեղում և զոջացող ալկենային ամինոսպիրտը, ջրային ամինի ալկելցոկի ադդեցովյամբ, լրիվ ենթարկվում է իզոմերիզացիայի վերածվելով համասպատասխան ամինոացետիլենային սպիրտների:

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Назаров И. Н. Известия АН СССР, ОХН, 683 (1928).
2. Словарь органических соединений, том I, 13 (1949).
3. Clarke H. B., Gillaspie und Welsshaus S. Z. Y. Am. chem. Soc. 55 4579 (1953).
4. Вартамян С. А. и Жамагорцян В. Н. Сбор статей по общей химии II, 966, (1949).
5. Назаров И. Н. и Райгородская В. А. Изв. АН СССР, ОХН 68, (1948).