# ПРИРОДА



N

**HO** 

изд-во академии наук СССР \* 1934

### COMEPMAHUE

Теория фотографического про- цесса	1	Проф. С. В. Аверинцев. Сельди севера СССР; важнейшие черты их биологии и промысла	64
І. М. В. Савостьянова. Скрытое фотографическое изображение II. Г. П. Фаерман. О теории фотографического проявления.	2 10	Проф. Н. Н. Куэнецов-Угамский. Горная мелиоративная экспедиция ВНИЛАМИ 1933 г. в Средней Азии.	69
Проф. С. Н. Данилов. Каталити-		НОВОСТИ НАУКИ	
ческие явления в области высокомо-	17	Фивика. Разрушение ядра тяжелого во- дорода ү-квантом	73
Проф. Н. А. Орлов. Новое в гео-		Геология.	
химии каустобиолитов	28	Геохимия. Новое в геохимии нефти	74
Проф. В. А. Энгельгардт. Про- блема синтеза витаминов	34	Минералогия. Фихтелит "	76
и. п. павлов		Биология.	77
К 85-летию со дня рождения (1849—1934) Проф. Г. В. Фольборт. Про- цессы истощения и восстановления и их взаимные отношения	43	Виология. Виологическая загадка нефтяной мухи	80 82
Проф. В. В. Савич. Проблема гу- моральных регуляций организма		НАУЧНЫЕ СЪЕЗДЫ И КОН- ФЕРЕНЦИИ	
в работах академика И. П. Павлова <i>ЕСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ И СТРОИ- ТЕЛЬСТВО СССР</i>	51	V съезд физиологов, биохимиков и фармакологов в Москве	83
К. Г. Бронштейн. Курские магнитные аномалии	58	Проф. Б. В. Бызов (1880—1934) Проф. Р. Шода (1865—1934)	90 92

### АВТОРАМ И СОТРУДНИКАМ "ПРИРОДЫ"

Редакция обращает внимание авторов и сотрудников на то, что со времени постановления Редколлегии о необходимости стремиться к более доступному и упрощенному изложению материала прошло свыше года (см. Протокол заседания от 16 мая 1933 г. "Природа", № 5—6). Редакция, со всею настойчивостью напоминая об этом постановлении Редколлегии, убедительнейшим образом просит иметь в виду популяривационный характер "Природы", отнюдь не рассчитанной на специплистов в той или иной области, а на более широкие круги научных работников и пр. В соответствии с этим необходимо, чтоб и размер, как правило, не превышал установленных норм: для статей общего порядка — 30 000 печатных знаков (включая литературу — возможно общего значения — и иллюстрационный материал), для статей по истории науки—20 000 печатных знаков, по отделу критики и библиографии—10 000 печатных знаков, для реферативных и информационных сообщений — 5000 печатных знаков.



# популярный ЕСТЕСТВЕННО - ИСТОРИЧЕСКИЙ **MYPHAA**

<u>ИЗДАВАЕМЫЙ АКАДЕМИЕЙ НАУК СССР</u>

год издания ДВАДЦАТЬ ТРЕТИЙ

**№** 10

1934

# ТЕОРИЯ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЦЕССА

ОТ РЕДАКЦИИ

Когда лучи Солнца падают на листья растений, световая энергия поглощается в зернах хлорофилла, в результате чего реакция происходит фотохимическая (синтез углекислоты); таким образом, лист, получивший некоторую порцию световой энергии, уже не тот, что до освещения: в нем произошли существенные изменения.

Совершенно то же самое происходит при воздействии света на фотографическую пластинку; и здесь световая энергия поглощается в чувствительном слое; и здесь имеет место фотохимическая реакция. Разница однако заключается в том, что в то время как крахмал, отложенный в освещенных листьях растений, может быть легко обнаружен химическим анализом непосредственно после действия света, продукт реакции в фотографиче-(металлическое серебро. отлагающееся на освещенных местах пластинки и вызывающее их почернение) становится видимым мически осязаемым" только после дополнительной химической обработки (проявление).

Очевидно, это видимое, проявленное фотографическое изображение есть результат вторичной реакции; те изменения, которые происходят в фотографическом слое в результате первичной фотохимической реакции, до сих пор не могли быть обнаружены никакими физическими и химическими методами; экспонированная пластинка по внешнему виду ничем не отличается от неэкспонированной. Отсюда — понятие о скрытом, латентном изображении, со времен открытия фотографии, т. е. почти сто лет остававшемся загадкою для исследователей.

Какова природа скрытого изображения, и в чем заключается процесс проявления — вот те два основных вопроса, на которые распадается фотографическая проблема; несмотря на весьма большое число исследований, она не может считаться вполне разрешенной и в наши дни. В последнее время, однако, замечается некоторый сдвиг и в этой области; в помещаемых ниже статьях М. В. Савостьяновой и Г. П. Фаермана дается очерк современного положения основных вопросов научной фотографии, уже достаточно разъясненных работами последних лет.

## І. СКРЫТОЕ ФОТОГРАФИЧЕСКОЕ ИЗОБРАЖЕНИЕ

### м. в. савостьянова

Существенную часть фотографической эмульсии составляют мельчайшие (0.2—0.5  $\mu$ ) кристаллики бромистого (или хлористого) серебра, взвешенные в желатине (фиг. 1). В этих кристалликах, или, как их принято называть, зернах фотографической эмульсии—и разыгрывается фотографический процесс, на их поверхности при проявлении выделяется металлическое серебро, вызывающее почернение освещенных мест пластинки.

Основные энергетические соображения показывают, что действенным может быть свет только тех длин волн, которые поглощаются в фотографической пластинке, т. е. в ее зернах. Обыкновенные бромосеребряные пластинки чувствительны к ультрафиолетовой и синей части спектра; непосредственные промеры поглощения, произведенные Полем и Хильшем на больших кристаллах галоидно-серебряных солей, показывают, действительно, что в AgBr поглощение доходит только до 450 m. µ (фиг. 2).

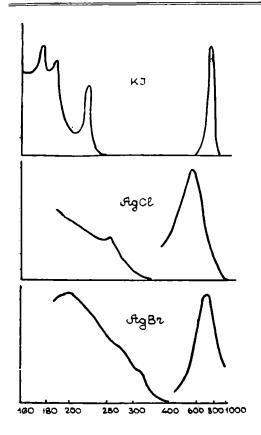
Фиг. 1. Зерна бромистого серебра в эмульсии.

Вопрос о природе скрытого изображения сводится таким образом к вопросу Tex изменениях, которые происходят при поглощении квантов света в кристалликах бромистого или жлористого серебра, иначе говоря к задаче фотохимической реакции в кристаллической среде. Решение ее в полном объеме в применении к фотографическому слою осложняется теми вторичными процессами, которые разыгрываются в желатине и совершенно маскируют первичный процесс; единственно правильным является путь перехода от эмульсии к отдельным большим кристаллам галоидного серебра - действительно, он и привел к выяснению фотографического первичного цесса.

Большие прозрачные кристаллы бромистого или хлористого серебра получаются весьма легко из расплава (температура плавления около 450°) при помощи охлаждаемой затравки (платиновая проволочка); изних можно вырезать

пластинки любой толщины. Затруднением однако является обработка (шлифовка и полировка) этих пластинок, так как галоидное серебро отличается своею мягкостью и пластичностью. Поэтому удобнее сплавлять его между стеклянными или кварцевыми пластинками, по удалении стекла можно получать кристаллические пленки любой толщины с зеркальногладкой поверхностью.

Современная физика и химия обладают достаточно тонкими методами, при помощи которых могут быть обнаружены даже незначительные изменения, происходящие под действием света в таких кристаллах. Таким образом а priori можно было бы ожидать, что с переходом к отдельным, изолированным кристаллам скрытое изображение, даже если оно оставалось бы невидимым



Фиг. 2. Спектр поглощения KJ,AgCl и AgBr. Налево — собственное поглощение, направо — полоса поглощения окращенных кристаллов.

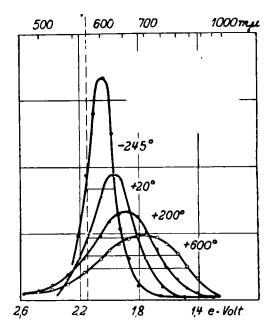
глазу, все же было бы обнаружено тем или иным способом — если не непосредственным химическим анализом, то фотоэлектрически и оптически. Оказалось, однако, что нет никакой необходимости пользоваться какими-либо косвенными методами: продукты фотохимической реакции становятся видимыми глазу: кристалл галоидного серебра при освещении подходящими длинами волн окрашивается — хлористое серебро — в фиолетово-красный цвет, а бромистое в зеленый. Почему же скрытое изображение в фотографической пластинке принято считать невидимым? Это дегко понять, если принять во внимание ничтожную толщину действующего слоя AgBr в слое: если из зерен, находящихся в 1 кв. см слоя приготовить сплошную пленку такой же поверхности, ее толщина была бы всего  $2.5~\mu$ .

Таким образом "латентность" обусловливается исключительно слишком малою толщиною действующего слоя, недостаточною для оптических наблюдений.

Это неожиданное толкование старой фотографической проблемы, полученное в 1930 г. почти одновременно Р. Полем в Геттингене и автором данной статьи, позволяет нам еще более конкретизировать нашу задачу: вопрос о природе скрытого изображения дится к вопросу о природе красящих центров, возникающих при освещении галоидного серебра.

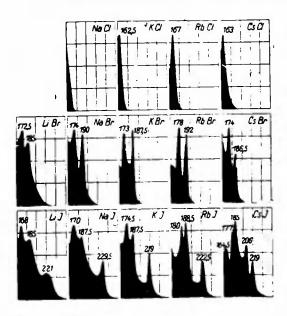
Задача значительно облегчается тем обстоятельством, что с подобным же явлением окрашивания мы сталкиваемся при освещении (ультрафиолетовыми или рентгеновыми лучами) щелочно-галоидных солей: так, каменная соль при этом становится желтою, KCl — фиолетовым, KBr — синим. Эта окраска вызывается появлением полосы поглощения в видимой части спектра (фиг. 3).

Галоидное серебро по своим свойствам весьма близко к щелочно-галоид-



Фиг. 3. Ряд кривых поглощения атомарно окрашенного (синего) кристалла КВг при различных температурах.

1\*



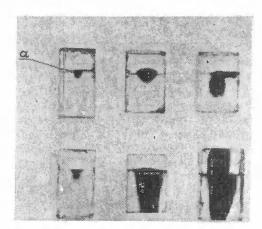
Фиг. 4. Собственное поглощение кристаллов щелочно-галоидных солей в ультрафиолетовой области (около  $200~m\mu$ ).

ным солям; так, рентгенографический анализ показывает, что как в зернах эмульсии, так и в чистом виде, AgBr имеет структуру пространственной кристаллической решетки типа NaCl с постоянной 5.78 А вместо **5.29** A NaCl; щелочно-галоидные соли тоже обладают весьма сильным "собственным" поглощением; однако, в отличие от галоидно-серебряных солей, где оно заходит в видимую часть спектра, здесь оно имеет место в далекой ультрафио. летовой части (фиг. 4 и фиг. 2, Kl). Есть, однако, и существенные отличия как в оптических свойствах максимумы поглощения для щелочно-галоидных сопредставляются более резкими (фиг. 2 и 4)], так и в электрических: кристаллы щелочно-галоидных солей при комнатной температуре представляются изоляторами, тогда как галоидное серебро при этих же условиях является ионным проводником. Это последнее обстоятельство, как увидим далее, оказалось весьма существенным при выяснении природы красящихся центров в щелочно-галоидных солях: главнейшие результаты были получены фотоэлектрическим методом, надежное 4 применение которого возможно только

в изоляторах. Несмотря на эти отличия, есть основание полагать, что основные черты первичного фотохимического процесса будут в том и другом случае одинаковы; намечается путь, по которому мы должны итти при его изучении; это чисто физическое исследование природы, свойств и условий возникновения красяцентров, появляющихся внутри кристаллической решетки в результате фотохимической реакции.

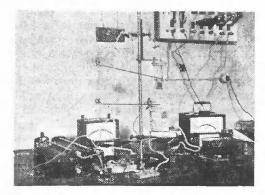
Картина этой реакции была набросана еще в 1923 г. Фаянсом и в основном сводится к следующему. Кванты света срывают электроны с ионов галоида, тем самым их нейтрализуя; сорванные электроны присоединяются к близлежащим ионам металла, превращая их в атомы. Получается так наз. "атомарное" распределение металла в кристаллической решетке. Вполне естественно заключить, что это и суть те красящие центры, которые обусловливают окраску кристаллов.

В длинном ряде систематических исследований, произведенных в Геттингенском физическом институте Р. Полем и его сотрудниками, было доказано, что это действительно так: окрашивание вызвано атомарно-распределенным металлом. Были изучены условия его возникновения: существенным является присоединение к иону металла избыточного электрона. При этом совершенно безразлично, каково происхождение этого электрона: это может быть электрон иона галоида, сорванный кван-



Фиг. 5. Распространение атомарной окраски в кристалле NaCl при пропускании тока; а отверстие с Na.

том ультрафиолетового света (из области собственного поглощения — фиг. 4) или более крупным квантом рентгеновых или гамма-лучей — в этом случае мы имеем дело с так наз. фотохимическим окрашиванием; это может быть электрон, возникший на поверхности кристалла в результате химической реакции и продиффундировавший внутрь — такой случай мы имеем при так наз. а ддит и в но м окрашивании, когда кристалл, например, каменной соли, погружается в расплавленный натрий или калий при достаточно высокой (около 500°) температуре. Наконец, электрон может быть введен извне электрическим полем; для этого достаточно к нагретому (выше 600°) кристаллу приложить напряжение порядка 40-100 вольт; катод, служащий источником электронов, берется в виде острия. Видоизменение этого опыта, произведенного впервые в Геттингене О. Стасовым, было осуществлено С. А. Арцыбушевым в Ленинграде и заключается в следующем. В кристалле каменной соли делается углубление (фиг. 5,а), в которое закладывается металлический натрий. Кристалл сверху закрывается пластинкой каменной соли и зажимается в особый станочек (фиг. б), к которому подводится электрод, служащий анодом. Натрий должен являться катодом. К кристаллу прикладывается напряжение порядка 40—100 вольт; вся система помещается в электрическую печку. Тогда, при достаточно высокой температуре  $(600-700^{\circ})$ , из катода начинает распространяться облачко атомарного окрашивания (фиг. 5, нижний кристалл), весьма быстро — в несколько минут — доходящее до анода (Следует заметить, что это же явление наблюдается и без внешнего напряжения, но протекает много медленнее фиг. 5, верхний кристалл). Главный интерес этого очень эффектного и вместе с тем весьма легко воспроизводимого в лекционной обстановке опыта заключается в том, что при перемене направления тока окраска так же быстро уходит обратно, и кристалл опять становится безцветным. Это обстоятельство является доказательством того, что красящие атомарные центры образуются при участии электронов, так как только они могут



Фиг. 6. Установка для окрашивания кристаллов током: a — печка со слюдяным окошком; станочек с зажатым в него и окрашенным кристаллом NaCl.

обладать столь большою подвижностью.

В теоретическом отношении наиболее интересным представляется фотохимический способ окрашивания квантами ультрафиолетового света: только здесь мы имеем возможность получить также и количественные данные для проверки основного фотохимического закона Эйнштейна. Действительно, по площади кривой поглощения окращенного кристалла (фиг. 3) мы имеем возможность, пользуясь формулами дисперсии, подсчитать число выделившихся красящих центров N. С другой стороны, мы можем точно измерить (при помощи термоэлемента) количество световой энергии, вызвавшей ту или иную окраску кристалла и энать таким образом соответствующее число световых квант Q.

Отношение  $\frac{N}{O}$  дает величину так наз. квантового выхода. Такой подсчет для ряда кристаллов щелочно-галоидных солей был произведен сотрудником I Іоля, Смакулой; он получил значения квантового выхода, весьма близкие к единице, что означает, что каждый квант, поглощенный в области собственного поглощения кристалла, выделяет один красящий центр; мы имеем здесь, таким образом, редкий пример фотохимической реакции, когда закон Эйнштейна оправдывается в чистом виде: как известно, в большинстве фотохимических реакций в жидкой и газообразной среде, где первичный процесс маскируется рядом вторичных процессов, квантовый выход 5 или весьма мал — порядка  $10^{-3}$  (выцветание красок), или наоборот весьма велик — порядка  $10^{6}$  (цепные реакции).

Следует, однако, отметить что пропорциональность между числом поглощенных квант и выделившихся центров наблюдается только в первые секунды освещения: весьма быстро достигается состояние насыщения, когда дальнейшее, сколь угодно сильное освещение уже не вызывает повышения числа красящих центров; кристалл достиг предельного окрашивания. Величина предельной концентрации красящих центров зависит от индивидуальных особенностей кристалла, в частности от качества кристаллической решетки и от присутствия примесей: чем хуже и грязнее кристалл, тем сильнее он окрашивается. Существует воззрение, что идеальные кристаллы вообще не могли бы окрашиваться. Это обстоятельство, имеющее существенное значение для изучения механизма выделения атомарных центров, еще далеко не разъяснено.

Обратимся теперь к свойствам атометалла. Окмарно-распределенного раска кристадла вызывается появлением в видимой части спектра новой полосы поглощения (фиг. 2, КІ, правая часть); положение максимума поглощения определяется только величиной постоянной решетки d и связано с нею эмпирическою зависимостью  $\nu d^2 = \text{const.},$ где u — частота в максимуме поглощения. При изменении постояньой, например, при нагревании или охлаждении кристалла, максимум перемещается в длинноволновую или коротководновую часть спектра (фиг. 3), испытывая при этом расширение или сужение.

Окрашенные кристаллы в темноте сохраняют свою окраску неопределенно долго, на свету же выцветают более или менее быстро, причем это выцветание сопровождается появлением свободных электронов: если к окрашенному кристаллу приложить сильное электрическое поле, то при освещении его теми длинами волн, которые им поглощаются, в цепи можно заметить электрический ток (фотоэлектрический ток); кристалл перестает быть изолятором. Очевидно, эти электроны срываются квантами поглощенной энергии с атомов металла,

которые опять превращаются в ионы; кристалл возвращается в исходное состояние. Закон Эйнштейна соблюдается и эдесь в чистом виде. Измерение фотоэлектрических токов может быть произведено с очень большою точностью; мы имеем здесь способ, при помощи которого можно судить о наличии красящих центров в таких ничтожных концентрациях, при которых оптические методы оказываются недействительными.

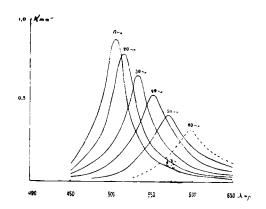
Изложенная выше картина фотохимического процесса в кристаллической среде счевидно целиком может быть перенесена и на галоидо-серебряныя соли; и здесь окрашенная соль характеризуется новым максимумом поглощение (фиг. 2, AgBr и AgCl, правая часть), правда, более широким, чем, например для KI. Возникает, однако, вопрос, тождественны красящие вполне ΛИ центры в галоидо-серебряных солях и щелочно-галоидных. Ответ на этот вопрос может быть дан сравнением свойств окрашенных солей в том и другом случае. Большая заслуга Поля заключается в том, что он произвел изучение свойств атомарно-окрашенных щелочно-галоидных солей при тех же концентрациях красящих центров, каких можно ожидать при "нормальных" экспозициях в фотографической пластинке. Легко подсчитать эту концентрацию. На 1 кв. см фотографической пластинки приходится около 5.108 зерен AgBr с общим числом молекул около  $5.10^{18}$ . В условиях "нормальной" экспозиции в 1 кв. см должно поглотиться около 2.10<sup>-7</sup> ватт/сек, световой энергии. Или, переходя на язык квантовой физики: на 5.1018 молекул AgBr должно поглотиться 4.10<sup>11</sup> световых квант; считая попрежнему, что каждый квант выделяет один красящий центр, получаем, что концентрация этих центров равна 10.-7 Концентрация центров ватомарно-окрашенных щелочно-галоидных солях при предельном окрашивании обычно не превышает  $10^{-6}$  (что соответствует числу центров в 1 куб. см  $N{=}10^{16}$ );, таким образом получение концентрации 10<sup>--</sup> не представляет никаких затруднений; все вышеописанные свойства были изучены на подобного рода кристаллах.

Изучение окрашенных галоидо-серебряных солей показывает, что их свой-

ства не вполне тождественны с свойствами атомарно-окрашенных щелочногалоидных солей. Так, положение и вид максимума поглощения не меняется при понижении температуры (40—186°), но испытывает необратимое изменение при нагревании, а также при последующем быстром охлаждении (закалка), чего никогда не наблюдается на атомарноокрашенных кристаллах. Фотоэлектрические измерения не дают определенных результатов. Все эти обстоятельства указывают на то, что здесь мы имеем дело не с атомарным распределением металла. Какова же природа красящих центров в данном случае? — За ответом обратимся опять к щелочно-галоидным солям, в частности к каменной соли.

В вышеупомянутом способе окрашивания каменной соли пропусканием тока через нагретый образец кристаллы далеко не всегда остаются желтыми: при остывании они в большинстве случаев приобретают разноцветные оттенки синие, фиолетовые, красные. Полученные таким образом синие кристаллы весьма сильно напоминают естественную синюю каменную соль, иногда встречающуюся в природных условиях в виде кусков, объемом до 100 куб. см, окрашенных весьма неравномерно в темносиний, а иногда также и в фиолетовый цвет, при нагревании переходящий в красный.

По данным химического анализа эта окраска не могла быть приписана никаким посторонним включениям и загрязнениям, и синяя соль долго оставалась загадкою для минералогов. Зиденторф предположил, на основании ультрамикроскопических наблюдений, что здесь мы имеем дело с частичками самого натрия, распределенного внутри кристалла. Пример таких частичек металла, распределенных в твердой среде, мы имеем в стеклах, окращенных в весьма яркие цвета золотом, серебром или медью (рубиновые стекла); как по цвету, так и по ультрамикроскопической картине они весьма сильно напоминают коллоидные растворы тех же металлов в жидкостях. Поэтому эти твердые окрашенные системы тоже принято называть коллоидальными, хотя, с точки эрения коллоидной химии этот термин пред-



Фиг. 7. Кривые поглощения для коллоидального раствора серебра в бромистом серебре, вычисленные по теории Ми, для разных размеров частиц.

ставляется не вполне удачным: частицы жидких коллоидов всегда заряжены и "защищены" другими веществами, здесь же мы имеем дело с нейтральными кристалликами чистого металла.

Эта коллоидальная природа синей, фиолетовой и красной окрасок каменной соли вполне подтверждается при изучесвойств коллоидальных растворов и сравнении их с свойствами данных солей.

Коллоидные растворы металлов отличаются в большинстве случаев яркою и изменчивою окраскою (красные, пурпуровые, синие растворы золота в воде), обусловленною тем, что коллоидальные частички поглощают свет той или иной области спектра. Чрезвычайно благомынткиоп обстоятельством при этом оказывается то, что положение и вид кривых поглощения могут быть вычислены теоретически по способу, предложенному Г. Ми, если известны оптические константы (показатели преломления и поглощения) металла и растворителя (в данном случае — кристалла). При этом оказывается, что частицы разных размеров обладают различным поглощением; получается система кривых (фиг. 7), которая, в зависимости от оптических констант металла и растворителя, передвигается по спектру в ту или другую сторону.

Поглощение коллоидных вызвано двумя причинами: истинным поглощением электромагнитной волны 7

внутри металлической частицы и рассеянием ее. Теория Ми поэволяет вычислить по отдельности как ту, так и другую часть; и здесь оказывается, что цвет и интенсивность рассеянного света зависит от величины частицы — для мельчайшего коллоида рассеяние ничтожно мало; в общем, цвет рассеянного света дополнителен цвету света прошедшего сквозь коллоид. В особенности хорошо это может быть обнаружено, есличерез коллоид пропустить уэкий пучек света — след пучка (конус Тиндаля) представляется окрашенным в тот или иной цвет. Наличие конуса Тиндаля является верным критерием коллоидальности системы.

Здесь мы имеем второе благоприятное обстоятельство, облегчающее исследование коллоидных систем: рассеяние света частицами дает нам возможность их объективного наблюдения (На этом, как известно, основан ультрамикроскопический метод изучения коллоидов).

Применение этих двух методов исследования к различноокращенным образцам естественной и искусственно окрашенной каменной соли, произведенное автором данной статьи, показало, что действительно здесь мы имеем дело с коллоидальным распределением; сравнение кривых поглощения вычисленных по теории Ми и промеренных для тех или иных образчиков, дает возможность судить о величине частиц: так, синяя соль обязана своей окраской крупным частичкам диаметром от 40 до  $80~m\mu$ фиолетовая — средним, от 20 до 40  $m\mu$ , а красная — совсем мелким, до  $20 \ m\mu$ .

Теория Ми позволяет судить также и о концентрации коллоидально-распределенного металла — по интенсивности поглощения; эти концентрации весьма малы, порядка 04.10, т. е. того же попорядка, что и концентрации, соответствующие датентному изображению.

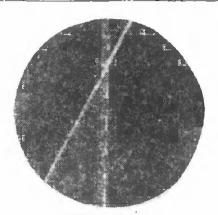
Вернемся к галоидо-серебряным солям. Есть полное основание считать, что наблюдаемая окраска этих солей, которую, как мы видели, нельзя приписать атомарному распределению, может быть вызвана коллоидально-распределенным серебром: действительно, вышеприведенные свойства — необратимые изменения при нагревании, различное положение  $oldsymbol{\delta}$  максимума поглощения (в зависимости

от величины частиц) являются весьма характерными именно для коллоидального распределения.

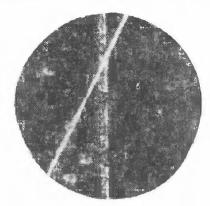
Применение теории Ми и к этому случаю, произведенное автором, показало, что это действительно так. Для системы Ag—AgCl кривая поглощения для мельчайшего коллоида лежит при 475  $m\mu$ , т. е. в синей части спектра, а для  $Ag - AgBr - при 500 m\mu - фиг.$ следовательно, хлористое серебро, само по себе — бесцветное, в присутствии мельчайших ( $25 \leqslant 7 \, m \, \mu$ ) частиц серебра должно становиться желтым. Более крупные частицы должны давать краснофиолетовую, синюю, наконец серую окраску, которые действительно наблюдаются как на вышеописанных кристаллических пленках хлористого серебра, так и на так наз. фотохлоридах Кэри Ли. Кристаллы AgBr имеют сами по себе лимонно-желтую окраску, вызванную тем, что собственное поглощение заходит и в видимую часть спектра; поэтому здесь, вследствие наложения двух кривых поглощения, цвета коллоидной окраски не так ярки; крупные частицы, диаметром около  $100~m\mu$ , поглощают свет в красной части спектра, в результате чего получается зеленая окраска.

Ультрамикроскопические наблюдения вполне подтверждают эту картину. Так, пользуясь кардиоид-конденсором с переменным освещением, можно установить, что, например, красная окраска хлористого серебра вызывается чрезвычайно мелкими частичками серебра, рассеивающими зеленый цвет, а зеленые кристаллы AgBr представляются густо усеянными яркими белыми (крупными) частичками, видными и в проходящем свете (размером  $> 100~m\mu$ ). Типичная картина представлена на фиг. 8 (левый снимок).

В противоположностьщелочно-галоидным солям, выделение коллоидных центров в серебряных солях происходит весьма легко под действием света. Это обстоятельство оказывается чрезвыблагоприятным для изучения условий, влияющих на светочувствительность галоидо-серебряных кривыделение ультрамикронов происходит чрезвычайно неравномерно; одни участки оказываются густо усеянными крупными коллоидными частицами,







желтым светом

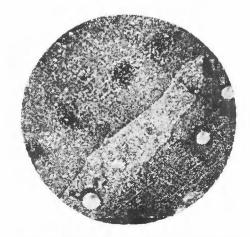
Фиг. 8. Участки кристаллов AgBr после освещения.

другие остаются совершенно черными (фиг. 9). Эта различная чувствительность объясняется различным распределением примесей, облегчающих, как мы уже говорили, выделение красящих центров; так как в готовой пластинке благодаря присутствию желатины на поверхности зерен всегда имеются разные включения — или в виде частиц сернистого серебра, или в виде ионов красителей (в сенсибилизированных пластинках), легко понять, что и выделение красящих центров может в различных случаях протекать совершенно различным образом и обусловливать различную чувствительность пластинок. Изучение распределения коллоидных частичек на поверхности кристаллических пленок (при разного рода примесях) намечает пути для количественного решения этого основного для фотографии вопpoca.

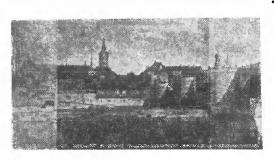
Другим интересным фактом, сближающим явления в галоидо-серебряных кристаллах с поведением экспонированной фотографической пластинки, является выцветание коллоидно-окрашенкристаллов при освещении длинно-волновою частью спектра, вызываемое постепенным исчезновением коллоидных частиц, выделившихся под действием синего света. Оно может быть прослежено ультрамикроскопически. На фиг. 8 мы имеем две микрофотограммы одного и того же участка кристаллической пленки AgBr (увеличение около 1000), экспонированной в фокусе кардиоид-конденсора с дуговой лампой —

на левом снимке в белом свете в течение 40 сек., а на правом — после последующего освещения с желтым фильтром в течение 30 сек. В первом случае мы имеем большое число ультрамикронов, во втором — поле зрения стало значительно чернее. Это явление наблюдается как на мелких частицах, так и на более крупных, дающих уже "видимое" почернение; естественно сопоставить его с так наз. эффектом Гершеля — ослаблением латентного изображения при последующем освещении экспонированной пластинки красными или инфракрасными лучами (фиг. 10).

Самый механизм образования коллоидных частичек под действием света может быть прослежен ультрамикро-



Фиг. 9. Влияние загрязнения кристаллической пленки AgBr на ее светочувствительность (фотография автора).



Фиг. 10. Эффект Гершеля на фотографической бумаге. Средняя часть была покрыта черной бумагой, края освещены через красный фильтр (3 минуты).

скопически лишь в последних стадиях: следя за отдельной частичкой, можно заметить, как она становится все ярче и белее, а, следовательно, крупнее.

Самые первые стадии, однако ускользают от наблюдения; несомненно, первичный акт заключается в образовании атомарных центров, которые немедленно коагулируют в более крупные аггрегаты. Вышеописанные факты делают в высокой степени вероятной коллоидную теорию скрытого изображения. Почему процесс коагуляции под действием света протекает с такою легкостью именно в галоидо-серебряных солях — еще далеко не выяснено. Это — очередной вопрос научной фотографии; решение его позволит поставить на надлежащую почву и вопрос о несеребряных эмульсиях, т. е. о замене галоидо-серебряной соли такою, где выделение металла и его коагуляция происходили бы с такою же легкостью.

## II. О ТЕОРИИ ФОТОГРАФИЧЕСКОГО ПРОЯВЛЕНИЯ

### Г. П. ФАЕРМАН

Для фотографического получения снимка скрытое изображение, образовавшееся при действии света в светочувствительном слое, должно быть проявлено и зафиксировано. Без этих процессов фотография была бы вообще невозможна.

Процесс проявления состоит в восстановлении проявителем кристалликов бромистого серебра до металлического серебра. При этом проявление отличается от обычного восстановления тем, что оно идет лишь в тех местах, которые подверглись освещению.

Микрофотографическое исследование этого процесса, произведенное различными авторами, показало, что на отдельных кристалликах бромистого серебра, при погружении пластинки в раствор проявителя, восстановление начинается не по всей поверхности, а в отдельных точках — центрах проявления. Из этих центров процесс распространяется образом, что вновь таким образующееся серебро нарастает на 10 первоначальном центре, образуя сростки

металлического серебра, кристаллов в конце концов покрывающие все зерно (фиг. 1).

Интересно отметить, что этот процесс восстановления не распространяется на рядом лежащие зерна, если они не были освещены и если в них не образовалось самостоятельных центров проявления.

В этом процессе несомненно огромное значение имеет желатина, так как в отсутствии ее процесс восстановления идет эначительно быстрее и восстанавливается как освещенное, так и не освещенное бромистое серебро.

Что представляют собою центры проявления? Почему процесс восстановления Ag Br идет только в местах, где имеются эти центры? Какие факторы действуют на этот процесс и каким образом? — На эти вопросы должна ответить теория проявления.

Мы энаем в настоящее время (см. предыдущую статью), что каждый световой квант, поглощаемый кристалликом бромистого серебра, вызывает образование атома серебра. Одновременно

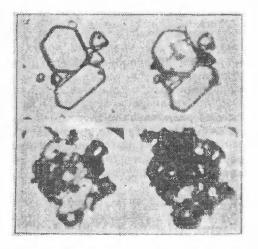
с процессом образования атомарно дисперсного серебра, внутри кристаллической решетки идет процесс аггрегации образовавщихся атомов в коллоидные серебра различной степени частицы дисперсности. Те из них, которые расположены поблизости от поверхности повидимому, кристалла, и являются, центрами проявления.

Процесс проявления можно представить происходящим следующим образом. Бромистое серебро, вообще говоря, чрезвычайно плохо растворимая соль, все же растворяется, диссоциируя на ионы Ag u Br'. Таким образом, вокруг кристаллика бромистого серебра всегда имеется насыщенный раствор ионов

серебра.

Между ионами серебра и ионами проявляющего вещества, присутствующими в растворе, происходит обмен электронами. Положительные ионы серебра, присоединяя электрон, восстанавливаются до металлических атомов; ионы же проявляющего вещества, теряя электрон, окисляются. Образовавшиеся металлические атомы выделяются из раствора.

Известно, что кристаллизация из раствора или расплава происходит всегда не во всем объеме раствора, а на зародышах или центрах кристаллизации. Такими центрами кристаллизации для атомов серебра могут служить коллоид-



Фиг. 1. Последовательные стадии восстановлевия кристаллов бромистого серебра при проявлении.

ные частицы металлического серебра, образовавшиеся под действием света на поверхности бромо-серебряных кристалликов. Таким образом, проявление скрытого изображения совершенно аналогично приготовлению коллоидных распо "зародышевому" методу Зигмонди, с тем отличием, что растущие зародыши не распределены равномерно по всему объему жидкости, а неподвижно закреплены в поверхности распределенных в желатине кристалликов бромистого серебра. Количество образовавшихся центров проявления должно быть пропорционально количеству поглощенных световых квант. Это же последнее пропорционально количеству света, упавшего на то или иное место пластинки.

Чем большее количество кристалликов бромистого серебра содержит центры проявления и чем больше число этих центров, тем большее количество серебра будет выделяться при проявлении в соответствующих местах пластинки. В результате получается известная пропорциональность между почернением и логарифмом экспозиции, т. е. возможность правильной передачи светотени фотографируемого объекта. Правда, упомянутая пропорциональность сохраняется не для всех экспозиций Она нарушается как в области малых экспозиций ("недодержка"), так и в области больших экспозиций ("передержка"). Анализ причин, вызывающих эти отклонения, хотя и чрезвычайно существенен для теории проявления, отвлек бы нас слишком далеко и не может быть произведен в настоящей статье,

Тем не менее, углубляя и детализируя картину описываемого процесса, он исходит из тех же основных представлений, нигде не оказываясь в противоречии с экспериментальными фактами.

Основная реакция проявления — восстановление иона серебра — может быть представлена уравнением

$$Ag' + Red \rightleftharpoons Ag + Ox$$

где Red и Ох восстановленная и окисленная формы проявляющего вещества. Эта реакция обратима. Если осуществить гальванический элемент, состоящий из //

двух платиновых электродов, из которых один погружен в раствор, содержащий атомы и ионы серебра, а другой в раствор, содержащий проявляющее вещество и продукт его окисления, то электродвижущая сила такого элемента будет мерой сродства реакции. На первом электроде будет происходить процесс восстановления ионов серебра:

$$Ag' + e \rightleftharpoons Ag$$

на втором -- процесс окисления ионов проявляющего вещества.

$$Red' - e \supseteq Ox$$
.

электродвижущая сила рассматриваемого элемента будет определяться разностью окислительно-восстановительных потенциалов электродов. Потенциал первого электрода, в случае когда присутствует осадок металдического серебра, может быть представлен как потенциал серебряного электрода, погруженного в раствор ионов серебра, и, как известно, будет зависеть лишь от концентрации последних. Потенциал второго электрода будет зависеть от отношения концентраций Oхи Red.

Пользуясь описанной электрохимической схемой, мы можем объяснить ряд явлений, наблюдающихся при проявлении.

Известно, что в состав большинства проявителей входит щелочь — в виде соды, поташа, едких кали и натра, буры и т. д. Увеличение концетрации щелочи в проявителе ускоряет проявление, но для каждой щелочи имеется предельная концентрация, превышение которой уже не влечет за собой дальнейшего ускорения проявления. Действие различных щелочей не эквивалентно, и в фотографической практике широко распространено мнение, согласно которому действие каждого из названных соединений специфично.

Теория окислительно-восстановительных потенциалов в применении к процессу проявления позволяет удовлетворительно объяснить роль щелочей в проявителе. Всякое проявляющее вещество  $\emph{12}$  представляет собой кислоту или основание. Проявляющим действием обладают не молекулы его, а ионы. Следовательно, повышение концентрации соответствующих ионов или уменьшение ее повлекут за собою усиление или ослабление действия проявителя. Если, например, проявляющим веществом будет гидрохинон, диссоциирующий в водном растворе как кислота

$$C_6H_4(OH)_2 \rightleftharpoons C_6H_4O_2'' + 2H',$$

то в щелочной среде эта диссоциация будет стимулироваться, и степень диссоциации, а следовательно, и концентрация проявляющих анионов бубольще, чем щелочнее радет тем створы.

Отсюда следствие, что при равных концентрациях водородных ионов, независимо от того, какими щелочами эти концентрации созданы, проявители одинакового (за исключением щелочи) состава должны работать одинаково. Этот вывод действительно был подтвержден экспериментально Г. П. Фаерманом и Н. Н. Шишкиной. Применяя к данному случаю уравнение окислительно-восстановительного потенциала

 $E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O_x]}{[Red]} + \frac{RT}{nF} \ln f[H'],$ можно показать, что по мере возрастания щелочности проявителя потенциал проявляющего вещества становится все отрицательнее, т. е. как бы растет разность потенциалов между  $\frac{Ag}{Ag}$  и  $\frac{Ox}{Red}$ электродами нашего гальванического элемента. То же уравнение позволяет предсказать предельную концентрацию водородных ионов, при дальнейшем уменьшении которой прекращается усиление проявляющего действия. Таким образом, назначение щелочи в проявителе состоит в создании, путем регулирования концентрации водородных ионов в растворе, нужного окислительно-восстановительного потенциала проявляю-

Проявление всегда сопровождается подкислением раствора проявителя, вследствие выделения бромистоводородной кислоты, по уравнению.

щего вещества.

$$2 \text{ Ag Br} + C_6 H_4 (OH)_2 \rightleftharpoons 2 \text{ Ag} + 2 \text{ H Br} + C_6 H_4 O_2.$$

Нейтрализуя присутствующую в проявителе щелочь, кислота повышает концентрацию водородных ионов в растворе, уменьшает диссоциацию проявляющего вещества и тем самым ослабляет проявляющее действие проявителя. Отсюда ясно, что, чем устойчивее концентрация [Н'] ионов в проявителе, т. е. чем больше его буферность, тем постояннее будет работать проявитель.

В кислом растворе обычное "химическое" проявление не идет. Это и понятно, так как потенциал  $\frac{Ag^*}{Ag}$  в присутствии избытка Ag Br, а следовательно постоянной концентрации ионов серебра, остается постоянным, потенциал же  $\frac{Ox}{Red}$  повышается при подкислении, вследствие уменьшения концентрации Red формы.

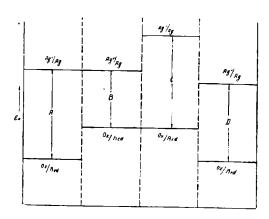
Разность потенциалов уменьшается настолько, что оказывается недостаточной для сколько-нибудь заметного проявления (схема В, фиг. 2).

Так называемое "физическое" проявление отличается от обычного "химического" тем, что проявляется предварительно отфиксированная пластинка. Проявителем служит раствор проявляющего вещества (например, метола) азотнокислого серебра и лимонной кислоты. Восстановление ионов серебра из раствора идет на оставшемся после фиксирования в желатиновом слое латентном изображении, причем происходит в кислой среде, т. е. в таких условиях, когда "химическое" проявление не идет.

Это оказывается возможным потому, что, наряду с повышением потенциала Ох Red вследствие подкисления раствора,

повышается и потенциал Ag вследствие увеличения, по сравнению с концентрацией насыщения Ag Br, концентрации ионов серебра (схема C, фиг. 2).

Подобно "химическому" проявлению, и "физическое" также должно усиливаться подщелачиванием проявителя и ослабляться его подкислением. Это в действительности наблюдается, хотя картина искажается идущим одновре-



Фиг. 2. Схема проявления. A — обычное "химическое" проявление. B — "химическое" проявление в кислой среде. C — "физическое" проявление. D — проявление с бромистым калием.

менно восстановлением серебра из раствора с образованием осадка металлического серебра.

Возможность по произволу устанавливать величину обоих потенциалов позволяет произвести попытку количественного расчета условий проявления. В частности удалось показать (Г. П. Фаерман и Н. Н. Шишкина), что, регулируя концентрацию ионов серебра и водорода в "физическом" проявителе таким образом, чтобы разность потенциалов Ag Ox Red оставалась постоянной, можно получить одинаковые результаты проявления, в довольно широком интервале концентраций Н и Ag ионов.

"Железный" проявитель, т. е. раствор ферро-оксалата калия издавна применяющийся в фотографии, содержит окислительно-восстановительную Fe.., компоненты которой не являются кислотами или щелочами, и, вследствие этого не должны изменять значения своего потенциала при изменении концентрации водородных ионов в растворе.  ${\cal A}$ ействительно, нам удалось показать, что проявление так называемым "железным" проявителем, т. е. раствором аммония  $[Fe(C_2O_4)_2]$ ферро-оксалата (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>, происходит совершенно независимо от концентрации водородных ионов в проявителе.

Наконец, с той же точки зрения можно объяснить известное в фотографической практике действие бромистого калия, замедляющего процесс проявления.

В самом деле, увеличивая концентрацию ионов Br' в растворе введением в него бромистого калия, мы подавляем диссоциацию AgBr, уменьшаем соответственно концентрацию Ag ионов в рас-

творе, т. е. снижаем  $\frac{Ag}{Ag}$  потенциал. По-

тенциалы  $\frac{Ag}{Ag}$  и  $\frac{Ox}{Red}$  сближаются, и действие проявителя ослабляется (схема D, фиг. 2).

Таким образом, теория окислительновосстановительных потенциалов в применении к процессам проявления позволяет объяснить, и даже полуколичественно предсказать, ряд фактов, связавши их в то же время между собой в единой концепции.

Однако полному количественному овладению процессом проявления препятствует: 1) отсутствие данных для количественного расчета (это касается преимущественно знания окислительно - восстановительных потенциалов проявляющих веществ), 2) незнание механизма процесса проявления.

Трудность получения данных относительно величины  $\frac{Ox}{Red}$ потенциалов проявляющих веществ объясняется тем, что эти вещества весьма неустойчивы, очень легко окисляются, образуя при этом также неустойчивые продукты окисления. Особенно интенсивно протекают эти процессы в щелочной среде, т. е. как раз в условиях, обязательных для большинства проявителей. Измерение заключается в том, что производится определение потенциала платинового электрода, погруженного в раствор изучаемого вещества. Отношение концентраций окисленной и восстановленной формы определяет величину тельно-восстановительного потенциала по формуле:

При отношении  $\frac{O_X}{[Red]} = 1$  потенциал приобретает значение так называемого "нормального" потенциала — некоторой величины, являющейся характерной электрохимической константой данного вещества, зависящей только от концентрации водородных ионов в растворе. Титруя проявляющее вещество какимлибо окислителем, в атмосфере азота, тщательно очищенного от кислорода, при постоянном рН, и измеряя при этом величину потенциала, получают воз-

можность рассчитать отношение  $\frac{[Ox]}{[Red]}$ 

и найти значение нормального потенциала при данной концентрации водородных ионов. Путем выбора соответствующего буфера и в высшей степени тщательной очистки азота удалось определить значения нормальных потенциалов для метола и парааминофенола вплоть до pH = 11.0, что, как сказано, открывает возможности для попыток количественного расчета процесса проявления.

Что касается механизма процесса проявления, то этот сложный вопрос в течение многих лет стоит в центре внимания всех занимающихся проблемами фотографии и тем не менее еще очень далек от окончательного разрешения. Реакция проявления — реакция гетерогенная. Как почти у всякой гетерогенной реакции, скорость ее пропорциональна концентрации реагирующего вещества и приближенно характеризуется уравнением реакции первого порядка. Однако, изобилие параллельно идущих процессов (диффузия проявляющего вещества сквозь желатину к зернам AgBr<sup>-</sup>, обратная диффузия продуктов окисления, растворение AgBr, кристаллизация серебра на центрах проявления, реакции между интредиентами проявителя) искажает и запутывает картину настолько, что непосредственный кинетический анализ оказывается мало плодотворным. Извсего комплекса вопросов, связанных с кинетикой проявления, прежде всего нуждается в объяснении то обстоятельство, что проявление идет со значительной скоростью, — повидимому, превышающей возможную скорость растворения бромистого серебра.

Тем самым ставится под вопрос изложенный выше механизм проявления через посредство восстановления растворенных ионов серебра и кристаллизации образующегося металлического серебра на центрах скрытого изображения. Фольмер указал на то, что мелко раздробленное серебро, платина, золото и другие металлы катализируют окисление кислородом воздуха проявляющих веществ. В этом более быстром процессе окисления он искал объяснения как самому факту большой скорости проявления, так и локальности соответствующих процессов. Однако, так как механизм подобного рода катализа неизвестен и остался необъясненным, эта гипотеза в сущности скорее является заменой терминов, чем объяснением по существу.

Несколько ближе подошел к объяснению А. И. Рабинович. Ему удалось экспериментально доказать наличие адсорбции гидрохинона на коллоидальном серебре и отсутствие такой адсорбции на бромистом серебре. Далее ему же удалось показать, что ускоренное восстановление, характеризующее проявление в отличие от образования фотографической вуали, имеет место только тогда, когда коллоидная частица серебра находится в непосредственном соприкосновении с кристалликами AgBr. Таким образом, ускоренное проявление центров скрытого изображения может быть объяснено повышением, в результате адсорбции, концентрации проявляющего вещества у поверхности этих центров. Нам представляется, что это объяснение не находится в противоречии с теорией Шаума-Оствальда (кристаллизация серебра из раствора), так как опыты, указывающие на необходимость непосредственного соприкосновения серебряной частицы и бромистого серебра, могут указывать лишь на то, что в этих условиях устраняется медленно идущий процесс диффузии ионов серебра к месту кристаллизации, - процесс, имеющий место при "физическом" проявлении, чем, кстати сказать, вероятно и объмедленность ясняется сравнительная этого последнего.

Некоторым подтверждением такого рода объяснения могут служить результаты изучения влияния концентрации

проявляющего вещества на скорость проявления.

Окислительно-восстановительный потенциал проявителя должен только от отношения концентраций [Ox] но не от абсолютной величины концентраций обеих форм. Тем не менее хорошо известно, что повышение концентрации проявляющего вещества повышает скорость проявления. Правда, такое повышение идет с замедлением и в конце концов, при достижении некоторых концентраций, прекращается. Тем не менее наличие его непосредственно указывает на важность кинетического фактора в процессе проявления, общий же ход явления делает вероятным приведенное выше объяснение высокой скорости проявления наличием адсорбции проявляющего вещества на центрах проявления.

В начале статьи мы приняли, что центрами проявления являются ультрамикроскопические частицы серебра, образующиеся под действием света в кристалликах бромистого серебра. Но еще окончательно неясно, какие именно частицы, атомарные или коллоидальные могут быть центрами проявления. Из работ по образованию коллоидных растворов по "зародышевому" методу известно, что зародыши должны превосходить некоторые минимальные размеры для того, чтобы на них могло итти наращивание восстанавливаемого из раствора металла.

Теоретическое рассмотрение вопроса также приводит к тому, что атом не может быть центром образования коллоидной частицы, а следовательно и центром проявления. Весьма интересную работу с целью выяснения минимальных размеров проявляемых частиц сделали Рейндерс и Гамбургер. Ими, с помощью испарения в вакууме, были приготовлены стеклянные и кварцевые пластинки, покрытые слоем серебра. Предполагая, что атом серебра, ударившись о пластинку, остается на стекле в месте удара, и вычислял вероятность попадания в одно место 2-х, 3-х, 4-х и т. д. атомов при различных продолжительностях испарения и тем самым определяя количество 2-, 3-, 4- и т. д. атомных частиц, названные авторы проявляли 15 физически полученные слои и нашли, что проявление обнаруживается только на пластинках с заметными количествами 3- и 4-атомных частиц. К сожалению, предположения, лежащие в основе расчета размеров частиц не бесспорны, и потому результаты этой работы не могут считаться окончательными. Однако она, повидимому, все же представляет довольно веские доказательства в пользу того, что проявляющийся центр должен состоять во всяком случае из нескольких атомов. Весьма вероятно, что размеры этих центров не остаются без влияния на ход проявления, и, быть может, учет этих влияний позволит объяснить некоторые особенности процесса проявления и формы сенситометрической кривой; однако экспериментально этот вопрос разработан настолько мало, что изложение теоретических соображений в этой области представляется нам преждевременным.

В заключение мы должны остановиться еще на одном вопросе,— именно, вопросе о роли сульфита натрия, обычно присутствующего в проявителях. Известно, что в присутствии сульфита натрия проявитель работает дольше, медленнее окисляется на воздухе; сульфит как бы "консервирует" проявитель, удлиняя срок его службы, действуя как антиокислитель.

Это действие сульфита было предметом многочисленных исследований Лютера, Шилова, Пиннова и др. При этом было показано, что имеет место сопряженная реакция окисления сульфита и провляющего вещества; что при окислении одной молекулы метола, например, окисляются три молекулы сульфита;

что сульфит может давать с некоторыми проявляющими веществами промежуточные соединения.

С. Г. Богданову при изучении окислительно-восстановительных потенциалов метола удалось показать, что о.-в. потенциал раствора метола и сульфита остается постоянным, пока не окислится весь находящийся в растворе сульфит, хотя нормальные о.-в. потенциалы таких растворов имеют более высокие (на (20-25 mV) значения, чем растворы чистого метола. Это указывает на то, что, благодаря присутствию сульфита, проявление идет как бы при постоянной разности потенциалов. Дальнейшее изучение этого сложного и весьма важного для теории проявления вопроса составляет предмет ведущихся в настоящее время исследований.

Из сказанного, как нам кажется, ясно насколько сложны и разнообразны проблемы, возникающие в связи с попыткой разобраться в сущности фотографического процесса.

Несомненно, что успехи фотографии за столетний период ее существования блестящи. Но эмпирические методы, которыми были достигнуты эти успехи, сейчас уже недостаточны. Дальнейшие успехи будут достигнуты на путях соэнательного применения теории фотографических процессов, теории, основанной на прочном фундаменте современной физики и химии; и мы вправе ожидать, что создаваемая на наших глазах теория откроет перед фотографией такие огромные перспективы и возможности, объема и значения которых мы в настоящее время не можем очертить даже приближенно.

# КАТАЛИТИЧЕСКИЕ ЯВЛЕНИЯ В ОБЛАСТИ ВЫСОКОМОЛЕКУЛЯРНЫХ СОЕДИНЕНИЙ

 $\Pi \rho o \phi$ . C. H. ДАНИЛОВ

Физические и химические свойства углеродистых веществ зависят не только от природы атомов и их взаимных связей и расположения в молекулах, но и от того, насколько большое число атомов строит данную молекулу. Когда число атомов в молекуле делается очень большим, а молекулярный вес огромным, получаются вещества со своеобразными химическими, физическими и механическими свойствами, обусловливающими большое распространение в природе и большую биохимическую, а также промышленную роль высокомолекулярных соединений. По химическим, физическим, механическим и пр. свойствам поиродные высокомолекулярные вещества весьма разнообразны и в связи с этим различны выполняемые ими в организме функции (белки, крахмал, каучук). Многообразие свойств искусственных высокомолекулярных соединений (растворимые и нерастворимые, плавкие и неплавкие феноло-альдегидные и прочие смолы, искусственные каучуки и т. п.) сделало возможным и их использование для очень различных и иногда противоположных надобностей.

При огромных молекулах, высокомолекулярные вещества показывают, однако, сравнительную простоту типа построения. Обычно они строятся из простых молекул, легко полимеризирующихся или конденсирующихся в цепеобразные, или более сложные постройки, под влиянием различных агентов, в действии которых нельзя не усмотреть каталитической роли. Созидаясь из простых молекул - основных кирпичиков, - таковы по крайней мере природные высокомолекулярные вещества (белки, целлюлоза, крахмал),— они обратно могут распадаться на исходные вещества в результате реакции присоединения воды под воздействием катализаторов и энзим. Роль катализаторов особенно наглядно выступает при образовании искусственных высокомолекулярных веществ - искусственных смол и каучука. Биохимические превращения белков и крахмала, а также разнообразные превращения целлюлезы при химической переработке, уже в силу внутренней морфологии целлюлозного волокна, совершаются каталитическим путем. Высокомолекулярные вещества в организме синтезируются и превращаются исключительно ферментативным, каталитическим путем и являются объектом воздействия многообразных катализаторов.

Высокомолекулярные продукты образуются вследствие ярко выраженной у многих органических веществ способности к полимеризации и конденсации, специфические же катализаторы только избирательно ускоряют катализуемые ими процессы усложнения молекулы. **Легко синтезируясь, высокомолекуляр**ные вещества, особенно природные типа белков и полисахаридов и, в меньшей степени, каучук и искусственные смолы, могут при соответствующих условиях легко распадаться на соответствующие им компоненты или на обломки разной величины. Здесь вторая широкая арена прохождения каталитических реакций. При синтезе, в результате полимеризации и конденсации исходных веществ, процесс идет настолько легко, что в некоторых случаях может казаться, что катализатор излищен, так что роль катализатора более отчетлива при гидролизе и распаде. Наконец, в третьих, разнообразные синтезы, еще более усложняющие молекулы высокомолекулярного вещества, совершаются при участии катализаторов. Некоторыми типичными примерами хорошо можно иллюстрировать 17 роль катализа в области высокомоле-кулярных веществ.

Реакции полимеризации и конденсации интересны не только как пример каталитических реакций вообще, но и в отношении 1) типа образующихся молекул, 2) направления полимеризации и конденсации в зависимости от природы реагирующих веществ, 3) условий реакции и, что особенно интересно, 4) в зависимости от природы катализ тора. Органические вещества, склонные к полимеризации и конденсации, остаются мономолекулярными или неконденсированными только до той поры, пока не произойдут явления, которые, давая как бы толчок, устраняют пассивные сопротивления, задерживающие процесс превращения их в полимерные формы. Скорость и направление полимеризации зависит от внешних условий (температуры) и особенно от катализатора. Есть основание считать, что совершенно чистое мономерное вещество в отсутствии катализатора при обычных температурах чаще всего не превращается в высокомолекулярное. Известно, как многообразно уплотняются в присутствии катализаторов альдегиды. Известно, например, также, что окиси даже при долгом нагревании водой не гидратируются и не изомеризуются (Эльтеков); но достаточно внести жотя бы следы минеральных кислот, как тотчас идет превращение окисей в гликоли или их изомеризация в альдегиды и кетоны, а при некоторых условиях совершается полимеризация окисей.

Для характеристики роли катализаторов в направлении реакций полимеризации и конденсации рассмотрим 1) полимеризацию углеводородов, как модель каучука, 2) конденсацию фенолов и альдегидов в искусственные смолы типа новолаков и бакелитов и превращения и синтезы на основе целлюлозы.

Ненасыщенные углеводороды, содержащие одну, две или больше двойных связей или тройные связи, полимеризуются под воздействием различных агентов очень легко. Еще Бутлеров изучил механизм реакции и способ наращивания углеродистых цепей при полимеризации этиленовых углеводородов. Гораздо легче полимеризуются диэтиленовые уг-

леводороды, каковы, аллен I, дивинил II, и изопрен III.

$$CH_2 = C = CH_2 I$$
  $CH_2 = CH - CH =$   
=  $CH_2 II$   $CH_3 = C(CH_3) - CH = CH_2 III$ .

Ацетиленовые углеводороды легко полимеризуются в кольчатые системы, или в сам бензол или в конденсированные бензольные кольца.

Вообще говоря, в построении высокомолекулярных веществ можно подметить два главнейших типа — а) цепеобразный и б) графито-алмазный. В первом случае молекула образуется в результате наращивания цепочки за счет мономерных молекул. Во втором же случае компоненты реагируют таким образом, что молекула нарастает по всем трем измерениям и, как частный случай, наращивание происходит в одной плоскости. Эдесь можно говорить об алмазно-графитном типе, так как в алмазе углеродные атомы связываются за счет четырех равновеликих валентностей, расположенных по направлению вершин тетраэдра; в случае же молекулы графита углеродные атомы связываются так, что три валентности, сближенные, связывают атомы в направлении одной плоскости, четвертые же валентности, более удаленные, осуществаяют рыхаые связи плоскостно-связанных углей. Фенолоальдегидные смолы, имеют алмазно-графитный тип сочетания, другие же искусственные смолы, как полистиролы и прочие винилиты, поллопасты (формальдегидо-мочевинная смола), а также каучуки — цепеобразную структуру.

Цепеобразный тип построения полимерных молекул хорошо иллюстрируется на полистиролах ( $C_6H_5CH = CH_2$ )п или на винилитах ( $CHOH = CH_2$ )п. Полистиролы изучены Штаудингером с точки зрения хода полимеризации и величины полимерных молекул (молекулярный вес до 100 тысяч и выше). Образуя прозрачные смолы, полистиролы соответствующей степени полимеризации являются ценными искусственными смолами. Исследования полистиролов в рамановских спектрах подтвердили цепеобразность полистирольных молекул.

Рамановскими спектрами называются спектры инфракрасных лучей, испускаемых веществом под влянием освещения

отутной дуговой лампой, свет от которой отброшен на испытуемое вещество. Исходящий от вещества свет разлагаем спектрографом и спектр фотографируем, причем получаются новые линии, вовсе несоответствующие парам ртути и являющиеся вторичной радиацией, зависящей от состава и строения испытуемого вещества. По появлению характерных частот можно сделать заключение о присутствии в молекуле определенного сочетания атомов. Зигнер и Вейлер, 1 ученики Штаудингера, исследовали (в 1932 г.) рамановские спектры полистиролов, напоминаюво многих отношениях спектры каучука и балаты. Спектр полистиролов сходен со спектрами стирола и этилбензола.

1934

Для полистиролов с молекулярным весом около 100000 обнаруживаются одинаковые частоты в растворах (в четыреххлористом углероде) и в твердом виде, а это говорит за то, что в построении полистиролов принимают участие обычные валентные связи. Стекловидность полистиролов зависит от огромности и неправильного расположения их молекул. Молекулярные веса могут достигать 100000 и даже 600000. Молекулярный вес тем меньше, чем скорее идет полимеризация, так что при низких температурах получаются более высокие полимеры, чем при высоких температурах. Очевидно, полимер наростает постепенно. Степень полимеризации эависит от катализатора.

Сравнением рамановских спектров и самих структурных формул стирола, этилбензола и полистирола подтверждается цепеобразность молекул полистиролов, согласно воззрениям Штаудингера, причем в молекулах полистиролов нет двойной связи мономерного стирола. Спектр полистирола характеризуется линиями, присутствующими в спектре этилбеизола I,

$$I \quad C_6H_5CH_2 - CH_3$$

$$II \quad C_6H_5CH = CH_2$$

$$III \quad CH_2 - CH(C_6H_5) - CH_2 - CH(C_6H_5) - CH_2 - CH_2$$

линий же, характерных для двойной связи стирола II, в полистиролах III нет. Полистиролы являются, по выражению Штаудингера, моделью каучука.

Раньше думали, что молекулы природного каучука сравнительно невелики и представляют собой ассоцинрованный димер или пентамер изопрена (по старым возэрениям Гариесса) или октамер (по Пуммереру). В действительности же, как подтверждено рентгеновскими измерениями, в каучуке — цепеобразные молекулы, построенные из многих изопреновых остатков. В вулканизированном же каучуке мы имеем постройку, близкую к алмаэно-графитной (сетчатую структуру). 1 Повидимому, при вулканизации мостики из серы уплотняют молекулу; цепеобразное построение, таким образом, делается сетчатым в трех направлениях. Так как в природном каучуке в молекуле частично остаются кратные связи изопрена, то каучук можно гидрировать в присутствии платиновой черни (по I lymмереру) в гидрокаучук — густую бесцветную некристаллическую массу. По Штаудингеру гидрирование можно вести также с никкелем во вращающемся автоклаве. При жестких условиях гидрирования возможно, конечно, гидрирование продуктов распада, подобно бергенизации каменного угля. Гидрокаучук, получающийся из каучука при 270° с платиновым катализатором при 100 атм. давления водорода, образует по Штаудингеру цепи из сотен  $C_5H_{10}$  групп, напоминает высокие параффины и может применяться вместо гуттаперчи. Искусственные каучуки по своему строению напоминают природные.

Велико значение катализаторов в ходе реакции полимеризации изопрена и других углеводородов.

Автополимеризация изопрена требует длительного времени, исчисляемого годами. В Германии во время войны превращали изопрен и его гомологи в каучук в металлических барабанах в течение 6 месяцев при 60°.

Сначала изопрен полимеризовали в присутствии хлористого водорода (по Бушарда), хлористого нитрозила (по Тильдену), далее Мэтьюс и Гарриес (в 1910—1911 гг.) предложили металли-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Signer, Weyler. Helv. chim. A. 15, 549 (1932).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Мейер и Марк. Строение высокомолекулярных природных соединений, 1933.

ческий натрий при обыкновенной температуре, которым пользуются теперь на наших заводах искусственного каучука (по Лебедеву) при полимеризации дивинила. Гарриес 1 установил, что полимеризация изопрена при каталитическом действии натрия и уксусной кислоты (100°) приводит к полимерам, различающимся как степенью полимеризации, так и строением. При уксусной кислоте получается нормальный каучук, в случае применения натрия как катализатора, имеем каучук ненормальный, не идентичный природному, так называемый натровый. Таким образом, процесс полимеризации очень чувствителен к катализаторам (Гарриес).

Полимер, получаемый с уксусной кислотой, растворим в хлороформе, напоминает природный, не содержит димера, представляет цепи изопреновых остатков, связанных между собою по 1 и 4 углям

тогда как в натровом каучуке имеем спаивание изопреновых молекул по 1.1, 1.4 и 4.4.

У Лебедева,<sup>2</sup> без катализатора, изопрен превращался в один полимер, дававший при озонировании, подобно природному (I), левулиновый альдегид

и левулиновую кислоту

Между тем натровый каучук (II) при озонировании образует янтарный диальдегид

янтарную кислоту СООНСН<sub>2</sub>СН<sub>2</sub>СООН и ацетонилацетон, но не дает левулинового альдегида и муравьиной кислоты.

II).....CH<sub>3</sub> 
$$-$$
C  $=$  CH  $-$  CH<sub>2</sub>  $-$  CH<sub>2</sub>  $-$  CH<sub>3</sub>  $-$  CH  $=$  C  $-$  CH<sub>2</sub>  $-$  CH<sub>3</sub>

Полимеризация зависит также от температуры, так что холодная и горячая полимеризации дают различные продукты. При нагреве образуются в большем количестве димеры с кольчатыми (циклогексановыми) формами (Лебедев). На холоду, наоборот, образуется больше полимера. Относительные количества димерной и полимерной форм зависят от температуры нагрева; при постоянных температурах соотношения димерной и полимерной форм постоянны (Лебедев). Штаудингер, 1 который посвятил много работ каучуку, как и другим высокомолекулярным соединениям, полагает, что при искусственной полимеризации изопрена получается смесь беспорядочнорасположенных молекул, представляющих изопреновые цепи различной длины. Цепи с цис-конфигурацией, состоящие из изопоеновых остатков, связанных. главными валентностями, скреплены вдоль оси волокна (как найдено по методу рентгенографии), по принципу диагональной винтовой оси, образуя кристаллиты (длина 600 Å, ширина 500 Å, толщина 150 А). Кристаллиты обладают растяжимостью. Растянутый каучукпоказывает рентгенограмму с интерференционными полосами. Большая эластическая растяжимость каучука объясняется спиралеобразной завернутостью цепеобразных молекул каучука. При нагревании каучук освобождается от натяжения, цепи сворачиваются, а при очень высоком нагреве цепи рвутся, вплоть до образования мономерных молекул изопрена, как это происходит в изопреновой лампе Гарриеса (Harries), построенной им для добывания изопрена из каучука.

Искусственный каучук в Германии во время империалистической войны изготовляли путем каталитической полимеризации диметилдивинила (метилкау-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> С. В. Лебедев. Исследование в области полимеризации двуэтиленовых углеводородов, 1913.
<sup>2</sup> С. В. Лебедев, L. с.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> H. Staudinger. Die hochmolekularen organischen Verbindungen. Berlin, 1932.

чук), а ныне у нас в СССР готовится дивинильный каучук с катализатором натрием в больших производственных масштабах.

Hедавно<sup>1</sup> Carothers, Williams, Collins описали очень интересный винилацетилен, получающийся из ацетилена в присутствии полухлористой меди,

$$CH \equiv C - CH = CH_2$$

который легко присоединяет хлористый водород, переходя в хлор-дивинил (хлоропрен)

 $CH_2 = C - CH = CH_2,$  CI

очень легко полимеризующийся стоянии в прозрачную пластическую массу; процес идет, вероятно, под воздействием небольших количеств хлористого водорода, всегда в нем содержащегося в следах. Полихлоропрен (и) напоминает вулканизированный каучук, и может применяться для изделий (без вудканизации). Если прервать полимеризацию раньше, то получается альфаполимер, сходный с природным каучуком. Кислород каталитически ускоряет полимеризацию хлоропрена. Антиокислительные катализаторы — фенолы, тиофенолы, мер каптаны, ароматические нитросоединения, амины и пр. задерживают полимеризацию; например, прибавка бета-нафтиламина помогает сохранить альфа-форму, если температура ниже 100°.

Ограничимся этими немногими штриками, рисующими полимеризацию хлоропрена, который, вероятно, в близком будущем будет снабжать наш Советский Союз (по опытам Института прикладной химии) высокоценным каучуком. Хорошими качествами, как искусственвый каучук, обладает также аналог хлоропрена — полимер метилхлоропрена (изучен в лаборатории акад. А. Е. Фаворского), тоже легко образующийся из мономера:

$$CH_2 = C(CH_3) - C(Cl) = CH_2$$
.

Природный каучук в больших количествах и хорошего качества содержится в гигантских деревьях (гевеи и т. д.) тропиков (Бразилия, Зондский архипелаг); однако, достаточно заметные его количества можно найти в различных растениях более умеренного пояса, как, например, в наших каучуконосах (хондрила, тау-сагыз и др.). Интересно, что подобно каучуку различные другие растительные вещества являются производными скелета изопрена или триме-

тилэтилена (C - C - C - C) —, этой обычной для многих природных веществ "пятерки" углеродных атомов. Повсюду распространенные в хвойных деревьях терпены  $C_{10}H_{16}$  (вещества скипидара), сесквитерпены  $C_{15}H_{24}$ , дитерпены  $C_{20}H_{82}$ (вещества канифоли — абиетиновая кислота), спирт фитол, входящий в состав хлорофилла, каротин и ксантофилл, составная часть хлорофилла, каротин в моркови, далее витамин А (группа каротиноидов) — вот несколько примеров веществ, сходных между собой по углеродному скелету и несомненно родственных по происхождению из одних и тех же материнских веществ (углеводов). Здесь можно видеть образованные и расщепленные рановые и пирановые кольца углево-

В витамине А и терпенах изопреновые остатки гораздо причудливее сочетаются между собою, чем в каучуке, где они, содержась в молекуле в огромном числе, образуют цепеобразные молекулы. Таким образом, весьма разнообразные вещества растительного и животного организма, в частности природные смолы, построены из изопреновых остатков под влиянием различных и многочисленных энзим, действующих к тому же в разнообразных условиях.

Цепеобразная постройка молекул каучука и внутренняя его ультрамикроструктура обусловливают своеобразные механические свойства каучука, выражающиеся в его эластичности. Совершенно другими механическими свойствами характеризуются искусственные напоминающие в куске стекло или канифоль, часто очень хрупкие, однако дающие с наполнителями после штамповки прочные массы (бакелиты) 27 и литья

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Am. Chem. Soc., 1930; Ind. Eng. Ch. 1931.

и прочные покрытия, очень устойчивые к химическим реагентам и к воде. Сюда многочисленные относятся примеры продуктов полимеризации (подобных полистиролам) и конденсации (продукты конденсации фенолов, с альдегидами, преимущественно с формальдегидом или продукт конденсации формальдегида с мочевиной и т. п.). Наибольшее практическое значение уже довольно давно приобрели фенолоальдегидные смолы двух типов 1) плавкие и растворимые и 2) неплавкие, нерастворимые. При синтезе смол очень эффектно выступает роль катализаторов.

При конденсации фенолов и муравьиного альдегида применяют в качестве катализатора кислые агенты (минеральные и органические кислоты, кислые соли, гидролизующиеся соли и т. д.) и щелочные агенты (аммиак, едкие основания, сода, поташ, сернистокислый натрий, уротропин, амины и пр.). В случае эквивалентных количеств компонентов при кислой конденсации обычно получаются растворимые и плавкие смолы, идущие для изготовления лаков и называемые новолаками (например, идитол Охтенского химического комбината); при щелочных же катализаторах, при несколько другом соотношении компонентов синтезируются смолы неплавкие и нерастворимые - резолы, бакелиты. Впрочем, бакелиты при некоторых условиях можно получить в присутствии кислотных катализаторов, но обязательно нужно дать больше формальдечем берется при гида, новолаках. Массы из таких бакелитов получаются более светлыми и эластичными, хотя и менее прочными на разрыв, и могут применяться для изделия биллиардных шаров. Сильных кислот и щелочей обычно берут  $0.1-0.3^{0/}_{10}$  от веса фенола, соды —  $1.3^{\circ}/_{\circ}$ , органических ки-СЛОТ тоже несколько больше, чем кислот минеральных. В присутствии кислот конденсация происходит таким путем, что избыток фенола участвует в синтезе (напр., 2 ч. фенола на 1 ч. альдегида), а при щелочах избыток фенола даже не вступает в реакцию. В отсутствии катализаторов для осмоления требуется продолжительное нагревание 22 до высокой температуры, да и то трудно утверждать, что какие-нибудь подмеси в хемикалиях и вещества из аппаратуры не играют при этом роли катализаторов.

На типе конденсации сказывается также природа альдегида и фенола. Например, орто- и паракрезоды особенно легко дают новолаки, а метакрезол и фенол имеют склонность давать резолы. Точно также за счет формальдегида резолы получаются легче, чем при уксусном альдегиде (при этом альдегиде образуются новолаки). В зависимости от условий реагирования получаются различные новолаки и различные резолы. По химическому составу и строению отличаются не только резолы от новолаков, но даже смолы одного и того же типа, если была разница в условиях их получения, несходны по своим химическим и физическим свойствам вследствие различий в строении и в величине молекулы.

Конденсация альдегидов и фенолов открыта еще Байером в восьмидесятые года прошлого века, но оказалось чрезвычайно трудным разъяснить механизм самой конденсации. Гораздо позже фенолоальдегидные смолы нашли себе практические приложения, особенно благодаря трудам Бекеланда<sup>1</sup> (1909—1912) и др. ("бакелит" назван так в честь Бекеланда), но вопрос о структуре смол и в настоящее время разъяснен лишь в самых общих чертах. Улавливая более простые, иногда кристаллические соединения, изолируемые из продуктов реакции, когда смолообразование не доведено до конца, исследователи пытаются по этим продуктам, принимая их за промежуточные (что, вероятно, необязательно, так как изолированные вещества могут оказаться просто побочными продуктами), нарисовать схемы реакции и формулы самих смол.

В формулах новолаков (плавких, растворимых смол, идущих для покрытий) и бакелитов (смол неплавках и нерастворимых) должны быть выражены те построения, которые обусловливают разницу в их свойствах, которая сказывается на всей технологии и применениях этих двух видов смол.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>Baeckeland, Ind. Eng. Ch. **737** (1912); **506** (1913); **225** (1925) и др.

При взаимодействии фенолов и формальдегилов поежде всего образуются орто- и пара-оксибензиловые спирты

как в кислой, так и щелочной среде. Смолообразование в случае новолаков, имеющее место в кислой среде и при избытке фенола, можно полагать (по теориям Рашига и Кебнера) проходит таким образом, что возникают цепи, вследствие конденсации оксибензиловых спиртов (орто- и пара-) в различных комбинациях.

Например, Кебнер выделил из продуктов конденсации паракрезола кристаллическое вещество

являющееся моделью новолачных смол, если представить себе подобную цепь во много раз более длинной. Смола может состоять из цепеобразных молекул, представляющих 1) изомеры, так как оксибензиловые спирты могут конденсироваться различным образом и даже в одной и той же цепи молекулы могут быть сконденсированы то в орто-, то в пара-положениях, 2) полимергомологи, т. е. отличаться длиною цепей, при чем в смоле, когда она уже в воде не растворяется, молекула достаточно велика. Здесь мы имеем продукты конденсации оксидифенилметанового типа.

Таким образом, для новолачных смол можно дать общую формулу  $\{HO C_6H_4CH_2 - [C_6H_3 (OH) CH_2 - ]n C_6H_4OH\},$ где п достаточно велико. Эти плавкие смолы нерастворимы в воде и растворяются лищь в некоторых органических растворителях (спирт, ацетон), давая

Иным образом идет нараст ние молекулы в случае резолов (неплавких, нерастворимых смол); но при этом нужно иметь в виду, что в случае этих смол молекулы смолы окончательно формируются только при так называемой бакелизации, дающей еще гораздо более ценные массы и покрытия, чем ново-

Для массы из бакелизующихся смол процесс приготовления протекает через тои стадии конденсации: бакелит А (иначе резол), бакелит Б (иначе резитол резинит) и бакелит С (резит). Только в состоянии С бакелит вполне неплавок и нерастворим, в промежуточных же стадиях он плавок, набухает и даже растворяется в различных средах. Новолаки могут быть превращены в некую разновидность бакелитов при обработке избытком формальдегида в щелочной среде, наоборот резолы (начальные стадии конденсации) при обработке фенолом могут быть превращены в новолаки.

Как ни трудно исследование резольных смол, однако и для них в работах различных химиков частично выяснены пути и механизм образования, причем щелочь, как катализатор, играет первенствующую роль.

И здесь сперва возвикают орто- и пара - оксибензиловый спирты, которые конденсируются уже не с фенолом и между собой, а с формальдегидом и между собой, так что сперва образуются метилольные производные, являющиеся сложными фенолоспиртами и далее конденсирующиеся уже с полным отщеплением воды.

Образовавшиеся под воздействием щелочи моно-, ди-, три- и т. д. фенолоалкоголи конденсируются с фенолом, формальдегидом и между собой. По Бекеланду и Бендеру (1925) промежуточный пара-оксидифенилметан образует с формальдегидом производные метилена с резинофорной групцой CH<sub>2</sub>=C-, далее полимеризующиеся.

Постройки, имеющиеся в молекулах новолаков, здесь изменились и прежде всего в том отношении, что в конденсации участвуют возникающие при щелочах метилольные группы (напр., по Бекеланду, Кебнеру и Рашигу полиалкоголи), причем переход резолов в неплав- 23

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Raschig. Z. angew. ch. 25, 1946 (1912); Koebner. Z. angew. ch. 46, 251 (1933).

кие и нерастворимые резиты происходит вследствие образования трехмерных полимеров как бы графитно-алмазной сетчатой структуры с выделением воды за счет метилольных (СН<sub>2</sub>ОН) и фенольных гидроксилов. Следовательно, как полагают Марк и Мейер<sup>1</sup> нерастворимость и неплавкость бакелитов есть результат трехмерного нарастания молекулы в отличие от цепеобразного строения новолачных смол.

Первые стадии изготовления новолаков и резолов очень сходны, есть различие в катализаторе и соотношении компонентов, частично в температуре реакции. Однородный раствор фенола и формальдегида при нагревании в воде постепенно расслаивается, а далее из смолы удаляется вода; при этом в случае смол щелочной конденсации необходимо держать невысокую температуру, не переходя за  $60^\circ$ , иначе произойдет преждевременное превращение бакелита А и Б в С, и нельзя будет изготовить бакелитового лака путем растворения или бакелитовых порошков и масс путем заливки бакелитовым лаком наполнителя (древесная мука, асбестовый наполнитель для смол типа хавег и пр.) или же масс из литого бакелита. Обычно производят превращение смолы в неплавкую и нерастворимую, очень устойчивую к химическим агентам (кислотам и даже щелочам) форму уже в изделии также с катализатором, например уротропином, ангидроформальдегиданилином и пр.

Превращение бакелита А в Б и С может регулироваться соответствую цим катализатором. Если взять при синтезе смолы очень много катализатора, то процесс идет сразу до конечной стадии (резит), сам же по себе резол (бакелит А) при обыкновенной температуре медленно переходит в резитол (резинит), так что резол может храниться сравнительно долгое время в холодном помещении в твердом виде и в отсутствии катализаторов. Карболит, изготовляемый на заводе "Карболит", получается из резолов, образующихся в присутствии уксуснокислого цинка и контакта lle-(сульфонафтеновые кислоты). Здесь мы имеем случай катализа щелочными и кислыми агентами в присутствии солей.

Подобрав соответствующий катализатор, можно получать новолаки и резольные смолы безцветными и достаточно устойчивыми к действию света (например, неолейкорит). Можно получить (в присутствии молочной кислоты) очень прозрачную и чистую смолу, которая красиво окрашивается органическими красящими веществами, так что можно иммитировать нефрит, розовый кварц, опал, оникс и т. д.

На феноло-альдегидных смолах мы видим большое значение катализатора в ходе смолообразования и свойствах смолы. Здесь яркий пример щелочно-кислотного катализа.

Действие кислот и щелочей можно рассматривать с точки зрения каталитического действия водородных и гидроксильных ионов. Принимая во внимание легко идущую гидратацию водородного иона, необходимо не упускать из вида возникновение при катализе гидратов ионов водорода. Для теории катализа с кислотами и щелочами по Бренстедту! имеет весьма большое значение прибавка солей, хотя их действие при смолообразовании не вполне выяснено, но роль их несомненна, как показала практика смоловарения. Обсуждая вопрос о кислотно-щелочном катализе, нельзя забывать молекулярных соединений, иногда солевого характера, которые образуются реагирующими веществами и каталитически действующими щелочами и кислотами, а также соединения между катадизуемыми веществами и ионами водорода и гидроксила. Например, в присутоснования гидроксила быстро происходит мутаротация мокон

Действие солей по Бренстедту заключается 1) в их влиянии на концентрацию реагирующих веществ, 2) в первичном действии самих солей. При кислотном катализе ион водорода (протон) переходит от катализатора к субстрату, а при щелочном — от субстрата к катализатору. По Бренстедту ион водорода, гидроксил, щелочь и кислота образуют один ряд каталитически действующих

<sup>1</sup> Новые идеи в катализе, сб. 1. ГНХТИ, 1930.

веществ. С точки эрения расширенной теории кислотного катализа имеем

Может быть, перенос водородного иона от катализатора и на катализатор является причиной того направления реакции, которое получается при смолообразовании В присутствии и оснований. Интересно, что кислотные смолы идут при электролизе к аноду, а смолы, полученные прищелочной конденсации к катоду (данные Бекеланда и Бендера, а также Бартелеми):

1) 
$$\left[\left(\sum^{n}C_{6}H_{4}OCH\right)H\right]OK$$
  
2)  $\left[\left(\sum_{1}^{n}C_{6}H_{4}OCH_{2}\right)H\right]CI$ .

Современная технология пластических масс, вариируя природу фенолов, условия реакции и, что нужно в особенности катализатор, подчеркнуть, получает разнообразный ассортимент фенолоальдегидных смол, идущих на изготовление предметов как ширпотреба (разнообразные предметы домашнего обихода), так и для изготовления химической аппаратуры, ра ных аппаратов, челноков ткацких машин (из текстолитов) и т. д.

Феноло-альдегидные смолы однако, представляют хотя и важную, но далеко не единственную группу искусственных смол, применяемых ныне и во многих случаях заменяющих то цветной металл, то высшие сорта дерева, то природные минералы, и синтезирующихся при искусно подобранных катализаторах; но и сказанного достаточно, чтобы изобраэить роль катализа в смолообразовании.

На полисахаридах, крахмале и целлюлозе были открыты уже век с четвертью тому назад первые случаи каталитических и ферментативных явлений, всегда отмечаемые в истории катализа. Кирхгофф осуществил в 1811 г. гидролиз крахмала до глюкозы в присутствии серной кислоты, и с помощью диастаза до мальтозы, а в 1819 г. Браконно показал, что целлюлоза гидролизуется разведенной серной кислотой также до глюкозы. Открытие гидролиза крахмала, послужив к разъяснению химической природы полисахаридов, в то же время очень скоро было использовано в крахмалопаточной и крахмало-декстриновой промышленности, а гидролиз древесины (целлюлозы и ее углеводных спутников) в наше время, в том числе и у нас в СССР, развился в производство сахаров за счет древесины; получающиеся на наших заводах в результате гидролиза древесины монозы превращаются брожением в этиловый спирт, которого у нас требуется очень много для получения дивинила (по способу Лебедева), для синтетического каучука.

Биохимические превращения полисахаридов, как и белков (другая крупная и важнейшая группа высокомолекулярных веществ) зиждутся на каталитическом, ферментативном гидролизе и синтезе. Несомненно, при участи ферментов в зеленом листке растения синтезируется и превращается крахмал; под действием же ферментов совершается процесс образования за счет крахмала целлюлозных, а затем древесинных оболочек. Целлюлозу в последнее время научились синтезировать из глюкозы биохимическим путем при посредстве Bacterium xylinum.

Крахмал и целлюлоза построены из длинных глюкозных цепей (цепей главных валентностей), сочетающихся вкрахмальном зерне и в целлюлозном волокне в особые ультрамикроскопические морфологические эдементы (мицеллы), распознаваемые с помощью поляризационного микроскопа и рентгеновых лучей. Особенно четкая кристалитная ультрамикроструктура присуща целлюлозе, характеризующейся волокнистой структурой, обусловливающей высокую механическую прочность и эластичность целлюлозного волокна. Мицеллярное строение целлюлозного волокна обусловливает своеобразие физических и химических превращений целлюлозы, в частпроявляется в набухании ее, играющем такую большую роль при химической переработке целлюлозы. Несмотря на твердое состояние и нерастворимость (например, при нитрации), целлюлоза, вследствие своей мицелярной структуры, реагирует очень быстро, при чем продукты реакции очень часто сохраняют волокнистую, мицеллярную структуру, присущую исходному целлюлозному волокну, почему принято выра- 25 жаться, что целлюлоза реагирует пермутоидно, т. е. подобно пермутитам, служащим для умягчения воды, в которых замещение их атома натрия на кальций жесткой воды не влечет за собой изменения их кристаллического типа.

основании различных методов, главным же образом из данных рентгенометрии, найдено. что мельчайшие кристаллики (кристаллиты или мицеллы) целлюлозы имеют форму параллелепипедов длиною 500 А, шириною 50 А (для рами по Мейеру и Марку) так что в одном грамме сухой целлюлозы содержится  $3-7.10^{17}$  мицелл с общей поверхностью  $1-3.10^7$  см, что хорошо иллюстрирует колоссальное развитие внутренней поверхности волокна (поверхности всех мицелл). Мицеллы по своей дисперсности должны быть причислены к коллоидным частицам, о большой роли которых в катализе очень поучительно рассказывает Во. Оствальд в своей брошюре о коллоидах и катализе<sup>1</sup>. Сильно развитая внутренняя поверхность целлюлозного волокна и является причиной быстрого распространения зоны реагирования сначала в межмицеллярном пространстве, а затем внутри мицелл волокна.

Коллоидные размеры мицелл и огромная внутренняя поверхность волокна создают каталитическое прохождение реакций с целлюлозой, своего рода поверхностный, гетерогенный катализ или поверхностный автокатализ. Начавшись на поверхности мицеллы, реакция распространяется на глюкозные остатки цепей главных валентностей, доходя до самых внутренних цепей главных валентностей, находящихся внутри мицеллы. llo современным представлениям (теория Мейера и Марка) мицелла состоит из 3000 до 6000 глюкозных остатков, распределенных на 40—60 цепей, составленных каждая из 60—100 глюкозных остатков, соединенных между собой главными валентностями (цепи главных валентностей). Цепи главных валентностей в свою очередь связываются между собой за счет побочных валентностей в одну мицеллу. Набухание в элек-

1 Наука о коллоидах, электротехника, гетеро-

в частности мерсери**за**ция (обработка щелочью  $18-50^{0/}$  концентрации), растворение целлюлозы в Швейцеровом реактиве, растворение эфиров целлюлозы, и пр. — все это процессы, в которых участвуют мицеллы целлюлозы.

Имеющие уже с давних пор большое практическое значение сложные эфиры целлюлозы, в первую очередь нитроклетчатка и затем ацетилцеллюлоза, синтезируется подобно сложным эфирам простейших спиртов в присутствии катализаторов.

Для получения нитроклетчатки целлюлозу (например, в виде линтера — короткие волокна хлопка) обрабатывают нитрационной смесью, составленной из азотной кислоты, серной кислоты и воды. Содержание воды в нитрационной смеси устанавливает степень нитрования (предел этерификации); так, для пироксилиновых нитроклетчаток (содержание азота 12,  $13.5^{\circ}/_{\circ}$ ), из которых изготовляются бездымный порож и пироксилиновые шашки, берется воды  $5-15^{\circ}/_{\circ}$ , в случае же коллоксилина (содержание азота  $10.8-12^{0}/_{0}$ ), пригодного для целлулоида, нитролаков, кинопленки, этролов, нитрошелка и пр., воды допускается 18-19.5%. Нитрующим агентом является азотная кислота, серная же кислота выполняет, главным образом, каталитическую роль. Чистая азотная кислота сама по себе может вызывать нитрацию, но при условии малого водосодержания.

В присутствии серной кислоты скорость нитрации и степень нитрования при данном содержании воды эначительно повышается. Каталитическое действие серной кислоты зависит от ряда обстоятельств:

1) Серная кислота легко образует мало устойчивые сернокислые эфиры целлюлозы (как известно по работам Траубе, 1929—1931 гг., особенно легко с серным ангидридом), вследствие чего возникает теплота, достаточная для активирования молекул азотной кислоты и целлюлозы (теплота активации). Конечно, только часть азотнокислых эфиров целлюлозы образуется путем вытеснения сернокислотного остатка азотнокислотным остатком, иначе, если бы вся нитроклетчатка образовывалась через сернокислые эфиры, то волокнистость нитрованного ма-

тролитах (щелочах, кислотах, солях)

териала страдала бы от этого. Предварительное частичное образование сернокислых эфиров можно считать существующим, при нитрации целлюлозы, учитывая во-первых, легкость возникновения сернокислых эфиров, их малую стойкость, а затем тот факт, что всегда в сырой нитроклетчатке содержится серная кислота, связанная с целлюлозой, по типу сложного эфира; ради удаления этой серной кислоты, делающей нитро-

лочи (соды).
2) Серная кислота повышает упругость паров азотной кислоты (по исследованиям А. В. Сапожникова, 1908 г.), что способствует высшей степени нитрации и ускоряет нитрацию.

клетчатку мало устойчивой, производят

стабилизацию нитроклетчатки длитель-

ной обработкой горячей водой (горячие

промывки), содержащей десятые доли

процента минеральной кислоты или ще-

- 3) Азотная и серная кислота образуют неустойчивые молекулярные соединения— "целлюлоза, кислота", подобные соединениям азотной кислоты и целлюлозы, выделенным Кнехтом путем замочки целлюлозы в азотной кислоте  $66.8^{\circ}/_{\circ}$  крепости и дальнейшего удаления воды и избытка азотной кислоты над едким натром в эксикаторе; получается соединение Кнехта состава  $[(C_{\circ}H_{10}O_{5})$ . HNO $_{3}$ ]n. Несомненно, процесс нитрации идет так, что на процесс нитрования каталитически влияют молекулярные соединения целлюлозы и минеральных кислот.
- 4) Между азотной и серной кислотой образуются молекулярные соединения— сернокислый нитроний по Ганчу, и это имеет, может быть, самое существенное значение в каталитическом действии серной кислоты.

Конечно, вместо серной кислоты можно применить и другие катализаторы. Напр., фосфорная кислота, при наличии малого количества воды или в среде совершенно безводной, способствует образованию очень устойчивых нитроклетчаток; именно с безводной фосфорной кислотой удается (по Берлю) получить нитроклетчатку с теоретическим содержанием азота длятринитроэфира (14.1%), очень устойчивую и без разрушения

волокнистой структуры. Такие препараты особенно хороши для рентгенометрического изучения.

Для ацетилирования целлюлозы уксусным ангидридом, с уксусной кислотой, применяют, как катализатор серную кислоту  $(10^{\circ})_{\circ}$  от веса целлюлозы). Предложено, кроме серной кислоты чрезвычайно большое число катализаторов, разнообразных по своей химической природе (минер. кислоты, в том числе хлорная кислота, галоиды, галоидные соединения фосфора, различные соли и т. д.). Механизм каталитического действия и здесь сводится к промежуобразованию молекулярных соединений между уксусным ангидридом и серной кислотой. Серная кислота ускоряет процесс получения цетильного соединения целлюлозы [С<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(ОСОСН<sub>8</sub>)<sub>8</sub>]<sub>а</sub> — "первичный ацетат"; если же разбавить ацетилирующую смесь после получения триацетата водой до образования 95% до уксусной кислоты, то идет при каталитическом действии серной кислоты реакция отщепления ацетилов ("созревание ацетата") до получения ацетилцеллюлозы, растворимой в ацетоне (целлит, "вторичный ацетат"), тогда как первичный ацетат обычно растворяется лишь в растворителях, как хлороформ, непригодных для приготовления даков, искусственноговолокна и пластмасс на основе ацетилцеллюлозы.

Растворы целлюлозы в Швейцеровом реактиве, служащие для получения медно-аммиачного шелка (искусственного волокна) и в особенности вискоза, представляющая раствор ксантогената целлюлозы в щелочи и применяемая для производства вискозного шелка, целлофана, искусственной вискозной подошвы и пр., являются такими средами, в которых состояние системы очень зависит от каталитических явлений, но здесь роль катализа слишком сложна и еще мало изучена, чтобы нам о ней говорить подробно.

Химические превращения в области высокомолекулярных соединений, природных и искусственных, протекают на базе каталитических и ферментативных процессов.

# НОВОЕ В ГЕОХИМИИ КАУСТОБИОЛИТОВ

Προφ. Η. Α. ΟΡΛΟΒ

За два-три последних года в области науки об ископаемом горючем намечаются некоторые новые сдвиги.

Изучение каустобиолитов постепенно из рук технологов переходит к исследователям-теоретикам самых разнообразных специальностей и уклонов, и в этом комплексном подходе к решению одной из интереснейших и важнейших задач естествознания лежит залог ее дальнейшего успешного развития.

Не боясь преувеличения, можно сказать, что решение ряда принципиальных вопросов, к которым в первую очередь следует отнести вопрос о происхождении ископаемых форм горючих углеродистых соединений, было в значительной мере эадержано или направлено по ложному пути случайными лицами, бравшимися за задачу им явно непосильную.

Процессы посмертных изменений органического вещества, совершающиеся в природных условиях, несомненно гораздо более сложны, чем принято думать.

Разумеется, все эти естественные процессы полностью укладываются в рамки обычных химических уравнений; однако, воспроизведение процессов образования нефти, угля и т. п. в лабораторных условиях, должно рассматриваться только как химическая модель реакций, протекающих в большом масштабе под влиянием агентов совсем другого порядка — в первую очередь биохимических,

Смелость многих теорий, неопределенность в воззрениях на происхождение, например, нефти, обусловлены в значительной мере попытками аналогизировать хорошо известные технологические процессы (или те или иные чисто-химические лабораторные опыты) с природными явлениями.

Большая чисто-структурная близость исходного материала к конечному продукту рассматриваемого превращения также зачастую принимается как указание на вероятный исходный материал.

Ведь именно так обстояло с Энглеровской теорией происхождения нефти, кладущей в основу материнского вещества животные жиры и упрощенно рисующей самый процесс, как род жидкофаэного крэкинга.

Под давлением целого ряда новых фактов это с химической стороны весьма солидно обоснованное построение в последние годы эначительно пошатнулось. В умах наиболее передовых исследователей теория Энглера представляет теперь не более, как исторический курьез.

В одном из предыдущ х очерков автора ("Природа" № 12, 1933) было указано, что место жиров, как исходного материала для нефтеобразования в настоящее время в некоторых новейших теориях занимают углеводы. Тем же углеводам принадлежит главенствующая роль и в образовании ископаемых углей.

Мысль о такой общности исходного материала как для нефтей, так и для каменных углей, помимо соображений чисто-химических оказывается оправданной и с другой стороны. Не говоря уже о том, что самый масштаб явления нахождения нефти в природе требует иного, более распространенного материала, чем рыбьи жиры, ряд данных геоморфологии, обстоятельно денных Б. Л. Личковым, заставляет признать что большая часть каустобиолитов является созданием суши, вынесенной реками за пределы этой суши и отлагавшейся на грани моря у подножья гор. Таким материалом, уносимым реками с суши в первую очередь должны быть растительные организмы с клетчаткой, как с преобладающим компонентом, слагающим их ткани.

Если еще в известной мере возможно выведение образования углей из клетчаток в порядке представления старых дестилляционных теорий, то объяснение образования сложной смеси нефтяных углеводородов при перегонке угле-

водов не укладывается в рамки уравнений, выражающих термический распад этой группы соединений.

В то же время, допустив ряд промежуточных превращений, им ющих неоспоримые аналогии с синтезом жировых веществ из углеводов в организмах, примерно так, как рисует себе это превращение Эйлер, можно без натяжек вывести образование нефтей из клетчатки.

По Эйлеру синтез жирных кислот протекает путем последовательной конденсации уксусного альдегида, оказывающегося промежуточным продуктом спиртового брожения. Конденсация уксусного альдегида приводит к образованию непрерывных углеродных цепей высокого молекулярного веса вплоть до С<sub>16</sub> и С<sub>18</sub>. Эли цепи преобразуются дальше в соответствующие жирные кислоты. Подтверждением этого взгляда является факт образования значительных количеств жира грибком Endomyces Vernalis, не только при питании сахаром, но и при питании уксусным альдегидом, альдолем и пировиноградной кислотой. Кроме того экспериментально установлено появление уксусного альдегида при образовании жиров.

При образовании нефти из углеводного материала сходные процессы, вероятно, имеют место под влиянием энзимов, заключающихся в подвергающейся изменениям отмершей растительности, и конечно, в этом случае не только не требуют, но прямо исключают допущение участия высоких температур.

К тому же выводу об образовании природной нефти в очень нежных температурных условиях приводят исследования по химическому составу нефтей.

Чрезвычайно эффективное доказательство того, что при образовании нефти исходный материал не подвергался действию высокой температуры, дают последние исследования А. Трайбса, о которых на страницах "Природы" сообщает И. Я. Постовский. Открытые в нефтях, горючих сланцах, асфальтах и т. д. производные пиррола, генетически связанные с хлорофиллом зеленых растений (а в некоторых случаях и с кровяным пигментом), были обнаружены спектроскопически, а затем и выделены в чистом виде.

Исследование показало, что эти вещества, являющиеся производными порразрушения фика, не способны без выдержать температуру выше 250 или maximum 300°.

К более ранним указаниям того же рода относится нахождение в нефтях некоторых сернистых и аэотистых соединений, свидетельствующих о нежных температурных условиях, в которых происходило образование нефти. Большинство из сернистых соединений, выделенных из различных нефтяных дестиллятов, как таковые, в нефти не содержатся, а образуются за счет превращения крайне неустойчивых при нагревании органических сернистых соединений сырой неф и.

Отсутствие в нефтях непредельных соединений этиленового ряда также плохо согласуется с дестилляционными теориями.

Взамен таких насильственных воздействий на растительный материал, каким является перегонка, бергинизация и т. д. Брукс, посвятивший рассматривоемому вдесь вопросу интересную статью, выдвигает значение биохимических агентов.

Если в клетках живого растения может итти сложный синтез таких веществ, как высокомолекулярный парафин (содержится в розовом масле и обусловливает его характерную густую консистенцию), или чистый нормальный гептан (в живице Pinus Sabiniana, P. Jeffreyi) — этих типичнейших нефтяных углеводородов, то почему же нельзя допустить, что энзиматический процесс имеет место и тогда, когда растение погибает? С прекращением фотосинтеза в тканях растения в зависимости от тех условий, в которые оно попало могут разыгрываться не менее сложные процессы, чем у живого и здорового растения.

На одном из таких процессов, эначимость которого до сих пор не дооценена в должной степени, необходимо остановиться несколько подробнее.

Вопреки широко распространенному мнению о большой биохимической устой- 29

<sup>1</sup> См. И. Я. Постовский. "Новое в геохимии нефти" в этом же номере стр. 74.

чивости древесных смол, при гниении древесины нередко наблюдается весьма быстрое исчезновение смолы, идущее параллельно с разрушением углеводов древесины и приводящее к образованию древесной трухи, состоящей из лигнина и гуминовых веществ. Этот процесс совершается при деятельном участии различных бактерий, грибов, плесеней, а также и насекомых (муравьи и пр.). Во что при этом превращается смола — сказать определенно трудно.

Работы В. О. Таусона сделали вероятным предположение о том, что фенантреновые дериваты, к которым должны быть отнесены смоляные кислоты хвойных под влиянием широко распространенных "фенантреновых" бактерий, на известной стадии превращения переходят в салициловую кислоту и пирокатежин.

Последние могут легко превращаться под влиянием окислительных процессов в гуминовые вещества, близкие к таковым, образующимся из лигнина.

Ни о каком обогащении древесины смолою путем ее концентрации здесь, следовательно, не может быть речи.

Однако этот путь превращения древесины хвойных не является единствен-

Промышленникам хорощо известен факт обогащения смолою сосновых пней, долго простоявших в земле. На этом старом наблюдении основано производство скипидара из пневого "осмола".

Были высказаны различные гипотезы относительно причин такого обогащения. Предположение о том, что корни срубленных пней, анастомозируя с корнями живых деревьев, подсасывают из них смолу, не выдерживает самой снисходительной критики. Наибольшим распространением пользуется взгляд на такое обогащение пней, как на концентрацию смолы в их незатронутой гниением части. Эту гипотезу, предлагавшуюся некогда даже для объяснения происхождения янтаря, следует также откинуть, так как при такой концентрации должна была бы происходить потеря скипидара; прямые же определения показывают, что в "мертвых" пнях коли- ${\it 30}$  чество скипидара по отношению к содержанию смолы выше обычного; кроме того в исследованных пнях около половины объема которых сгнило, общее количество смоляных продуктов значительно выше существующего нормально в свежем пне. Нередко также обогащение пней смолою достигает  $20-30^{\circ}/_{0}$ . Описан даже случай, где древесина мертвого пня на  $85^{\circ}/_{0}$  состояла из смолы.

Основываясь на общирном опытном материале и на многолетних наблюдениях, Дюпон и Сум выдвинули гипотезу о "посмертной жизни" пней, пользующихся для защиты от гниения своими запасными продуктами питания, превращая их в смолы, являющиеся для растения средством защиты.

Таким образом, здесь имеет место явление смоляного перерождения древесных тканей (может быть аналогичное некоторым паталогическим или посмертным перерождениям тканей животных), для которого Дюпон предложил обозначение "резиноз".

Едва ли необходимо пояснять, какое значение могут иметь наблюдения Дюпона для вопроса о происхождении углей.

Теперь источник каменноугольных битумов можно, следовательно, видеть в процессе происходившем при жизни растений в исходном материале и вовсе лишенном липоидов, и перестатъ усматривать в битумах прочные вещества (воска, смолы, жиры), пережившие процесс гумификации и разрушения части исходного древесного материала.

Такая концепция хорошо согласуется с воззрениями Э. Берля на природу и происхождение каменных углей, подробно изложенными в "Очерках по химии угля" автора этих строк. Следует лишь заменить упрощенные схемы чисто химических превращений, выполняемые в лаборатории при помощи более или менее энергичных физико-химических агентов, мягкими энэиматическими процессами, протекающими в течение практически неограниченных промежутков времени. Подобные же энзиматические процессы, приводящие углеводный растительный материал в смолы и углеводороды, могут быть привлечены для объяснения образования нефти за счет отмершей и погребенной растительности.

наиболее распространенные в настоящее время виды хвойных дают смолу, углеводороды которой (скипидар) состоят почти нацело из представителей терпеновой группы, содержащихся в природных нефтях лишь как исключение, то нельзя все же упускать из виду, что некоторые упомянутые выше хвойные (Pinus Jeffreyi, P. Sabiniana) выделяют смолу, "скипидаром" которой оказывается чистый нормальный гептан.

В свое время была высказана осторожная мысль о возможности образования нефти за счет изменения хвойной растительности, близкой к названным двум видам. В свете приведенных данных такое предположение в дальнейшем своем развитии сможет перерасти рамки робкой гипотезы — по крайней мере для некоторых природных нефтей.

Значительные затруднения для химиков связаны с объяснением реакций, по которым течет превращение углеводов в смолы при резинозе, так как до сих пор не существует химической модели для объяснения превращения, напр., клетчатки в смесь терпеновых углеводородов и смоляных кислот.

Гораздо проще оказывается толкование процесса образования гептана в живых растительных тканях. Наряду с ферментативным или энзиматическим разложением углеводов до ацетальдегида, вполне законно предположить одновременно другую реакцию, при которой из углеводов образуются дериваты фурана. Как известно, особенно легко из углеводов получается фурфурол. Продукт конденсации последнего с ацетальдегидом при исчерпывающем гидрировании превращается в нормальный гептан, как было недавно показано автором этих строк. Представляется правдоподобным, что этими реакциями может быть объяснено образование гептана растениями живыми или отмершими под влиянием биохимических воздействий.

Большинство из современных передовых авторов коренным образом отвергает старое воззрение на асфальт, как на продукт выветривания или окисления нефти (Г. Л. Стадников, Э. Берль, К. Крэг, Хэкфорд и др.). Скорее асфальт и подобные ему битумы должны рассматриваться, как неготовая еще нефть, та протосубстанция, дальнейшее разжижение которой может дать начало образованию настоящей жидкой нефти нередко парафинистого характера.

Такое превращение должно сказываться прежде всего на обогащении нефти водородом. Некоторые авторы под влиянием успехов техники, достигнутых в деле облагораживания топлив (тяжелых нефтяных остатков, различного рода дегтей, наконец угля) методом гидрогенизации, высказали предположение, что природный процесс имеет близкие аналогии с процессами заводскими, и начали искать источник водорода, необходимого для названного превращения то в реакции водяных паров с расплавленными массами ферромангана (Г. Л. Стадников), то в процессе взаимодействия воды с солями закиси железа (Э. Берль), то в иных каких-либо реакциях, совершающихся на больших глубинах и могущих дать начало образованию больших масс свободного водорода. (А. Вейнбесг). Автору этих строк более вероятным представляется допущение того, что в каком-либо изолированном от нефтеобразующего материала источнике водорода надобности не встречается.

Гораздо ближе отвечает природным условиям предположение о восстановительных реакциях, протекающих в самой массе отмершего органического вещества, реакции вероятно энзиматической, совершающейся при невысоких температурах.

Интересные исследования Гинзбург-Карагичевой, обнаружившей ствие в нефтях живых бактерий, хорошо согласуются с приведенными соображениями.

Можно было бы указать на ряд таких восстановительных биохимических процессов. Здесь достаточно будет одного примера, почерпнутого из обойденной серьезным изучением области знания - минералогии углерода.

В торфяниках разных стран обычно встречаются более или менее разрушенные остатки сосновых пней. Между 31 годичными кольцами этнх пней несколько раз уже давно было отмечено нахождение своеобразного органического минерала фихтелита.

Недавно В. А. Успенский обнаружил повидимому повсеместную распространенность названных находок. Генетическая связь фихтелита с абиэтиновой кислотой (главным компонентом смолы хвойных) совершенно несомненна. Химически фихтелит должен рассматриваться, как продукт глубокого востановления абиэтиновой кислоты, вождающегося отщеплением одного метила и одного карбоксила.

Наряду с фихтелитом в исследованных пнях отмечено содержание ретена и ванилина. Первый является продуктом окисления той же кислоты, второй окисления продуктом характерного глюкозида хвойных — кониферина или, может быть, каких-либо иных, близких к лигнину компонентов древесины.

Нахождение фихтелита в торфяниках и образование этого углеводорода путем каких-то энзиматических восстановительных реакций без участия свободного молекулярного водорода наводит на мысль о каких-то энзиматических восстановительных реакциях, сопряженных с окислительными процессами, разыгрывающимися в том же изменяющемся растительном материале.

Не исключена возможность того, что процессы подобного же рода имеют место и при превращении органического вещества в нефть без участия каких-либо особых источников водорода.

Нужно сказать, что вообще изучение генезиса и парагенезиса органических минералов обещает пролить новый и яркий свет на геохимическую историю каустобиолитов.

К сожалению как отмечалось в начале настоящей статьи, в области науки об ископаемом горючем почти безраздельно господствуют приемы исследования, перенесенные от грубого технологического изучения, характеризующего материал в целом по признакам, непосредственно связанным с вопросами его использования.

Исследователи, идущие такими путями, разумеется никогда не обратили бы внимания на такую "мелочь", как на остатки хлорофилльного пигмента в нефтях, или на редкие зольные элементы нефтей и каменных углей. Между тем последние работы Гольдшмидта показывают, что в золе малозольных углей содержание некоторых элементов достигает иногда величин, могущих представить даже известный промышленный интерес.

Так, отмечено значительное обогащение эол следующими элементами: берилллем, бором, скандием, иттрием, лантаном, ванадием, кобальтом, никкелем, молибденом, палладием, родием, платиной, галлием, германием, мышьяком, кадмием, золотом и свинцом.

Разумеется, угли разного происхождения различаются по содержанию наэванных элементов. Для одного угля были найдены следующие количества благородных металлов (на 1 тонну золы): 10 г серебра, 1 г золота, 0.5 г палладия, 0.5 платины.

Почти незатронутым систематическим изучением является вопрос о связи радиоактивных элементов с каустобиолитами. Определения дадия в некоторых нефтях дали отрицательный результат. Наоборот, в некоторых углях радий был обнаружен, точно так же, как и асфальтитах некоторых (кольм, асфальтиты из Темпля, штата Ута, в которых найдены урано-ванадаты).

Совсем недавно Л. М. Курбатов, производя измерения радиоактивности по α-излучению для диктионемового сланца Ленинградской области, нашел в этих сланцах повышенную концентрацию радиоактивных элементов — факт, представляющий большой интерес для суждения о корнях гелиеносности некоторых газовых струй.

Исключительно печально обстоит дело с тем отделом науки об ископаемых углеродистых телах, который назвать минералогией углерода.

 $\mathcal{A}$ остаточноизвестна преемственность, которая связывает новейшую геохимию со старой минералогией. Если в настоящее время минералогия должна определяться как наука, изучающая свойства, распространения и происхо-

<sup>1</sup> См. В. А. Успенский. "Фихтелит" в этом же **32** номере, стр. 76.

ждения природных минеральных тел, входящих в состав доступной химичеческому исследованию земной коры, то успешное развитие геохимии углерода, прежде всего должно потребовать подведения прочного основания под его минералогию. Однако ознакомление с немногочисленными сводками, посвященными минералогии углерода (Дана, Hintze), сразу же убеждает в невероятной путанице и иногда редкой фантастичности сообщаемых сведений, царящих в рассматриваемой области.

Классификация, основанная на случайных признаках, грубое смешение понятий, полное пренебрежение органической химией, — все это попадается на каждом шагу.

Между тем время от времени обнаруживаются все новые и новые минералы органического происхождения, глубокое изучение генезиса которых могло бы оказать ценные услуги при решении вопросов об изменении органического вещества в течение геологических периодов. Одним из таких недавно открытых наиболее загадочных природных образований является грэбеит, ярко-красный органический краситель полиоксиантрихинонового ряда. Настоящая органическая краска минерального происхождения!

Приведенным кратким перечнем фактов, подобранных без особой системы, отнюдь не исчерпывается то новое, чем обогатилась наука об ископаемых формах углерода за самое последнее время.

Здесь, например, не затронуты чрезвычайно важные петрографические исследования углей, равно как и применение структурного рентгеновского анализа, сулящего интересные перспективы в деле познания различных форм природного углерода большей или меньшей степени дисперсности, какими являются шунгиты, перантрациты, графиты и т. п.

Из сказанного однако явствует, сколь разнообразными должны быть методы химического исследования каустобиолитов, и как глубока должна быть связь этих исследований с другими отделами естествознания.

Особенная необходимость чувствуется в установлении наиболее тесного контакта всех этих исследований с геологией.

Самые безупречные химические теории, самые тонкие биологические исследования нередко оказываются здесь лишенными силы доказательности лишь потому, что не соответствуют действительному положению вещей, наблюдаемому в природных условиях.

Точно также многие построения геологов, мало осведомленных хотя бы в органической химии, приводят к возрениям шатким и фантастическим.

Для успешного развития геохимии углерода необходима коренная перестройка методов и путей исследования, необходимо глубочайшее био- и физикохимическое изучение месторождений каустобиолитов, выработка совершенно особых приемов анализа, в корне отличных от рутинных анализов, проникнутых узко технологическим духом и почти не имеющих ценности с точки эрения чисто-научной.

Лишь при соблюдении этих условий может быть создана пока еще не существующая геохимия каустобиолитов и положены прочные всесторонне обоснованные теории поисков и разведки этих тел.

Эта связь химиков с геологами прежде всего не должна носить кабинетного чисто-осведомительного характера. Перенесение некоторой части работ химика-исследователя в поле, где бы он сам имел возможность собирать материал для своих исследований, было бы весьма плодотворно. — Множество мелких полевых фактов нередко неверно истолковываются геологами или просто оставляются ими без внимания из-за незнакомства с путями и методами исследования, доступного лишь химику, вооруженному знанием современной

Для Союза СССР такая задача в виду богатства и разнообразия его каусто-биолитами должна быть поставлена в ближайшую очередь. Усилия и средства, которые будут для этого затрачены, окажутся для практики и для науки бесспорно оправданными.

# ПРОБЛЕМА СИНТЕЗА ВИТАМИНОВ

Προφ. Β. Α. ЭΗΓΕΛЬΓΑΡΑΤ

На пути к разрешению проблемы витаминов в ее практическом аспекте мы можем наметить ряд ступеней. Первой, наиболее простой и казалось бы доступной, является стремление обеспечить пищевой рацион обычными, подчас более или менее случайными, продуктами (главным образом, приходится иметь в виду растительные), известными в качестве витаминоносителей. Это ственно говоря не более, как некоторое узаконение самого примитивного инстинкта, который руководит животным при выборе им пищи. Второй стуленью является уже более осознанный подбор таких продуктов в отношении их сортов, основанный на предварительном тщательном изучении витаминной ценности отдельных сортов того или иного растительного пищевого материала. Что такое изучение именно различных сортов и пород данного растения чрезвычайно важно, показали работы последнего времени (про р. Н. Н. Иванов в витаминной лаборатории Всесоюзного института растениеводства): оказалось, что в то время, как одни сорта, напр. яблок (антоновка) богаты противоцынготным витамином, другие (в данном случае как раз считающиеся наиболее изысканными. вроде ранета, кальвиля) его практически вовсе не содержат. То же самое относится и к другим плодам и овощам (ягоды, капуста и пр.).

Если на этой ступени мы все-таки еще довольствуемся тем содержанием витаминов, которое нам дает сама природа, активно на него не воздействуя, то следующей ступенью следует считать попытки искусственно повысить содержание витаминов в том или ином естеповышать ственном продукте, напр. содержание витаминов в молочных продуктах, подбирая соответственный корм скота (для витамина А), или подвергая скот на фермах воздействию ультра-34 фиолетовых способствующих лучей,

образованию витамина D. Все эти мероприятия, несомненного значения и ценности которых не приходится оспаривать, все же в ряде случаев оказываются недостаточными, не отвечающими специальным требованиям, предъявляемым различными условиями практики. Поэтому следующей ступенью является стремление найти способы вводить витамины даже в такие пищевые рационы, которые по тем или иным причинам не могут содержать в достаточном количестве естественные витаминоносители. Это может быть достигнуто путем искусственной витаминизации, прибавлением к пищевым продуктам определеныых витаминных препаратов. Это в настоящее время уже начинает все более широко осуществляться, причем в качестве витаминных препаратов служат, главным образом, так наз. "концентраты". Материалом для их приготовления служит то или иное сырье, преимущественно растительного происхождения, достаточно богатое тем или иным витамином. Так как в природе витамины содержатся вовсе не только в растениях, дающих нам пищевые продукты, то в экономическом отношении особенно удобно для изготовления витаминных концентратов пользоваться непищевым сырьем (напр., противоцынготный витамин добывается сейчас из хвои). Из такого материала витамин извлекается соответствующими растворителями, полученный экстракт по мере возможности очищается от поступающих в него вместе с витамином в большом количестве разных примесей и затем упариванием доводится до возможно малого объема, концентрируется, откуда и самое название препарата — "концентрат". Так как содержание витаминов в естественных продуктах чрезвычайно мало, то удалить из экстракта все примеси, и сохранить один лишь витамин чистом виде представляет

исключительной трудности, часто почти невозможную. Но для нужд практики этого вовсе и не требуется: достаточно освободить концентраты от этих примесей только в такой мере, чтобы они перестали сообщать препарату те или иные нежелательные свойства (напр., неприятный вкус, или какие-либо побочные действия на организм).

Тут возникает вопрос: можем ли мы считать эту ступень той последней целью, к которой мы должны стремиться, или это все-таки лишь промежуточная ступень с которой мы вынуждены пока мириться. Едва ли приходится сомневаться в том, что это следует рассматривать именно лишь как этап в развитии витаминного дела и что завершительным эвеном должно явиться оперирование химически-чистыми витаминами, как совершенно определенными жимическими веществами.

С одной стороны, для разрешения важнейших теоретических вопросов, касающихся деталей механизма действия витаминов в организме, совершенно необходимым является пользование для опытов действительно чистыми витаминами, а не неопределенного состава смесью, какой неизбежно являются обычные концентраты. Но, если это важно для теоретических исследований, то получение витаминов в чистом виде имеет не меньшее значение и для практики. Не будет большим преувеличением сказать, что в отношении применения витаминов мы еще целиком стоим на уровне "народной медицины" — нередко наши препараты недалеко ушли от какого-нибудь навара или настоя из лечебных трав. Отсутствие всякого рода посторонних примесей, исключение обусловленных ими возможных побочных действий, нежелательных вкусовых качеств, наконец - это едва ли не самое главное — возможность точной, пречной дозировки, вместо сомнительных расчетов в биологически-установленных единицах, — все это вместе взятое дает химически чистому витамину по сравнению с более, а нередко и менее концентрированными препаратами, такие преимущества, которые смело можно сопоставить с преимуществами применения химически чистого действующего начала какого-либо растительного лекарственного вещества, напр. какого либо определенного глюкозида, или алкалоида, вместо разного рода тинктур, экстрактов и настоек. Там, где это возможно, мы всеми мерами должны стремиться к замене неопределенного состава препаратов витаминов химически-чистыми витаминами.

Путь к этой конечной цели двоякий: мы можем во-первых, стремиться выделить витамины из предварительно полученных концентратов в чистом виде, т. е. в конечном счете воспользоваться тем, что нам дает природа. Или мы можем стремиться к тому, чтобы окончательно эмансипироваться от природы и получать витамины синтетически. И тут едва ли могут быть два мнения относительно того, какому из этих путей принадлежит будущее. Ответ на это дается всем развитием науки. Ориентироваться только на использование естественных витаминов - это все равно, как если бы думать о том, чтобы использовать для окраски тканей только естественные растительные красители - какиенибудь экстракты из корней или отвары из растений, или в отношении лекарственных веществ ограничиться лишь тем, что нам дает в готовом виде природа.

Но тогда встает вопрос — каковы же перспективы синтетического изготовления витаминов, какие для этого необходимы предпосылки? Основная предпосылка — это, конечно, выяснение химической природы и структуры каждого витамина. Путь к этому, разумеется, лежит через метод концентрирования естественных витаминов. Лишь после того, как из такого концентрата удается выделить витамин в химическичистом виде, становится возможным выяснение его химического строения, а без этого никакая попытка синтеза невозможна. Не нужно обольщаться путь этот нелегок: некоторые из витаминов, несмотря на ведущуюся уже свыше 20 лет в этом направлении работу, до сих пор еще не могли быть получены в виде химически-индивидуального вещества, хотя уже на первых же этапах были получены кристаллические препараты, свидетельствующие о высокой степени чистоты. Но коль скоро витамин 35 получен из его естественного источника в химически-чистом виде и выяснена его химическая природа и структура -путь к его синтезу открыт, ибо, если только дело не идет о веществе с какимлибо исключительно сложным строением, то принципиально вопрос возможности синтеза ДЛЯ современной органической химии лишь вопрос времени и, как правило, времени весьма непродолжительного.

В отношении выяснения химической природы и строения отдельных витаминов успехи науки за последние годы чрезвычайно велики. Из числа важнейших витаминов для двух уже сейчас можно дать исчерпывающие формулы строения; это витамин А (витамин роста и противуинфекционный) и витамин С (противоцынготный) (см. формулы 1 и 2 на стр. 37).

Для одного — витамина D, противорахитного, выяснено, если не строение его самого, то в значительной степени установленной может считаться структурная формула его про-витамина, т. е. вещества, из которого сам витамин образуется под влиянием ультрафиолетовых лучей. Это так называемый эргостерин (см. формулу 3 на стр. 37).

 $oldsymbol{arDelta}$ ля дальнейшего витамина, одного из представителей группы витаминов В, именно для  $B_2$ , за изучение химической природы которого принялись всего лишь года полтора назад, тоже удалось глубоко проникнуть в детали его химического строения, и его структура уже почти полностью расшифрована (ср. формулу 4).

Для другого представителя той же группы, витамина В, хотя еще и не удается дать структурной формулы, но с значительной долей вероятности установлен его общий элементарный состав:

> $C_{12}H_{18}O_2N_4S$ Витамин В

Плохо обстоит дело только с витамином Е, где химическое исследование еще в самом зачатке.

Таким образом, основная предпосылка для синтеза — выяснение химического строения - в отношении одних витаминов уже полностью, для других в значи-36 тельной степени разрещена, и что от

этого этапа до синтеза лишь сравнительно легкий для современной химии шаг - об этом лучше всего свидетельствуют те успехи, которых химия уже достигла в этой области: искусственное получение витамина D из его про-витамина, эргостерина, и осуществленный осенью прошлого года первый полный синтез витамина: синтез витамина С. Не приходится сомневаться, что сейчас мы стоим перед предстоящим в самом недалеком будущем синтезом и витамина А, а также и В,

На примере этих синтетических работ по витаминам мы и постараемся выявить некоторые своеобразные черты, вырисовывающиеся для всей проблемы синтеза витаминов в целом, наметить те перспективы, которые открываются для дальнейшей работы.

Мы начнем с синтеза витамина С; этот витамин получил теперь и химическое название: аскорбиновая кислота. Работа над химией этого витамина велась в ряде стран — в Швейцарии, Германии, Англии, Швеции, в лабораториях лучших химиков-органиков. Лишь в начале прошлого года (1933) стали получаться первые более или менее достоверные представления о деталях химической структуры витамина С. Не прошло и полугода, как в августе 1933 г. одновременно из двух лабораторий (Рейхштейн в Цюрихе и Хоуэрт и Бэрмингэме) появились сообщения обосуществленном синтезе его. Нужно ли лучшее доказательство того, что путь от выяснения структуры до синтеза - действительно для химии недалек?

Первые синтезы имели преимущественно теоретический интерес, как необходимое звено, окончательно и бесспорно завершающее выяснение структуры органического вещества. Методы были еще сложны и дороги. Достаточно сказать, что, напр., Рейхштейну для одного из этапов приходилось затрачивать 40 кг натриевой амальгамы (т. е. раствора натрия в ртути) — около трех пудов ртути (!) — чтобы получить выход в несколько грамм препарата витамина С. Но уже в апреле нынешнего года опубликовывается тем же Рейхштейном новый, упрощенный, более рентабельный метод синтеза, где сравни-

Витамин  $B_2$ 

тельно очень простыми химическими манипуляциями из материала, не имеющего вообще практически никакой цены — из виноградного сахара, получаются десятки грамм этого ценнейшего витамина.

Первоначальная трудность синтеза ваключалась в том, что витамин С может существовать в виде двух модификаций, обладающих совершенно одинаковым строением, но отличающихся

друг от друга лишь расположением атомов в пространстве, т. е. в виде двух стерео-изомеров. При этом физиологически-активной оказалась только одна из этих двух возможных модификаций (см. формулу 5 на стр. 38).

По своему строению витамин С является производным углеводов, и естественно в качестве исходного материала для синтеза взять углевод возможно близкого, по конфигурации (простран- 37

ственному расположению атомов), к витамину С, строения. Однако, как раз все встречающиеся в природе углеводы обладают противоположной конфигурацией, соответствующей d-аскорбиновой кислоте, не обладающей витаминными свойствами (признаком, по которому определяется принадлежность углевода или близких к нем / соединений по конфигурации к  $\emph{d}$ - или к  $\emph{l}$ -ряду является расположение групп Н и ОН вокруг второго снизу атома углерода в проекционной формуле, если характерная для углевода группа

расположена вверху; если группа ОН располагается справа, мы относим вещество к d-ряду, если слева — к l-ряду):

d-аскорбиновая кислота (физиологически неактивна)

I-аскорбиновая кислота.

Вот этот переход к нужной конфигурации и составлял большие трудности, длинного обходного пути, многочисленных промежуточных этапов. В новом своем методе Рейхштейн использовал в качестве союзника при синтезе биологический агент, именно бактерий. Он праменил для этого особый вид бактерий, так наз. сорбозных распространенных (доволь ₁о широко в окружающей природе), способных окислять продукт восстановления виноград-38 ного сахара, сорбит, снова в углевод, но уже иного строения, и притом обратной конфигурации, в l-сорбозу. Этот процесс представлен на приводимых здесь формулах (cm. форм. стр. 39).

Мы видим, что для того, чтобы соблюсти отмеченное выше правило, сохранить расположение углеводной группы в верхней части проекционной формулы, нам пришлось перевернуть формулу вещества, как бы поставить ее на голову. В результате оказывается, что из соединения, относящегося к d-ряду мы перешли к деривату *І*-ряда: под действием бактерий получается l-сорбоза; от нее, через две промежуточных стадии, указанные в формулах, но которые не представляют для нас интереса и на которых можно не останавливаться; дальнейший путь синтеза оказывается уже сравнительно очень простым и дает прекрасные выхода, до 25 г готового кристаллического витамина С на 100 г взятого в опыт сорбита.

Приведенный синтез поучителен в нескольких отношениях. Он показывает, во-первых, какие ничтожные изменения в тончайших деталях химической структуры — простое различие в пространственном расположении атомов — достаточны для того, чтобы сообщить соединению важные физиологич**е**ские свойства или лишить его их. Но эта же тонкая установленность ОЛОВИЖ организма, живой клетки на определенную пространственную конфигурацию тут используется химиком-органиком: в своих интересах он привлекает в качестве союзника на определенном этапе живую клетку, памятуя, что во многих случаях она оказывается много совершениее наших все еще грубых химических методов. Нам нечего стыдиться прибегать к ее услугам, если мы эту клетку можем заставить по нашему произволу действовать в определенном направлении. Таким образом, как один из аспектов проблемы синтеза витаминов перед нами вырисовывается использование для этих целей, на определенных этапах, и биосинтеза.

Но помимо частичного использования биосинтеза, для разрещения проблемы синтеза витаминов большое значение может иметь и изучение полного пути естественного синтеза их в растении,-

из чего и как данный витамин образуется в растении. Это может открыть совершенно новые пути и для синтеза чисто химического. На примере того же витамина С можно отметить, например, что он по своей конфигурации близок к галактуроновой кислоте, соединению, широко распространенному в природе, образующему так наз. пектин плодов. Невольно напрашивается мысль, не из получающейся ли при распаде пектина галактуроновой кислоты образуется витамин С в растении, и не является ли путь синтеза в растении более легким и, быть может, осуществимым и технически, чем имеющиеся сейчас методы. Отсюда новый аспект проблемы синтеза витаминов: изучение их естественного биосинтеза, и использование для синтеза индустриального или всего пути, или по крайней мере того исходного материала, которым пользуется клетка: представляется вполне возможным, что путь к аскорбиновой кислоте, исходя из галактуроновой, окажется более удобным, простым и рентабельным, чем даже новый метод Рейхштейна, о котором говорилось выше.

Перейдем к положению дела с синтезом витамина А. Его структура, изображенная выше, была установлена окончательно осенью прошлого года, когда Карреру в Швейцарии удалось синтезировать продукт, отличающийся от витамина А лишь большим содержанием водорода, присоединяющегося по месту двойных связей между углеродными атомами.

Этот синтетически полученный продукт оказался тождественным с тем, который был получен введением водорода в молекулу естественного, выделенного из рыбьего жира, витамина А. Казалось бы, что можно торжествовать: значит, достигнут синтез и витамина А. Увы, это не совсем так: синтезирован продукт, отличающийся, пусть сравнительно малыми деталями, от подлинного витамина, и этих отличий достаточно, чтобы совершенно его лишить его био- 39 логического действия. Пергидро-витамин А, полученный ли синтетически или из естественного витамина введением в него водорода, биологически неактивен. Отметим кстати, что это дает ясный ответ на то, почему лишенными витаминных свойств оказываются искусственно отвержденные масла, применяемые в маргариновой промышленности; их приготовление сводится к присоединению водорода по месту двойных связей в молекуле жира, а одновременно то же происходит с витамином А, если он имелся в исходном материале.

Ясно, что наличие двойных связей имеет решающее значение для витаминной функции, и, следовательно, путь к синтезу витамина должен предусматривать получение именно ненасыщенных соединений с характерной для витамина А структурой. Работы такого рода уже предприняты Каррером. Ведутся они и у нас в Союзе, в Ленинграде (проф. Ю. С. Залькинд, Лабор. биохимии и фивиологии животных Акад. Наук СССР).

Каррером опубликованы синтезы продуктов, содержащих в боковой цепи семь и десять углеродных атомов (вместо одиннадцати, имеющихся в боковой цепи витамина А.) и две или три двойных связи (вместо четырех в витамине).

Залькинд с сотрудниками получил соединение с восемью углеродными атомами в боковой цепи и с тремя ненасыщенными связями.

Хотя все эти продукты и обладают уже многими близкими к витамину А чертами строения, все же витаминного действия они еще не обнаруживают. Но мы еще не должны заключать из этого, что только вещество, обладающее абсолютно тождественным с естественным витамином строением, может выполнять в организме функции данного витамина. Тут прежде всего следует иметь в виду то обстоятельство, что возможно образование витамина, как такового, в самом организме из других, иного строения, веществ. Примером тому как раз служит только-что рассматривавшийся мин А. Оказывается вовсе необязательным давать животному готовый витамин. Установлено, что вместо готового витамина можно давать с таким же эффектом 40 растительный пигмент, каротин (красящее вещество моркови). Этот каротин, по своему строению хотя и во многом сходный с витамином А, все же существенно отличается от него. Но в организме он подвергается превращениям, присоединяет две частицы воды, и молекула его разрывается по середине, давая две молекулы витамина А.

Если в организме витамин А может образоваться из каротина, то можно думать, что и другие соединения, хотя и отличающиеся по своему строению от подлинного витамина, смогут служить такими же "про-витаминами", при условии, что они будут в состоянии в организме подвергнуться соответствующим химическим превращениям. Отсюда следует, что нет обязательной необходимости добиваться синтеза именно того или иного витамина, как такового, а имеется возможность в известных случаях ограничиться синтезом веществ, могущих служить про-витаминами.

Пример тому мы имеем в работах того же Каррера. В природе, наряду с пигментами каротинового строения, широко распространены еще и другие пигменты, так наз. ксантофиллы. Строение ксантофилла отличается от каротина лишь тем, что в кольцах, образующих концы молекулы, по одному атому водорода заменены группой ОН (спиртовой). Этого оказывается достаточным, чтобы ксантофилл не мог служить источником образования витамина А в организме. Но Карреру удалось чисто химическим путем удалить группы ОН, эаменить их атомами водорода, и таким образом вещество, не имевщее биологической ценности, превратить в провитамин.

Новая черта проблемы синтеза витаминов вырисовывается перед нами из использования опытов: задача встречающихся в природе, если можно так выразиться, "полуфабрикатов", достаточно доступных и распространенных и облегчающих путь к окончательному синтезу витаминов или про-витаминов.

Этот путь, путь использования естественного продукта для синтезирования из него витамина, уже действительно и применяется в настоящее время на практике, при получении витамина D. Этот

витамин по своей химической природе относится к группе липоидных (жироподобных) веществ, именно к стеринам. Несмотря на большие успехи в области химии стеринов, до сих пор еще химикам не удалось осуществить полный синтез их, ввиду весьма сложной структуры. Правда, за самые последние годы синтетическая химия уже вплотную подошла к овладению и этим труднейшим участком, и сейчас синтезирован ряд соединений, очень близких по своему строению к настоящим стеринам. Но путь этих синтезов настолько еще сложен, что на ближайщий отрезок времени не приходится рассчитывать, чтобы синтетическое получение какого-либо стерина могло оказаться дешевле и доступнее, чем получение этого вещества из какого-либо подходящего естественного продукта. В частности это в особенной мере относится к служащему для приготовления витамина D эргостерину, ибо он оказался веществом, сравраспространенным нительно широко в природе, и притом в таком материале, который при минимальной цене может быть под руками в совершенно неограниченных количествах: очень богаты эргостерином дрожжи; далее - плесневые гриб и, применяемые в промышленности при заводском получении лимонной кислоты и в громадных количествах просто выбрасываемые как отход после того, как они отслужили свой срок; наконец, его много в спорынье - материале, имеющемся тоже в больших количествах, и откуда эргостерин может быть извлечен после переработки спорыным на фармацевтических заводах, где из нее получают лекарственные вещества. Эргостерин весьма стоек, чрезвычайно легко извлекается из содержащих его продуктов, и легко, с малыми затратами может быть получен в химически чистом виде (в этом отношении он весьма выгодно отличается от ряда других витаминов, напр. А и С, выделение и очистка которых чрезвычайно сложны и которые к тому же мало стойки). Таким образом, тут природа дает нам готовый источник для получения провитамина, и дело сводится лишь к превращению эргостерина, который сам по себе никакими витаминными

свойствами не обладает, в полноценный витамин D. В отличие от того, что мы видели при витамине А, где провитамин легко просто силами самого организма превращается в витамин, здесь дело оказывается сложнее: образование витамина D из эргостерина происходит лишь под воздействием внешнего физического фактора, именно под влиянием лучистой энергии ультрафиолетовых лучей. На долю техники выпадает, следовательно, осуществление именно этого этапа. Он оказался сравнительно весьма нетрудным: подвергая раствор эргостерина в течение определенного промевремени освещению фиолетовыми лучами соответствующей длины волны, удается значительную часть, до  $60^{0}/_{0}$  эргостерина превратить в витамин D и выделить затем этот последний опять-таки в кристаллическом, химически-чистом виде.

В точности сказать, какое именно превращение происходит в молекуле эргостерина при облучении ее и превращении в витамин D, еще нельзя. С несомненностью установлено лишь, что мы тут имеем дело с чрезвычайно небольшим изменением: вся общая структура молекулы остается совершенно нетронутой, происходит лишь небольшая передвижка двух расположенных в ее циклическом скелете двойных связей. Таким образом, мы и тут снова видим то же, что приходилось несколько раз отмечать и выше: необычайную зависимость витаминных свойств от мельчайших деталей химической структуры. Это приводит нас еще к одной стороне проблемы синтеза витаминов, на которой стоит в заключение задержаться, именно к вопросу о связи между химической структурой и биологическим действием в области витаминов.

В области химии лекарственных веществ мы в целом ряде случаев видим, что определенное действие обусловлено наличием в строении молекулы некоторой определенной химической группировки. Для того, чтобы данное действие проявлялось, необязательным является сохранение неизменности всех прочих частей молекулы. Мы говорим в таком случае об "активных химических группах". Синтезируя соединения, раз- 41 ного общего строения, но содержащие данную активную группу (или иногда известную совокупность их), мы вправе ожидать во всех случаях проявления в той или иной степени одного и того же действия. Сила этого действия, в зависимости от общего строения молекулы, может то усиливаться, то исчезать; и нередко удается установить, какие другие химические группировки влияют в положительную или отрицательную сторону.1 Систематическая работа в этом направлении привела к тому, что не только были получены синтетически естественные, встречающиеся в природе соединения с тем или иным фармакологическим действием, но создано огромное количество совершенно новых, в природе не встречающихся, соединений, обнаруживающих нередко ряд совершенно несравнимых преимуществ перед естественными. В качестве примера можно привести хотя бы замену обладающего рядом чрезвычайно нежелательных побочных свойств кокачестве обезболивающего средства совершенно безвредным новокаином; или замену снотворных веществ группы опия опять-таки совершенно безвредными синтетическими препаратами. Этот путь должна пройти и синтетическая химия витаминов: нет ничего неправдоподобного в предположении, что удастся установить, какие химические группировки в молекуле витамина именно и дают ему его специфические биологические свойства, какие детали строения, напротив, являются несущественными; на основе таких углубленных представлений о природе действия витаминов можно будет получить новые соединения, быть может даже превосходящие те, что нам дает природа, по

своей способности предотвращать и излечивать болезненные явления, сопровождающее неполноценное, в отношении витаминов, питание.

Но даже вне зависимости от этих, особенно заманчивых перспектив, возможность получения витаминов синтетическим путем даст такие огромные преимущества по сравнению с чрезвычайно трудоемким, громоздким и несовершенным способом приготовления витаминных препаратов из естественного сырья, что не приходится сомневаться в том, что синтетические витамины в такой же степени вытеснят препараты естественного происхождения, как в свое время синтетические краски, анилиновые и ализариновые, вытеснили естественные органические красители, как синтетические лекарственные вещества вытесняют и превосходят те, какие нам дает окружающая природа. В конечном счете, когда вопрос будет решаться с точки эрения промышленного получения витамина, последнее слово останется за рентабельностью того или иного пути. А каково будет это слово, нетрудно не только предвидеть, но и просто видеть уже в настоящее время. За гранпцей препараты витамина С уже выпускаются в продажу химическими фирмами, и притом именно синтетического изготовления. По подсчетам, приводимым в одном английском обзоре, синтетический, приготовленный из эргостерина кристаллический витамин D, уже около двух лет как поступивший на рынок, обходится в восемь раз дешевле, чем то же количество его, приобретенное в виде рыбьего жира. Наконец, в работе по синтезу витамина В2 Кун (Kuhn) указывает, что из 1 кг исходного, имеющегося на рынке, химического продукта синтез дает такое количество витамина (точнее близкого деривата его), для получения которого потребозалось бы больше полутора миллионов литров молока!

<sup>1</sup> Так, напр., физиологическое действие холина, вещества, обладающего гормоноподобными функцими, в результате небольшого изменения в строении его молекулы — при присоединению остатка уксусной кислоты — возрастает в несколью сот раз.

Masios

к 85-летию со дня рождения

1849-1934

# ПРОЦЕССЫ ИСТОЩЕНИЯ И ВОССТАНОВЛЕ-НИЯ И ИХ ВЗАИМНЫЕ ОТНОШЕНИЯ

Προφ. Γ. Β. ΦΟΛЬΕΟΡΤ

За последнее время исследования академика И. П. Павлова по условным рефлексам берут совершенно особое направление. Если до того во всех подробностях изучались: механизм условных рефлексов, локализация их дуги в центральной нервной системе, взаимное влияние раздражителей, их дифференцирование и разные другие подробности функционального механизма условных рефлексов, - то в последнее время мы видим, что основное внимание уделяется анадизу тех функциональных нарушений, которые претерпевают условные рефлексы при чрезмерно сильной, длительной или напряженной высшей нервной деятельности. Здесь начинается настоящее экспериментальное изучение функциональной патологии центральной нервной системы; этими исследованиями закладывается новое чистофизиологическое основание, на котором должна будет перестраиваться старая и вырасти новая, современная психиатрия.

Основной идеей, на которой строится физиологическое понимание патологического извращения высшей нервной деятельности, является нарушение нормальных соотношений между теми тратами, которые несет нервная клетка при ее деятельности, и между процессами, которыми обеспечивается пополнение этих трат, т. е., говоря физиологическим

языком: основой является нарушение нормального баланса между процессами истощения и восстановления. Эта точка зрения оказалась плодотворной нетолько для понимания патологических процессов высшей нервной деятельности, но она же явилась и базой, на которой И. П. Павлов построил свою весьма оригинальную, физиологически вполне реальную схему типов высшей нервной деятельности или темпераментов. Исходя из своего учения о темпераментах и из различных нарушений баланса процессов истощения и восстановления в центральной нервной системе, И. П. Павлов в настоящее время уже и ведет блестящий клинический разбор отдельных нервных и психиатрических заболеваний.

Как видно, эти новейшие достижения физиолого-невролог ческой мысли, построенные на реальном физиологическом экспериментальном знании, ваются на изменении взаимоотношений между процессами истощения и восстановления в нервных клетках. Этим самым динамика этих двух процессов выдвигается в центр внимания физиологии, и еще раз ставится вперед физиологическим исследованием вопросотом, что, в сущности говоря, должно считаться точно экспериментально установленным и известным об этих процессах и их взаимоотношениях.

Если мы оглядываемся на тот опытный материал, который находится в распоряжении физиолога для характеристики этих процессов и их взаимоотношений, то поражает тот факт, что до последнего времени, строго говоря, нет функциональной характеристики этих процессов, точно так же, как нет никаких данных о функциональных свойствах органа, находящегося в той или иной стадии истощения или на той или иной ступени восстановления.

Физиологический анализ этих двух процессов в последние годы избрал своим объектом мышечную ткань и пошел главным образом по двум направлениям: по пути изучения термодинамики мышечного сокращения — проф. Хилл (Англия) и его школа, и по пути химического анализа веществ, участвующих в мышечной деятельности — Мейергоф, Эмден, А. Палладин и их сотрудники.

Работы Хилла прямо поражают как трудно вообразимым совершенством его технической методики, так и тем успежом, с которым в руках этого мастера математический анализ проникает в самую глубь интимных процессов живой ткани. Ему удалось на основании ачадиза термодинамики мышечного сокращения характеризовать и установить последовательность во времени процессов истощения и восстановления веществ в мышечной ткани. Параллельно с его исследованиями шли блестящие работы упомянутых биохимиков: химические поиска того вещества, которое, распадаясь, дает энергию для деятельности мышцы. Э и процессы, как скавано, очень глубоко проникают в интимную сторону процессов истощения и восстановления, но по сути самой применяемой методики,—изолированный или даже убитый орган, —они не дают возможности создать интегрированную картину каждого из этих процессов или характеризовать функциональные свойства органов в разные моменты восстановления и истощения.

Очень много работы сделано для изучения процессов истощения и восстановления и физиологией труда; особенно ва последние годы у нас в Союзе. Но работы эти исходят из практических 44 вопросов, они в большинстве случаев

не сходятся к одному определенному теоретическому воззрению и поэтому не могут дать целостного физиологического взгляда на процессы истощения и восстановления, хотя по отрывкам дают ценный физиологический материал к карактеристике этих процессов.

Как видно, все эти работы не дают такого материала, который мог функционально обосновывать или моделировать те воззрения на процессы истощения и восстановления, которые составляет себе И.П. Павлов для понимания патологии высшей нервной деятельности.

Однако, следует сказать, что в системе своих работ И. П. Павлов не впервые встречается с процессами истощения и восстановления. Еще в самые ранние годы его деятельности он предпринял ряд исследований, в которых старался экспериментально подойти к восстановительным процессам. Объектом, котором он изучал процесс восстановления, были слюнные железы. В своей работе: "Баланс азота в слюнной подчелюстной железе при работе (Мажериалы к учению о восстановлении функционирующей железистой ткани", 1890 г.), И. П. Павлов указывает, что физиологи, владея центробежными нервами, "этими настоящими рычагами органов", могут "разнообразить это жизненное разрушение в степени, продолжительности и в отношении всяческих иных условий, и таким образом все полнее и глубже изучают его". И далее он там же указывает на то, что "далеко, очень далеко до такого можно сказать цветущего состояния учению о восстановлении органов. Кажется, что эдесь главные вопросы даже не всегда еще и формулируются достаточно ясно и удобно для расследования".

Указанной работой И. П. Павлова и последующей работой его сотрудника Верховского было установлено, напряжение процессов максимальное восстановления имеет место только во время деятельности органа, вопрос же о влиянии нервов на восстановительный процесс остался открытым.

В дальнейшем мы видим, что И. П. неоднократно возвращается Павлов к вопросу о так называемом трофиче-

ском действии нервов как в своих работах по иннервации сердца, так и в большом количестве лабораторных наблюдений, которые он сообщает в заседаниях О-ва Русских Врачей. Фактический материал для этих докладов И. П. Павлов черпает из своих наблюдений над хронически оперированными животными.

И. П. Павлов окончательно сформулировал свои воззрения в специальном докладе о трофической иннервации, который он сделал на торжественном заседании в честь А. А. Нечаева, который напечатан в сборнике, посвященном Нечлеву (1920 г.). Здесь И. П. Павлов характеризует трофические влияния как воздействия нервов наинтимный химиэм тканей.

Как ни интересны и оригинальны возврения И. П. Павлова на трофическую иннервацию, мы все-таки здесь не можем подробнее останавливаться на них. Нас. в связи с тем вопросом, который мы поставили в начале настоящей статьи, с вопросом о взаимоотношениях процессов истощения и восстановления, больше интересуют другие указания И. П. Павлова, которые он делает при изучении патологической деятельности желудочных желез, ибо уже в этих указаниях кроются зачатки того подхода к процессам истощения и восстановления, котооый впоследствии стал базой для понимания дефектов высшей нервной деятельности.

В специально поставленных исследованиях, диссертациях Завриева и Соборова, И. П. Павлов определял те изменения, которым подвергается деятельность малого желудочка при экспериментально произведенных патологических состояниях этих желез. На основании этих опытов И. П. Павлов дает ясную характеристику функциональных свойств железистых клеток желудка в патологических состояниях. Вот его слова: "Клетка сделалась раздражительней обыкновенного и вместе с тем чрезвычайно утомляемой". И. П. Павлов различает эдесь два патологические состояния железистого аппарата: вышеописанное астеническое и противоположное, названное им инертным, при котором, наоборот, железы очень медленно раскачиваются к работе, но, раз



И.П. Павлов в 1886 г. в Лейпциге в период рэбот в лаборатории проф. Людвига.

прийдя в состояние деятельности, работают энергично и долго. Кроме того И. П. Павлов отмечает, что "первая реакция пепсиновых желез на сильного, чрезвычайного агента есть угнетение их деятельности на несколько часов или даже дней". И дальше он поясняет. что такое торможение дает возможность "вернее предохранить от вредного влияния глубоко успокоенную клетку".

Тем, кто в настоящее время совместно с И. П. Павловым работают над патологической деятельностью высщих отделов центральной нервной системы, эти выдержки покажутся, конечно, очень знакомыми. Ведь основные положения, из которых И. П. Павлов исходит в настоящее время для объяснения разницы типов высшей нервной деятельности и для развития патологических состояний центральной нервной системы, сводятся к следующему.

Необходимо различать нервные клетки, обладающие разной быстротой и функциональной разрушаеглубиной мости при обычной их деятельности. Повышенная разрушаемость клеток может быть постоянным свойством данной центральной нервной системы. Это нала- 45

гает особый отпечаток на все реакции данного животного, и тогда мы имеем дело с особым так называемым слабым типом высшей нервной деятельности. В других случаях такое состояние резко повышенной разрушаемости может развиться под влиянием определенных вредностей или чрезмерно напряженной деятельности, и тогда мы видим разные патологической деятельности. Фазы Характерным для центральной нервной системы с повышенной, стремительной разрушаемостью является как раз то, что животное сильно реагирует на слабые раздражители, но на более сильные или продолжительные раздражения уже не дает реакции, прекращает деятельность. Как видно, здесь можно повторить вышеприведенные слова И. II. Павлова: "клетки стали раздражительнее обыкновенного и вместе с тем чрезвычайно утомляемыми". Отсутствие реакции на более сильные и длительные равдражители И. П. Павлов объясняет и теперь развитием тормозного процесса, в котором прекращается деятельное состояние, и этим самым предотвращаются чрезмерно далеко идущие профункционального разрушения нервной клетки и создаются лучшие условия для протекания процессов восстановления потраченных веществ. Для обозначения этого явления в настоящее время в работах И. П. Павлова и его школы постоянно и встречается характерное выражение "охранительное торможение".

Резкие осложнения в картину патологической деятельности центральной нервной системы вносит то обстоятельство, что процесс торможения иррадиирует, т. е. он не остается только в тех клетках, которые подверглись функциональному разрушению, а передвигается по центральной нервной системе согласно очень сложным законам, распространяясь с разной силой на разные ее участки. Этим самым и создается чрезвычайно сложная и запутанная картина, которую мы наблюдаем как "Павловские фазы" патологической высшей нервной деятельности.

При таком близком сопоставлении этих двух концепций, касающихся пато-46 логических извращений нормальной

деятельности, становится ясным, что нынешнее понимание патологической деятельности высших отделов центральной нервной системы является продолжением и детальным развитием мыслей, которые зародились у И. П. Павлова еще во время работы над другими объектами. Можно только поражаться, как Иван Петрович еще 35 лет тому назад, в том небольшом материале о патологической деятельности желудочн**ых** желез, который был тогда в его распоряжении, мог уловить правильную направляющую линию для общей характеристики функциональных отклонений от нормы.

Как видно, процессы истощения и восстановления и свойства измененной истощаемости нервной клетки являются теми физиологическими единицами, из которых И. П. Павлов строит физиологическую концепцию патологических отклонений в деятельности высших отделов центральной нервной системы. Нормальная деятельность определяется И. П. Павловым как правильное равновесие между процессами возбуждения и торможения, а эти два процесса И. П. Павлов в своем понимании постоянно связывает с процессами истощения и восстановления. В своем докладе на последнем Международном физиологическом конгрессе в Риме, останавливаясь на процессах возбужения и торможения, И.П.Павлов говорит следующее: "Что же касается глубокого механизма того и другого процесса, то очень многое из нашего экспериментального материала склоняет к принятию, что тормозной процесс вероятно стоит в связи с ассимиляциею, как раздражительный процесс, само собою разумеется, связан с диссимиляциею".

Всякому ясно, какое значение в системе И. II. Павлова приобретает точное значение течения самих процессов истощения и восстановления и характеристика функциональных свойств органа или ткани в тех или иных стадиях этих процессов. Вот почему я себе и позволил сказать, что теории И. П. Павлова бросают вызов физиологическому знанию этих процессов. И ответ на этот вызов мною тоже указан. У физиологов есть данные к химической и термодинамической характеристике процессов распада и восстановления веществ в тканях, у них есть в высшей степени интересные данные, касающиеся влияния симпатической иннервации на процессы восстановления работоспособности, добытые школой Л. А. Орбели, — но у нас нет функциональной характери-

стики этих процессов.

Bce работающие в лабораториях И. П. Павлова знают, какой горячий интерес Иван Петрович вносит во все мельчайшие уголки деятельности животного организма, когда он обсуждает. Я помню частые разговоры и сетования Ивана Петровича на то, что ему не удается пробудить достаточный интерес у клиницистов и физиологов к процессам трофической иннервации, и помню те большие перспективы, которые рисовались Ивану Пет-

Акад. И. П. Павлов. 1934 г.

ровичу при успешном экспериментальном подходе к этому вопросу и к вопросам восстановления органов после продолжительной деятельности. Вероятно под влиянием этих разговоров у меня и явилась мысль использовать для изучения этих процессов слюнные железы.

Работы, которые ведутся в Харькове, в секции Нормальной физиологии Всеукраинского Института экспериментальной медицины, в Физиологической лаборатории Медицинского института и в отделе Условных рефлексов Психоневрологической академии, мною и поставлены с этой целью, чтобы добыть материал к характеристике этих процессов и показать, как нужно понимать их функциональную характеристику.

В настоящей статье мне хочется развернуть картину того, в каком виде на основании наших экспериментальных материалов нам представляется динамика процессов истощения и восстановления, и как мы можем оценивать функциональное состояние органа, находящегося в той или иной стадии этих

процессов. Я позволю себе основываться не только на тех наших материалах, которые уже опубликованы, но использовать и те данные, которые находятся еще в процессе разработки и до настоящего времени не выходили за пределы лаборатории, представляя, образом, таким перспективу на-шей работы. Для более полного охвата всей работы я дальше буду излагать материал в той логической системе, которую складывается независимо от хронологического по-

рядка, в котором нами были получены отдельные данные.

Первый вопрос, который перед нами встает — это вопрос объекта исследования и технической методики.

Постоянным объектом нашего исследования являются слюнные железы. Все опыты велись на собаках с хроническими фистулами подчелюстной и околоушной слюнных желез.

Методика хронических опытов, введенная в физиологию И. П. Павловым, дает нам возможность у вполне нормального животного получать сколько нам нужно того или иного секрета без всяких насилий над животным. В применении к слюнной железе эта форма опыта дает нам возможность не только истощать железу, но и повторно наблюдать ее деятельность в период восстановления.

Истощение железы достигалось тем, что собаку кормили сухим веществом, вызывающим обильную секрецию слюны. Это вещество давалось очень малыми порциями, но с таким расчетом, чтобы слюнная железа ни на одну секунду не прекращала своей работы в течение всего опыта. Обычно животному давались маленькие куски сухаря, около одного грамма через каждые 15-20 секунд, т. е. по тричетыре кусочка в минуту. При некотором навыке обхождения с животным легко добиться того, чтобы иметь безпрерывный ток слюны — деятельность протяжении 2-3 часов железы — на и дольше. За это время железа, весящая около 5-8 грамм, вырабатывает 150—200 и больше куб. см слюны.

Признаком наступающего истощения слюнной железы служит концентрация слюны, которую железа еще способна вырабатывать. Обычно первые порции слюны, которые вырабатывает железа, имеют наибольшую концентрацию. По мере того, как продолжается секреция, концентрация слюны уменьшается.

llo прекращении этой продолжительной истощающей работы, через определенные промежутки времени опять берутся пробы слюны всегда на один и тот же раздражитель, и определяется, какой срок нужен для того, чтобы слюнная железа опять приобрела свои нормальные функциональные свойства, вырабатывала слюну нормальной концентрации. Концентрация определялась почти во всех наших работах по процентному содержанию плотного В части опытов плотный остаток аналиэировался на содержание в нем органических и неорганических веществ. В части опытов (Путилин) была сделана попытка заменить весовой способ рефрактометрическим определением.

Тот факт, что концентрация слюны уменьшается при длительной секреции, сам по себе не новый. Он был впервые описан Людвигом в 1851 году и подвергался детальной разработке Гейденгайном. Но Людвиг и Гейденгайн соответ-48 ственно той методике, которая была в их распоряжении, разрабатывали этот факт только в острых вивисекционных опытах; Гейденгайн в своих статьях говорит об этих изменениях секрета как об утомлении железы, но об изучении процессов восстановления нормальной деятельности в остром опыте, конечно, не могло быть и речи.

Первым перед нами и стоял вопрос о том, повторится ли это явление изменения состава слюны и в хроническом опыте. Соответствующие опыты были нами поставлены (Фольборт), и они показали, что это явление истощения слюнных желез так же правильно повторяется в условиях хронического опыта. Этой работою и открывалась дорога для изучения процессов истощения и восстановления в хроническом опыте.

Раньше чем обратиться к добытому нами фактическому материалу, я хочу остановиться на некоторых подробностях, оправдывающих нашу методику в ее применении к вопросам истощения и восстановления.

Мы специальными опытами (Шепелева) убедились в том, что то изменение деятельности слюнной железы, которое мы наблюдаем, действительно развивается в итоге длительной деятельности органа, а не является каким-либо торможением или изменением реакции вследствие изменения химизма тела животного, как это можно было предположить на основании некоторых наших прежних опытов (Конради и Никитина, Воробьев). Другими словами: мы в наших опытах действительно имеем делос состоянием истощения слюнной железы после работы и наблюдаем процесс восстановления.

Другой момент, который нам пришлось специально выяснить, это - следующий. В современном понимании секреторного процесса мы разделяем его на две части: выведение железою воды с неорганическими частями секрета и на выработку характерных для данного секрета специфических веществ. Вместе с тем еще Людвиг указывал на то, что при длительной работе железы подвергается уменьшению только органическое вещество слюны, тогда как неорганические части и вода заметно не уменьшаются. На основании этих и целого ряда других данных почти все исследователи секреторных процессов: Гейденгайн, Карлсон, Гебер и др. считают, что секреторный процесс должен рассматриваться как состоящий из двух моментов: из проведения через железистую ткань воды с неорганическими частями секрета и из выработки специфических для данного секрета веществ.

В течение долгого времени мы в нашей работе без критики принимали факт Людвига и Гейденгайна, что истощению подвергаются только органические вещества слюны. Лишь недавно нами была поставлена специальная серия опытов (Мухина), которая показала, что выработка железою воды и неорганических веществ практически не изменяется, и во всяком случае, в пределах продолжительности наших опытов, никаких признаков истощения в этой части деятельности слюнной железы заметить не удается. Таким образом мы видим, что в нашем случае мы изучаем не какую-то общую, а именно специфическую химическую деятельность, характерную для изучаемого нами органа.

После этих предварительных данных перехожу к описанию тех основных выводов, на которые нас наталкивают наши опыты.

Первый вопрос, который нам пришлось разрешать, это вопрос о длительности восстановления деятельности слюнной железы после истощения до нормы. Наши опыты (Фельдман) показали нам, что период времени, потребный для полного восстановления деятельности слюнной железы, весьма длительный. При обычном, нормальном состоянии животного мы имеем полное восстановление, т. е. стойко держащуюся выработку слюны нормального состава не раньше, как на 5--6-й день. Авторы, раньше нас пытавшиеся установить продолжительность восстановления, указывают несколько более короткий срок: Подкопаев и Анреп—3 дня. Наши данные получены на очень большом экспериментальном материале, около 20 собак, и поэтому мы в дальнейшем будем исходить из установленного нами срока в б дней. Кроме того, наши опыты показали, что при повторных опытах, а также при разной быстроте истощения резко изменяется быстрота восстановления, — факты, которые не были известны Подкопаеву и Анрепу и, следовательно, не могли быть ими учтены. Как сказано, срок восстановления работы слюнных желез представляет у нормальных опытных животных известные колебания. Эти колебания в начале нашей работы доставили нам немало огорчений, но зато подробный анализ всех наших опытов показал нам следующее интересное и принципиально важное положение дела.

Одним из главных моментов, которым определяется быстрота восстановления, является интенсивность, напряженность работы, приведшей орган к истощению. Поясняю примером. Если мы нашей собаке даем по 4 куска сухаря в минуту и получаем при этом по  $1^{1}/_{2}$ —2 куб. см слюны, мы можем тянуть работу желез  $2^{1/2}-3$  часа и получить за это время 200-250 куб. см и больше. При этом концентрация органических веществ в последних порциях слюны (в истощенной слюне) резко уменьшается, она может равняться лишь  $40-45^{\circ}/_{0}$  нормальной концентрации. При таком ходе работы процесс восстановления будет итти очень медленно и займет около б дней. Если же мы сделаем истощающую работу крайне интенсивной — будем давать собаке по 15-20 кусков сухаря в минуту, то мы получаем иную картину. Собака уже через 30—40 минут отказывается от еды, слюны получается всего 100-150 куб. см, т. е. общее количество выработанной слюны заметно меньше, чем в первом случае, но секреция в единицу времени значительно более интенсивная, — падение концентрации слюны обыкновенно сильнее, чем в первом случае: оно падает до  $30-35^{\circ}_{10}$  нормы. Но, что интереснее всего, это то, что при таком крутом и глубоком падении работы железы мы имеем очень быстрое восстановление; мы видим нормальную деятельность железы уже на 3 или 4-й день после истощения.

Вначале нас крайне поразил этот парадоксальный факт, что при более сильном истощении для возвращения к норме требуется меньше времени, но в настоящий момент нам это явление кажется физиологически вполне понятным.

Мы смотрим на это явление следующим образом. Ткань слюнной железы в процессе истощающей работы теряет какие-то вещества, т. е. претерпевает определенные химические изменения. Эти химические изменения ткани являются возбудителями противоположного процесса пополнения химического состава ткани, т. е. процесса восстановления. Очевидно наши опыты нам показывают, что процесс восстановления возбуждается не столько глубиной истощенного состояния, сколько той стремительностью, с которой железа доходит до этого состояния, иначе говоря — быстротой химического сдвига в ткани при работе. Очевидно в комплексе тех факторов, которыми возбуждается процесс восстановления, крутизна химического изменения ткани имеет больщее значение, чем глубина самого состояния истощенности. При интенсивной работе интенсивное восстановление, при медленной, вялой работе — вялое восстановление.

В настоящее время мы не можем себе представить истощенное состояние органа иначе, как в виде химически иного состояния по сравнению с нормою. Поэтому мы поставили себе задачей показать разницу во влиянии быстрых и медленных химических сдвигов в такой форме опыта, в которой ясно выступало бы значение быстроты химического изменения.

В качестве объекта для разрешения этого вопроса мы (Негробов) избрали препарат изолированной кишки по Marнусу. Не входя в подробности этих опытов, мы можем сказать, что мы совершенно ясно видели, как изменение состава Рингер-Локковской жидкости, в которой находится переживающая кишка, резко влияет на движения кишки только в том случае, если оно происходит достаточно быстро, толчками. Медленно же развивающееся изменение состава жидкости может итти далеко за пределы нормы, раньше чем оно скажется на движениях препарата. Если постепенным изменением довести дело до того, что кишка нормально функционирует в Рингер-Локковской жидкости, эначительно отличной от нормального состава, то простое возвращение состава жидкости к норме может иметь эначение сильнейшего раздражителя для кишки.

Это явление сильно напоминает нам так называемый закон Дюбуа-Реймона о действии электрического тока на нервы и мышцы. Вместе с тем оно дает некоторую почву нашему пониманию того, каким образом более интенсивный ход истощения может повлечь за собою большую интенсивность процессов восстановления.

Из всего приведенного материала видно, что наше представление о взаимоотношениях между процессами истощения и восстановления складывается в следующую схему. Процесс работы, ведущий к истощению, связан с определенными химическими изменениями. Если эта работа и сопровождающие ее химические изменения протекают медленно, то и процесс пополнения убылей, процесс восстановления имеет вялый характер, затягивается на очень долгое время. Если, наоборот, процесс потери химических веществ идет достаточно быстро, химические изменения ткани текут круто, то тогда более или менее внезапно наступающее изменение химического состояния ткани сильно возбуждает процессы восстановления в этих тканях.

Кроме указанных данных в нашем распоряжении находится еще целый ряд подробностей наших опытов, которые убеждают нас в правильности нашего воззрения.

Как видно, вся постановка настоящего исследования вытекает из того направления мысли, которое дано И. П. Павловым. Методы и принципиальные и технические—это методы, введенные в физиологию Иваном Петровичем.

Мы рады, что настоящей работой мы можем показать, как мысли Ивана Петровича, примененные на деле, освещают нам пути искания в самых разнообразных направлениях, в самых тайниках животного организма, в самых интимных тканевых процессах.

# ПРОБЛЕМА ГУМОРАЛЬНЫХ РЕГУЛЯЦИЙ ОРГАНИЗМА В РАБОТАХ АКАДЕМЙКА И. П. ПАВЛОВА

 $\Pi \rho o \phi$ . В. В. САВИЧ

В то время, когда Иван Петрович начинал увлекаться проблемами физиодогии, в ней преобладающим интересом являлся вопрос о нервных связях. Тот огромный сдвиг, который произвели Людвиг и Клод Бернар в области нерфизиологии, надолго выдвинул вопросы нервных взаимоотношений на первый план. Конечно, эти изумительные результаты дали могучий толчок для пересмотра данных клиники с новых точек зрения. Оттого и клиницисты того времени невольно стали искать решения всех задач исключительно в новых данных о роли нервных связей. Как всегда, тут были немалые перегибы. Однако немало было пролито света на различные темные до того области. Как-никак коупные успехи физиологии нервных связей дали значительный толчок и для успехов практической медицины. Неудивительно, что клиницисты того времени говорили о нервной регуляции весьма много, выдвигали эти отношения на первый план в своих объяснениях тех или других патологических процессов.

Крупным проводником этих нервных тенденций в общий медицинский обиход у нас в России являлся С. П. Боткин, а благодаря его крупному авторитету эти идеи являлись господствующими среди врачебного мира. Дело в том, Медико-хирургическая академия того времени не только играла роль первой медицинской школы России, но и являлась поставщиком профессуры для провинциальных университетов.

Все это создавало определенный уклон общего интереса в сторону нервных взаимоотношений организма в Академии того времени. Все это оставляло свой след на каждом отдельном работнике. И.П.Павлов был захвачен этим течением, со свойственной ему страстностью с головой ушел в проблему нервных регуляций и этим вопросам посвятил всю свою жизнь: с этой точки зрения он подходил к вопросам кровообрашения; с этой точки зрения он впоследствии пришел к вопросам пищеварения и соэдал стройную картину пищеварительных процессов, т. е. тот цикл работ, который дал ему всемирную известность, что отразилось в присуждении ему Нобелевской премии; с этой точки зрения И. П. Павлов перешел и к исследованию функции коры мозга, создав учение об условных рефлексах, так расширивших наши познания о работе высших отделов мозга. Наконец, исходя из своей постоянной погони за исследованием связей, И. П. Павлов уже неовных в 1920 г. выдвинул учение о трофической иннервации и этим завершил и привел в общую систему все свои наблюдения, начиная с первых работ по кровообращению, в частности с работ по иннервации сердца. Тут надо отметить одну любопытную подробность. И прежде вопрос о трофической иннервации неоднократно всплывал на повестку дня. Однако эта проблема постоянно отодвигалась контрольными опытами и не получала права гражданства до такой степени, что в конце концов a priori признавалась невозможность существования подобной трофической иннервации. Получаемые отклонения сводились на изменения чувствительности, то на изменения кровообращения. С легкой руки И. П. Павлова вопрос о трофической иннервации получил дальнейщее развитие в руках его учеников- А. Орбели и А. Д. Сперанского. Таким образом трофическая иннервация поистине может быть показателем наших научных достижений в СССР.

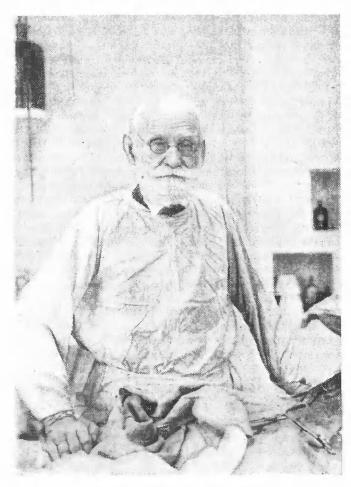
Итак, характерной чертой И. П. Павлова является изучение нервных отнеше- 51 ний. "Нервизм" — вот его постоянный импульс к работе, определивший его крупнейшие достижения. Однако среди его огромного опыта немало проходило случаев, не укладывающихся в эти излюбленные нервные связи, и о них мне хочется сказать хотя бы несколько слов.

После открытия секреторных нервов желудка и поджелудочной железы естественно было стремление применить этот шаблон к другим железам. Между прочим было произведено исследование и над молочными железами (Миронов, 1895 г.). Оказалось, что лактация продолжается после полной денервации, хотя при этом количество молока резко падает — приблизительно наполовину. Новая беременность снова поднимает удой, несмотря на денервацию. Наконец болевое раздражение тормозит отделение молока и после полного разрушения нервов. Отсюда следует тот непреложный вывод, что нервы играют свою определенную роль в лактации, однако последняя может происходить и без них. Беременность, изменяя химизм организма, является фактором, стимулирующим развитие долек молочной железы и их функциональную деятельность, Голько недавно стали получаться данные о значении гипофиза в деле лактации, а давно известно, что при беременности происходит сильное гистологическое изменение гипофиза. Но еще более заслуживает внимания отмеченный факт задержки отделения молока у козы с денервированной железой при болевых Тут имеются твердые раздражениях. указания на очень любопытные отношения между органом и центральной нервной системой. В самом деле железа вполне денервирована, казалось — болевое раздражение не может на нее влиять, а на самом деле получается сильная задержка. Подобная проблема в отнодостаточно почек освещена Л. А. Орбели в последней главе его книги "Лекции по физиологии нервной системы", 1934 г.

Вообще в работе Миронова, вышедшей из лаборатории Ивана Петровича Павлова в 1895 г., затронута была та проблема, которая была поставлена в виде 52 одной из главных проблем съезда физиологов 1934 г., где вопросам нервногуморальной регуляции было посвящено особое пленарное заседание.

Среди других вопросов, связанных с химизмом крови, должно вопрос о второй фазе желудочной секреции. После перерезки блуждающих нервов мнимое кормление не дает никакой секреции. Это вполне точно установлено. Однако желудочная секреция совсем не прекращается: мясной отвар, сок капусты, свеклы и других овощей будет вызывать обильное отделение сока в денервированном желудке. Таким образом тогда были признаны 2 фазы желудочной секреции: первая — нервная, вторая — химическая. Гуморальный характер этой "химической" фазы был блестяще установлен И. П. Разенковым в лаборатории И. П. Павлова. Любопытно рассмотреть причины успеха. в этих тонких опытах. Дело в том, что раньше делали подобные опыты другие авторы, но без всякого результата. Поэтому были учтены все обстоятельства, мещавшие успеху. Опыты производились так: у одной собаки отпрепаровывалась артерия, вставлялась канюля, и затем собака отвязывалась со станка. Через несколько времени собака совершенно оправлялась от угнетения, выэванного операцией, с аппетитом ела свою порцию пищи; от нее ничего не стоило получить нужное количество крови. Точно так же подготовлялась другая собака, которой потом вливали добытую кровь и у которой, благодаря вливанию крови, полученной от собаки. во время пищеварения, возникала секреция желудочного сока. С другой стороны, вливание крови от голодной собаки не увеличивало секрецию. Таким обравом, химическая фаза была установлена. прямыми опытами. Впоследствии Айви подтвердил это на изолированном маленьком желудочке, пересаженном под кожу с разрушением всех неовных. связей.

Если факт химической регуляции желудочной секреции теперь не подлежит никакому сомнению, то механизм его не может считаться вполне установлен-Дело заключается в том, чтосекреция может возникнуть от поступления особых гормонов, с одной стороны,



Акад. И. П. Павлов за операцией.

или от определенных пищевых веществ после всасывания их в кровь-с другой.

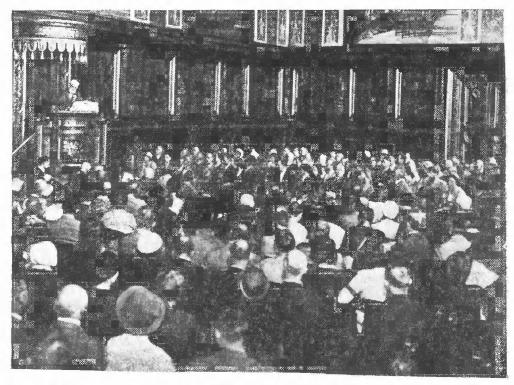
Сперва казалось, что во второй фазе секреции желудка гормональный фактор играет значительную роль. Действительно, вливание в изолированный пилорус разных веществ вызывало секфундальных желез. удаление пилоруса не уничтожает второй фазы. С другой стороны, наложение Экковского свища усиливает секрецию желудочного сока: это говорит как будто в пользу теории пищевых возбудителей. Возможно, что область секреции гормонов не ограничивается пилорусом, а захватывает и двенадцатиперстную кишку. В большей или меньшей степени признать и значение пищевых веществ, как носителей непосредственных возбудителей, действующих после всасывания на железы.

Перехожу к третьей категории гумиральных влияний, подчеркнутых в работах И. П. Павлова. В процессе работ с условными рефлексами пришлось встретиться с фактами различной чувствительности центральной неовной системы при разных условиях. Конечно, на это обстоятельство было обращено особое внимание: ведь только учитывая эти колебания, можно было подойти без промахов к анализу высшей нервной деятельности, т. е. той области, которая захватила И. П. Павлова. вполне В своем блестящем докладе о пищевом центре (1911 г.) И. П. Павлов приводит пример "запаздывающего" условного рефлекса. Сперва образуется обычный 53 условный рефлекс (напр. на свет) на вливание кислоты. Когда он укрепится, начинают постепенно отодвигать начало действия условного возбудителя от момента вливания кислоты на 3 минуты. Таким возникает запаздывающий слюнный рефлекс, когда секреция начинается через  $2^{1/2}$  минуты от начала действия условного возбудителя. Это замедление слюнной реакции есть следствие взаимодействия между возбудительными процессами и тормозящими в центральной нервной системе. Оказалось, что при перемене известных условий эффект меняется. Наши собаки вообще кормятся в 5 часов вечера. Если опыт со светом начать в 10 часов утра и делать запаздывающий слюнный рефлекс, то только в третью минуту от начала света наступает отделение слюны. Если тот же опыт делаете в 3—4 часа дня, то хотя в поведении животного ничего особенного не наблюдается, оно так же держится, как и поутру, но почти никогда нельзя получить фазы запазды-

вания — всегда начинает течь слюна, как только пускают свет. Для нас ясно, что скрытое раздражение пищевого центра действует на центр, при помощи которого совершается наш кислотный рефлекс.

Отсюда выходит следствие: "следовательно, нервным регулятором пищевого центра является химический состав крови голодающего животного. Это внутреннее автоматическое возбуждение существует сначала в скрытой форме, а потом начинает обнаруживаться в движениях животного по направлению пищи, в слюноотделении и т. д.".

Отсюда совершенно ясно, что И. П. Павлов, несмотря на всю свою любовь к нервным связям, никогда не закрывал глаза на гуморальный фактор, считая его фоном, на котором проявляются в той или иной степени рефлекторные ответы. Тут опять И. П. Павлов касается решения тех проблем, которые и посейчас являются модными: "пищевой центр есть нервный регулятор принятия жидких и



Акад. И. П. Павлов читает доклад на Х Международном психологическом конгрессе в Копенгагене 24 августа 1932 г.

твердых веществ, нужных для жизненного химизма".

Та или другая восприимчивость мозговых центров зависит не только от разного состава крови — то "голодной", то "сытой". Само собой разумеется, существует много других гуморальных факторов, влияющих на возбудимость центров, а следовательно, и на работу коры мозга. В этом отношении прежде всего надо указать на роль половых фаз, как стимуляторов работы высших отделов мозга.

В лаборатории И. П. Павлова этот вопрос первоначально разрабатывал д-р Соловейчик. Эти отношения, так сказать, подразумеваются сами собой. Но при дальнейшем исследовании встретились любопытные подробности. После кастрации работа высших нервных отделов мозга расстраивалась не только в сторону количественного изменения: тут ясно встретились и качественные уклоны от нормы. Клетки коры очень часто делались дефективными в своей Те задачи, которые раньше работе. собаки легко выполняли, после кастрации им оказались не под силу и влекли за собой срыв нервной системы. Для устранения их приходилось давать длительный отдых, лечить бромом и т. д. Словом, резкие расстройства в работе моэга после изменения химизма коови у кастрированных собак. Уклонения от нормы химического состава крови можно легко показать даже цветовой реакцией, как это ясно показал Мануйлов на самцах. Опять и в этой серии опытов устанавливается связь между нервной и гуморальной регуляцией организма.

Эти данные, полученные методом условных рефлексов, хорошо согласуются с опытами Бирюкова в лаборатории Н. А. Рожанского: после кастрации безусловные слюнные рефлексы на пищевые вещества падают и еще больше на кислоту; это указывает на понижение возбудимости мозга, которое вается неодинаково в разных отделах. При продолжении этого анализа д-ром Чеботаревой оказалось, что дача тиреоидина кастратам повышает снова безусловные рефлексы даже выше нормы, причем особенно увеличиваются кислотные безусловные рефлексы. Любопытно отметить, что при даче тиреоидина снова меняется Мануйловская реакция крови.

Все эти факты с несомненностью говорят о значении химизма крови на эффективность условных реакций. С другой стороны, подчеркивается роль щитовидной железы. Тут намечаются взаимоотношения между половыми и щитовидными железами, с одной стороны, и работой высших отделов мозга с другой. Работа Валькова, сделанная в лаборатории И. П. Павлова, указывает на значение шитовидной железы по отношению функционального состояния высших отделов мозга у собаки.

Во всех приведенных случаях главной задачей исследования служило желание выявить со всех сторон роль нервных связей. В процессе работы попадались случаи, где нельзя было подвести только под нервную регуляцию: приходилось для полной картины протекающего перед глазами процесса обратить внимание на изменения и гуморальных факторов, ибо только с этой точки эрения можно было охватить весь процесс в целом. Сами по себе гуморальные факторы не являлись достаточным поводом для работ школы И. П. Павлова. Как-то само собой интерес переносился к нервным связям, к нервным взаимоотношениям. С этой точки зрения понятна судьба исследования лактации: раз было получено неоспоримое доказательство того, что тут главную роль играют гуморальные отношения, то этим определялся интерес к дальнейшему исследованию: вопрос о лактации перестал привлекать внимание И. П. Павлова.

Поэтому любопытно отметить работу Гейнаца "Старое и новое о щитовидной железе", 1895 г. Эта работа стоит особняком в длинном ряде работ учеников И. П. Павлова. Дело в том, что эта работа посвящена всецело и независимо от роли нервизма вопросам эндокринологии, как теперь мы могли бы сказать.

Прежде всего, эта прекрасная диссертация вообще ничего не говорит о щитовидной железе: она посвящена всецело вопросам выяснения роли околощитовидных желез в организме. С этой поправкой надо признать эту работу замефактического 55 чательной по обилию



Акад. И. П. Павлов во время летнего отдыха. Колтуши. 1934 г.

материала и по критическому анализу различных теорий.

Прежде всего опыты ставились с целью доказать присутствие в крови токсических начал. В лаборатории И. П. Павлова эта задача была решена благодаря тому, что были учтены все моменты, могущие извратить результат. "Объектом наших опытов мы выбрали собак, которым накануне была вырезана щитовидная железа" (т. е. щитовидные с околощитовидными) "и которые уже в течение пяти суток не получали никакой пищи. Подобные собаки вполне здоровы; самый опытный глаз не заметит в них никаких признаков заболевания. Мы говорили выше о том, что у собак, у которых судороги на 56 время затихли, боль или возбуждение

ΝÛ могут вызвать появление новых припадков. У наших собак, о которых идет речь, этого не наблюдалось никогда. Контрольные опыты показали, что самые разнообразные раздражения чувствительных нервов не в состоянии вызвать них появления припадков. Следовательно, если бы нам удавалось вызвать у них судороги переливанием крови, мы могли бы сделать заключение, что эти судороги зависят от химических или физических качеств перелитой крови, а не от чего-либо иного".

Кровь из артерии одной собаки поступада в вену другой и обратно. Для успеха опыта надо брать собаку без всего щитовидного аппарата, и с удалением околощитовидных желеэ. На другой день после удаления собака находится еще в нормальном состоянии, если она голодает. Берется другая собака приблизительно такого же веса; выэывается у нее дачей мяса тяжелый припадок судорог. Затем соединяют артерию ноги первой собаки с веной другой и обратно: артерию второй с веной первой собаки. Таким образом кровь перемешивается

тридцати минут — кровь больной поступает к еще здоровой обратно. В результате у собаки без судорог появилиеь дрожание, рвота, спастическая походка, а через час окончания переливания развились общие клонические судороги. Через 5 часов после окончания переливания собака уже вполне оправилась, снова появились припадки лишь через двое суток. Зато у больной собаки припадки прекратились. Итак, эти опыты указывают на присутствие каких-то токсических веществ в крови животного без околощитовидных желез во время припадка.

Много было подобных попыток показать присутствие ядовитых веществ в крови животных во время припадков, однако успех был достигнут лишь в лаборатории И.П.Павлова. Точно так же Гейнацу первому удалось показать лечебное действие экстрактов из щитовидной железы. Лишь потом много лет спустя это повторено американскими авторами.

Если Гейнацу удалось показать присутствие яда в крови животных без околощитовидных желез во время припадка, то природа этого яда вызывает споры до сих пор. Гейнац высказывает предположение, что "яд этот развивается в печени, но доказательств этого мы пока не имеем". Эти указания послужили поводом к исследованию барьерной функции печени на частном случае синтеза эфиросерных соединений при даче дифенолов per os. Веселкин, Веселкина-Судакова и Савич (1922) могли видеть значительное снижение этого синтеза после удаления всего щитовидного аппарата вместе с околощитовидными железами. Эти опыты получили подтверждение. Таким образом работа Гейнаца послужила стимулом к новым работам в области эндокринологии. Несмотря на множество работ, природа яда, вызывающего приступы, еще не выяснена. Нельзя также свести выявление токсикозов после удаления околощитовидных желез к уменьшению уровня кальция в крови. Несомненно одно, что эги железы играют огромную роль в регуляции кальциевого уровня в крови. Однако опыты Дрэгштеда показали, что при определенной диэте животные живут длительно без всяких симптомов отравления при резко пониженном уровне кальция. С другой стороны, намечается пониженная работоспособность разных органов. О печени говорили уже выше. Судя по новым опытам Баранова и Сперанской-Степановой, и диурез может значительно снижаться, вследствие чего выведение яда вместе с падением диуреза падает.

Эта работа о значении околощитовидных желез тем любопытнее, что оказывается почти единственной, посвященной непосредственно и всецело вопросам эндокринологии. Великий оператор и вивисектор И. П. Павлов мог выработать те условия опыта, которые давали ясное доказательство присутствия ядовитых веществ в крови животного, находящегося в припадке. Все это показывает, что И. П. Павлов отдался и этой теме всей душой. Лучшее доказательство этому мы видим в заключительных словах Гейнаца: "Если в нашем труде содержатся новые факты и интересные наблюдения, мы обязаны этим всецело тому вниманию, той отзывчивости, которую мы встречали постоянно со стороны руководителя лаборатории, где было произведено настоящее исследование. Мы научились в этой лаборатории постоянно отдавать себе отчет в том, что видим, научились не пренебрегать самым ничтожным фактом, который часто оказывался тем более ценным, чем более он противоречил существующему учению. Подобный факт нередко служил исходной точкой дальнейших исследований и позволял расширять наши знания по данному вопросу".

Всякий, кому посчастливилось поработать в лаборатории И. П. Павлова, признает справедливость этих слов Гейнаца. В лаборатории И. П. Павлова как-то невольно приучаются мыслить конкретно, базируясь на фактах, а не на беспочвенных теориях, и это оставляет неизгладимый след на всю жизнь наряду с любовью к лабораторной работе. Оттого И. П. Павлов был и до сих пор остается незаменимым воспитателем и руководителем смены.



# ГСТЕСТВЕННЫЕ НАУКИ И СТРОИТЕЛЬСТВО СССР

#### КУРСКИЕ МАГНИТНЫЕ АНОМАЛИИ

К. Г. БРОНШТЕЙН

В 1930 г. постановлением СТО были возобновлены разведки Курских магнитных аномалий (КМА), прекращенные в 1925 г. Основной упор был сделан на выяснение пригодности для эксплоатации кварцитов, обнаруженных до 1925 г. Для этого намечалась проходка шахты и добыча 50 000 т их для опытов обогащения и плавки; кроме того - дополнительная буровая разведка и некоторые геофизические работы, считавшиеся достаточно хорошо проведенными раньще. Однако, уже в 1930 г. при учащении сети геофизических наблюдений против бывшей раньше выяснилось, что и геофизические работы нуждаются в дополнении для того, чтобы знать все мельчайшие изменения в распределении возмущающих сил. Съемка 1919—1925 гг. давала лишь общую картину, без деталей.

Особенно это относилось к району Салтыково-Коробково-Лебеди, ставшему центральным участком буровой разведки после обнаружения на нем богатых руд гематитового типа первыми скважинами в 1930 г. Обнаружение руды произошло в значительной мере случайно, ибо скважины задавались на учостках сильных магнитных аномалий; например, буровая N = 4-район шахты N = 1имени академика И. М. Губкина — находится на максимуме вертикальной составляющей (Z), достигающем 1.4 cgs. Однако, оно внесло много нового, ибо на КМА обнаружены были руды, непосредственно годные в плавку, без предварительного обогащения. А это уже открывало новые промышленные перспективы. В связи с этим были значительно увеличены буро-

вые и геофизические работы. Ввиду необходимости спешно разведать промышленные руды и развернуть работы, в первое время нарушался обычный нормальный ход, когда геофизика предшествует геологии. В течение 1930 и 1931 гг. они шли наравне; зачастую буровые задавались на основании полевых данных магнитометрии. Лишь с 1932 г. удалось достигнуть нормального положения.

Основной установкой широко развернувшихся на КМА геофизических работ стало комплексное использование нескольких методов разведок,

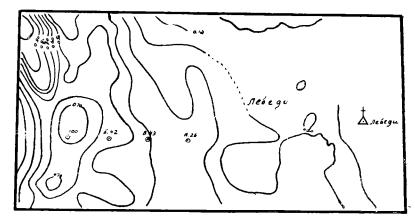
В условиях больших глубин и чрезвычайно сложного, изменчивого характера и плохой изученности возмущающих масс на КМА, ни один из методов не может дать однозначный определенный ответ. Применяя несколько в одном и том же месте, мы можем, при комплексном использовании их результатов вместе с геологическими предпосылками, достичь большей достоверности в выводах. Вызванное этим некоторое удорожание разведки с избытком покрывается уменьшением буровых.

В этом отношении наиболее выигрышным является обнаружение в 1931 г. рудной линэы в Лебелях.

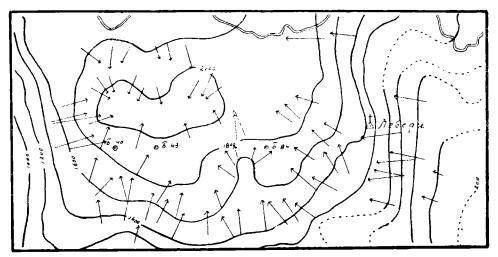
Магнитная съемка дала в центральной части села очень запутанную картину магнитных изолиний (Z) при очень слабых силах (см. фиг. 1). Участок этот находится в полосе изгиба магнитного хребта, отходящего от Коробково на Восток.

Гравиметрия обнаружила здесь очень плотные массы в центре участка (см. фиг. 2).

Сейсмометрия, наиболее детально проведенная в Лебедях, построила линин одинаковых глубин (изогипсы) кристаллической толщи. Рельеф оказался сложный. Изогипсы указывают в центре участка как бы воронкообразное углубление (см. фиг. 3). Его можно было бы рассматривать как след погружения кварцитов. Однако это противоречит данным гравиметрии, ибо тогда в центре должен быгь меньший гравитационный эффект. Невязка была разрешена первой же буровой №84,



Фиг. 1. Лебеди. Магнитометрическая разведка. Карта изодинам Z (вертикальной составляющей).



Фиг. 2. Лебеди. Гравиметрическая разведка. Карта изогамм и векторов.

заданной на гравитационном репере № 32 съемки 1930 г. По данным сейсмики, кристаллическая толща находится на глубине 120 м. Буровая № 84 встретила руду на глубине 80 м, а кварциты на 119 м. Лебедянская руда несколько иного типа (более рыхлая), нежели в Коробково, почему скорость распространения упругих колебаний в ней бливка к осадочной толще. Карта изогипс является отображением рельефа кварцитов. Так как руда образовывалась на кварцитах, то воронка указывает на скопление рудных масс, вызывающих гравитационный эффект.

По данным геофизики была сделана попытка определить контуры рудной линзы и подсчитать вероятные запасы железных руд. Дальнейшая тщательная буровая разведка только увеличила запасы.

Комплексная съемка дала верный прогнозэтим самым она оправдала свои затраты, равные стоимости трех буровых.

Из геофизических методов разведки на КМА нашли применение: магнитометрия, - наиболее быстрый и дешевый метод,—покрывающая густой сетью наблюдений больщие площади и выявляющая в подробностях участки аномалии, гравиметрия, идущая по площадям, заснятым магнитометрией, и выделяющая более плотные массы, и сейсмометрия, определяющая глубины залегания кристаллической толщи.

Наиболее полный комплекс всех 3 методов применять удавалось не всегда вследствие относительной дороговизны сейсмики. Обычно соединяли магнитометрию и гравиметрию.

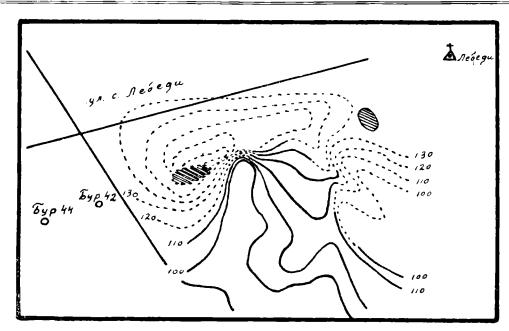
За время с 1930 по 1933 г. на территории КМА выполнено по магнитометрии 56 000 точек наблюдений, в основном детальной съемки. Кроме того, учреждениями Единой гидрометслужбы снято 5 000 точек на рекогносцировках, для выявления новых аномалий.

Детальная съємка проводилась по районам, заснягым в 1919—1925 гг. (ввиду необходимости обращать особое внимание на мельчайшие детали в ходе м-гнитных изолиний, чего не было в предыдущие съемки).

Результагы магнитометрических работ оченьхорощи. При их помощи выявлены даже богатые руды (гемагит), котя и косвенным путем. В начале было установлено чисто эмпирически, что в местах скопления богатых руд имеет место усложнение магнитных изолиний. Эти усложнения аномалии, где на общую картину накладывается какая-тодополнительная - назовем ее вторичной аномалией-попадаются в местах усложнения тектоники возмущающих пород-докембрия. В геологической части КМА такие участки получили название "узлов". Очевидно, в этих узлах были особые условия, благоприятствовавшие либо образованию руд, либо же сохранению их. Поэтому уже по характеру магнитных изолиний возможно отыскивать руды. Почти все разведанные руды находятся на "узлах". Особенно интересно в этом отношении обнаружение Стойлинских руд.

В 1932 г. при магнитной съемке в с. Стойло (у Ст. Оскола) получена была карта, очень похожая на Лебедянскую. Отходящий сюда из Лебедей слабый магнитный хребет разделяется, образуя, подобно Лебедям, очень сложную систему изолиний. Аналогия с Лебедями, в связи с предположением о связи "узлов" с рудными участками, заставила меня поднять вопрос, что здесь должны быть руды Лебедянского типа. В 1933 г. здесь работала гравиметрическая партия П. М. Смельницкого, обнаружившая более плотные массы. Заданные зимой 1933 г. 2 буровые обнаружили мощные скопления руд Лебедянского типа. Таким образом в этом участке впервые руды твердо установлены геофизикой за, олго до бурения. Обнаружение руды в Коробково и Салтыково явилось делом случайным. Скважины, давшие руду, были заданы на основании магнитных данных, обнаружение на них немагнитных руд было неожиданным.

В Лебедях руды были обнаружены еще до полного окончания обработки геофизической съемки, так что и тут трудно говорить о предварительном прогнозе. И лишь на примере Стойлинского участка можно отметить, что в данное время геофизика уже достаточно овладела зна. 59



Фиг. З. Лебеди. Сейсмическая разведка. Карта изогипе поверхности докембрия.

нием месторождения КМА, чтобы делать протнозы пусть хотя бы пока эмпирически.

Гравиметрией (вариометрами) выполнено за 1930—1934 гг. свыше 10 000 точек. На осовании геофизических данных задаются поисковые буровые, в дальнейшем-разведка идет в выявленных участках обычным путем.

Бурение на точках, указанных геофизикой, дало следующее: из 44 скважин, заданных по данным магнитометрии:

Богатые руды, а затем кварциты . 19 скв.—44  $^{0}/_{0}$ . . . . . . . . . . . . . 19 скв.—44 5 скв.—12 Сланцы . .

Из 10 скважин, заданных по указаниям гравиметрии:

Богатая руда, а затем кварциты . . 7 скв.—70  $^{0}/_{0}$ . . . . . . . . . . . 3 скв.—30

За указанный период проводилась детальная буровая разведка. Всего пробурено свыще 300 скв. В результате обнаружено, что на Курских магнитных аномалиях помимо железистых кварцитовдревнейших докембрийских пород с содержанием железа 30-35% — имеют широкое распространение более богатые руды, с содержанием железа 50-670/0. Они лежат на кварцитах и происходят изних.

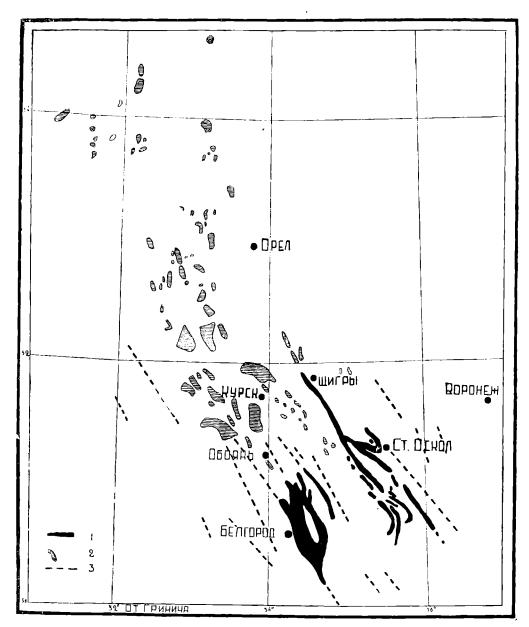
В данное время в участке сс. Коробково, Салтыково, Лебеди по общему прогяжению аномалии 10 км разведаны 4 рудных участка ("линэ") с общим запасом промышленных руд 180 млн. тонн. Вертикальная мощность руды-порядка 20, доходя в Лебедях до 40-60 метров. Руды содержат некоторые примеси серы. В нижних слоях руды по виду и составу постепенно приближаются к кварцитам, далее переходят в гематитовые и, наконец, в типичные магнетитовые кварциты.

В участке Коробковской линэы пройдена щахта 60 № 1 им. акад. И. М. Губкина, проходится и вгорая, так что в скором времени рудник вступит в эксплоатацию.

Кроме того, буровой разведкой установлены богатые руды в с. Волоконовском-Коростове и в Н. Осколе (35 и 60 км на юг от Ст. Оскола). Начиналось бурение в Огибном и Тиму. Однако, из-за сжатия кредитов работы прекращены. При бурении в Н. Оскольском районе обнаружено наличие пород карбона и пласты каменного угля мощностью до 45 см. В данное время проводится специальная разведка на угли.

Значительно возросла общая площадь аномалий. Съемка 1919 и 1925 гг. прекращена была до получения полного исчерпывающего материала. Уже в 1931 г. обнаружили новую магнитную аномалию в 9 км от Ст. Оскола, у с. Букреевка. В том же году, использовав все пункты магнитных измерений в районе б. Курской губ. (в основном съемки 1896 г.-Муро), я выяснил, что аномалия протягивается значительно дальще на север, чем по атласам ОККМА. Особенно это относилось к Обоянскому (по старому "южному") хребту. Он простирается на север дальше Обояни, где он оборван в атласе ОККМА.

Ввиду невозможности организовать новые рекогносцировки в разведочном Тресте КМА, я поднял в январе 1932 г. на пленуме Геомагнитной комиссии вопрос об их организации. Управление Единой гидрометслужбы приняло в них участие. ВИЗМАЭ повел рекогносцировки, доказавшие, что Обоянский хребет протягивается на север еще на много километров. Кроме того, выявлены и другие участки аномалии. Московский ГГФИ проводил в 1932 г. рекогносцировку от северных границ б. Курской губ. через Брянск к Рославлю, возле которого еще в 1929 г. были выявлены магнитные аномалии. При этом было установлено значительное количество аномальных участков, связывающих КМА с Рославльской. Наконец, при



Фиг. 4. Схема распространения Курских магнитных вномалий по данным на 1 января 1934 г. Условные обозначения: 1 — детально изученные хребты аномалии, 2 — аномальные хребты, установленные рекогносцировкой,  $oldsymbol{3}$  — вероятные оси аномальных хреб $oldsymbol{r}$ ов.

планомерной магнитной съемке области в 1932 г. были встречены аномальные пункты как в стороне от ранее известных магнитных хребтов, так

Материала произведенных рекогносцировок недостаточно для построения точной карты хребтов аномалии. То же относится и к планомерной магнитной съемке. Однако ориентировочно каждый магнитный хребет отмечается весьма хорощо. В 1933 г. была направлена специальная рекогносцировочная партия в участок планомерной съемки 1932 г., где получены были указания на ряд аномальных хребтов. При поверке все они подтвердились, причем после нанесения на карту они очень хорощо совпали с предполагаемым их

В результате работ последних лет можно считать доказанным, что Курские магнитные аномалии состоят не из двух хребтов-северного и южного (как это указывалось Э. Е. Лейстом), а 67 из целой группы хребтов, имеющих общее на-

правление NW 3300.

На прилагаемой схеме (см. фиг. 4) — участки, заснятые детально (большей частью из съемки ОККМА), залиты сплошь черной краской. Заштрихованы участки, выявленные по рекогносцировкам. Наконец, пунктиром дано направление осезых линий хребтов, как изученных, так и предполагаемых. Карта эта составлена по данным на 1 I 1934 г. На основании ее приходится признать, что Курские магнитные аномалии переросли уже географические границы б. Курской губ., и на территории, ограниченной 50 и 540 северной широты и меридианами Воронежа и Харькова, имеется до 14 параллельных магнитных хребтов. Северные и южные границы не установлены точно. Можно считать, что сильных аномалий севернее и южнее указанных границ не будет, ибо по геологическим данным там наблюдается значительное увеличение мощности осадочной толщи. Слабые могут встречаться и далее. Весной этого года были получены указания на магнитные вномалии близ села Мшанка  $\varphi = 54^{0}42^{\circ}$ с, ш. и λ̂=35020' в. д.

При таком распространении магнитных вномалий вероятность обнаружения пригодных для эксплоатации руд яначительно растет, ибо при допущении ряда магнитных хребтов мы увеличиваем количество возможных рудных полей в наиболее выгодном участке между параллелями Шигров и Оскола, где мощность осадочной толщи наименьшая (бурение подтвердило A. Д. Архангельского),

Еще более важно увеличение границ аномалии в деле изучения распространения древнейших докембрийских отложений—кварцитов. Очевидно, в центре Союза в древнейшие геологические периоды происходило отложение железосодержащих минералов, давших основание кварцитам. В дальнейшем, в результате тектонических процессов, стложившиеся кварциты были собраны в складки, эрозированы и потом покрыты более молодыми осадками. Сейчас эти кварциты проявляются магнитными аномалиями в тех местах, где глубина докембрия наименьшая, либо же имеются разрывы в его сплошной массе.

При таком положении запасы руд должны являться исключительно большими. По подсчетам нащим совместно с И. Д. Бокитько (см. "Соц. строительство ЦЧО", 1934, № 1 и 2), запасов кварцитов на КМА 685 мард, тонн, а богатых руд можно предполагать б млрд. тонн, — при мировых запасах железных руд, исчислявшихся в 1928 г.

в 230 мард. тонн.

Но докембрийские кварциты встречаются не только на КМА. В последние годы их обнаружено

много и на Украине.

l Іомимо значительного увеличения территории Криворожских магнитных аномалий, дошедших уже севернее Кременчуга, выявлены магнитные аномалии под Одессой, в Подолии (по реке Бугу) и в Волыни. Выявлен ряд магнитных аномалий в районе Криворожья( Никополь, ст. Верховцево). Наконец, огромная группа аномалий тянется от Азовского моря через Орехово до Павлограда и далее. Связь их с железорудными породами подтверждена бурением. Этим самым запасы железа в Союзе еще во много раз увеличатся. Опыт КМА 62 показывает, что магнитные аномалии могут простираться очень далеко. Весьма вероятно, что и севернее 500 параллели на Украине будут обнаружены еще новые магнитные аномалии. Обнаружение Черниговской аномалии является подтверждением этого.

Вопрос о магнитных аномадиях докембрия, ввиду выявившихся в них закономерностей, имеет очень много интересного. К нему придется

возвратиться особо.

Ho, помимо распространения аномалий, имеется еще много проблем на КМА, подлежащих разрешению. Основною из них нужно все же считать установление причин сильных магнитных аномалий. Ни одна из гипотез 1918—1925 гг. не удовлетворяет в данное время, ибо обнаруженные кварциты, при малом седержании железа и значительных скоплениях немагнитных минералов (гемэтит)—не могут объяснить исключительной интенсивности Курских магнитных аномалий. Здесь встречены значения вертикальной составляющей (Z) до 1.88 cgs в местах, где бурение дало на глубине 150-200 железные кварциты c 30-350/0 Fe.

В Кюрюна, на огромнейших залежах чистого магнетита на глубине 35 м, Z не превосходит

1.4 cgs.

В Криворожье такие же значения Z наблюдаются над кварцитами, находящимися на глубине 5—10 метров. Таким образом, намагниченность КМА исключительно велика. Для объяснения ее геофизики (П. П. Лазарев, А. И. Заборовский, Г. А. Гамбурцев и др.) до 1930 г. выставили ряд гипотез: 1) КМА сохраняет намагниченность от предшествующих геологических эпох. 2) Магнетит КМА обладает особыми магнитными свойствами. 3) Магнетит in statu nascendi обладает чрезвычайными магнитными свойствами, поэтому он очень сильно намагнитился. 4) Массы кварцитов продолжаются параллельно и неизменно на много километров вглубь. 5) Помимо обнаруженных кварцитов должны быть еще скопления чистого магнетита на глубине. Эти гипотезы не проработаны до конца и частично противоречат фактическому материалу, частично требуют допущения особых свойств пород КМА. Главное, они рассматривают это месторождение отдельно от других. Необходимо установить причины аномалий, это важно как для дальнейшей разведки, так и для изучения общих вопросов геомагнитизма.

Понятно, аномалии вряд ли вызываются каким-

либо одним фактором.

Частично аномалия может вызываться индукцией современного геомагнитного поля в кварцитах, обладающих большей магнитной восприимчивостью, нежели окружающие породы. Но это не единственная причина, ибо все измерения магнитной восприимчивости пород КМА не ознаруживают исключительно больших значений.

Весьма вероятно, что аномалия сохраняет намагничивание от прощамх эпох. При этом частично породы могли быть намагничены при тектонических процессах, вызывавших изменение физического состояния, а это намагничивание сохраняется и сейчас. Возможно, что намагничивание происходило в условиях более сильных геомагнитных полей древнейших геологических эпох. Если сравнить большую намагниченность пород КМА, нежели Криворожских, можно допустить разновременность намагничивания и образования тех и других. По Н. И. Свитальскому кварциты Криворожья относятся к гурону, в то время как породы Корсак-Могилы и КМА, очевидно, к лаврентьевской, более древней серии докембрия. Общая продолжительность докембрия презвычайно велика, возможно превосходит все остальные геологические эпохи. Поэтому между временем отложения лаврентьевских и гуронских пород можно считать огромнейшие промежутки времени. При допущении постепенного ослабевания намагничивания земли, можно объяснить и разную намагниченность КМА и других аномалий. Допущечие разных возрастов железорудных отложений докембрия приобрело довольно большое распространение среди украинских геологов.

Кроме того, возможны и другие объяснения

KMA.

Понятно, эти вопросы еще нуждаются в проработке. Для этого необходимо сначала изучить изменения магнитного поля на аномалии. Организованная в Н Девицке магнитная обсерватория имеет своей целью изучать вариации как на своей территории, так и на разных участках аномалии. Сопоставляя эти вариации, можно будет вырешить, насколько связаны аномалия с индукцией современного геомагнитного поля. Для изучения магнитного поля во времени необходимо заложить на территории аномалии сеть опорных пунктов для повторных измерений. Наблюдения эти должны проводиться по особой программе, и по ним можно будет вырещить, как изменяется намагничивание КМА. Далее необходимо ис-следование магнитных свойств пород КМА. В ГРТресте КМА мне удалось ранее организовать массовое исследование магнитной восприимчивости. Но в данное время работа прекратилась. Реобходимо ее продолжать. Необходима далее постановка изучения явлений эемных токов и атмосферного электричества на аномалии.

Понятно, необходима полная обработка всех материалов разведки и увязка данных геологии с геофизикой. К сожалению, при увлечении ГР Треста КМА короткометражными скважинами, не всегда возможно делать несбходимые геологические выводы и построения. Наконец, остается дальнейшее изучение распросгранения аномалий. Намеченпые рекогносцировками аномали должны быть детально изучены, ибо среди них могут оказаться мпогие с промышленными запасами руд.

 $\mathcal A$ алее остается разрешить вопрос о слабых магнитных аномалиях. Такими нужно считать участки, где аномальные Z достигают половины нормальных. Сильные для других мест, для КМА они явятся слабыми, Широкое закономерное распространение их установлено лишь в последнее время. Объяснить их кварцитами на большой глубине нельзя, ибо все буровые на Букреевке, Лебедях, Стойле, у Курска—на слабых аномалияя - обнаружили докембрий на обычной глубине до 80-140 м. Аномалии эти по своему характеру очень близки к Криворожским. В Стойле и Лебедях доказана их большая рудоносность. Возникает предположение, что породы на них иные, более близкие по генезису к Украинским, нежели на сильных. Если это подтвердится, то получим новый критерий для выявления рудоносности. Необходимы дальнейшая съемка и проработка геологических вопросов, связанных с этой проблемой.

Не изучен и разведываемый сейчас участок аномалий Салтыково-Лебеди. Установлены большие запасы руды типа поверхностного оруденения, но не решен вопрос о рудах глубинных, типа Криворожского, вызванных гидротермальными растворами. На эти руды делали упор в начале разведки, но из-за слишком короткометражных скважин ничего определенного не установили. Признаки (минералы) гидротермальных растворов встречаются в кварцитах часто. Если бы удалось доказать наличие руд этого типа, промышленные перспективы месторождения значительно бы возросли.

Ввиду несомненной связи между аномалиями КМА и Украинскими, необходимо вести работы по их совместному изучению, ибо только тогда можно будет вырешить все связанные с ними

вопросы.

Таким образом, вокруг КМА остается неразрешенным огромное количество проблем научного и промышленного значения. Работы 1930— 1934 гг., когда все было подчинено интересам промышленной разведки, дали очень мало теоретической стороне. Необходимо этим заняться сейчас. Для проведения этих работ не требуются многомиллионные затраты промышленной разведки, -- а гораздо более скромные суммы. В основном необходимо заняться геофизическими исследованиями, полевыми и теоретическими главным образом, магнито-метрическими. Затем потребуются геологические работы - полная научная обработка и освоение материалов работы прошлых лег и некоторое количество глубоких буровых скважин для проверки геологических и геофизических допущений.

Работой этой должны заниматься научные организации, ибо при оставлении ее в руках геологоразведочных трестов научная сторона попрежнему будет оставаться на втором месте,

уступая бурению ради метража.

В данное время вопросами КМА эзнимаются органы Главгеогидрогеодезии и Управление единой гидрометслужбы. Необходимо в общую сложную работу по изучению магнитных аномалий

включиться и другим организациям.

В 1934 г. производились Трестом КМА и Управлением Единой гидрометслужбы магнитные рекогносцировки, указавшие ряд новых магнитных хребтов, и другие специальные работы. Необходимо добиться в 1935 г. увеличения исследовательской работы по КМА.

#### Литература

Хорошо освещены работы разведки 1919—1925 гг. в "Трудах ОККМА", т. I—Х, и в статьях П. П. Лазарева, А. И. Заборовского и др. в "Журнале прикладной физики" за 1925 и 1929 гг.

Работы 1930 и 1934 гг. пока мало освещены. Имеются брошюры И. М. Губкина, Н. И. Свитальского, А. Г. Загянского и отдельные статьи К. Я. Пятовского, К. Г. Бронштейна, И. Д. Бокитько, А. Г. Загянского в журналах "Разведка недр", "Горный журнал", "Социалистическое строительство ЦЧО",

### СЕЛЬДИ СЕВЕРА СССР; ВАЖНЕЙШИЕ ЧЕРТЫ ИХ БИОЛОГИИ И ПРОМЫСЛА

Проф. С. В. АВЕРИНЦЕВ

Сельдь — интереснейшая рыба. Значение ев в мировом рыболовстве огромно. В морях северного полушария по размерам добычи она занимает первое место. Могущество Ганзы, расцвет торговли Нидерландов, нарастание морского значения Ангани — связаны многими нитями с сельдяным промыслом. Бэрьба за рынки для сельди ведется разными странами с переменным успехом, начиная со средних веков вплоть до настоящего времени. Царская Россия ежегодно ввозила десятки милллонов пудов иностранной сельди, собственный же промысел ее развивался слабо, а на некоторых водоемах и вовсе был в забросе. Бурный рост промышленности в Советском Союзе не прошел бесследно и в отношении к добыче сельди. Стало расти рыбное хозяйство Дальневосточного края, а также и европейского севера Союза, стал развиваться сельдяной промысел в тихоокеанских водах, и вдруг совершенно неожиданно вышел на первое место в СССР по добыче сельди Мурман. Мы целиком освободились от иностранной зависимости по отношению к сельди, а имеющиеся у нас возможности далеко не исчерпаны. Многие сейчас еще не в состоянии понять, какой огромный шаг вперед сделан СССР в этом отнощении, и каково его будущее значение. Иностранцы, особенно имеющие то или иное отношение к сельдяному промыслу, понимают это сплошь и рядом гораздо лучше.

Сельдь также крайне интересна и с биологической точки зрения. Едва ли найдется другая порода рыб, которая давала бы столь обильный материал для расовых исследований, как сельдь. Число рас у нас очень велико, и мы, собственно говоря, далеко еще не разобрались в этом обилии. В связи с вопросом происхождения рас предстоит серьезная экспериментальная работа, и тут неизбежно соприкосновение с главнейшими проблемами эволюции и генетики. Затем, при изучении сельди перед нами встают вопросы о причинах разнообразных миграций, об особенностях, определяющих мощность отдельных рас, и мн. др. Все это интересно с точки врения как промысловика, так и биолога. Тут как нельзя более ясна связь теории и практики, их неразрывность.

Автору почти в течение десятка лет довелось изучать сельдей наших северных водоемов, и он, учитывая все только-что сказанное, решился ознакомить читателей в самой краткой форме с основными проблемами промысла—биологии сельдей севера СССР, опираясь по преимуществу на свои собственные работы.

#### 1. Белое море

Исследуя сельдей Белого моря, я убедился, что, несмотря на небольшую площадь водоема, они образуют тут несколько отдельных рас, приуроченных к крупным заливам: Двинскому, Онежскому и Кандалакшскому и принядлежащих к двум

разным группам. Одна, наичаще попадающаяся, состоит из особей с сравнительно малым числом позвонков (средн. 53—54); их мы называем "малопозвонковыми". Этих сельдей несколько рас, отличающихся одна от другой меристическими 1 признаками, скоростью роста за разные годы жизни и временем икрометания. Малопозвонковых беломорских сельдей на основании различий в скорости роста, а, следовательно, и в размерах делят на подгруппу мелких и подгруппу крупных. И та, и другая представлены в Белом море несколькими расами. Совсем отлична от этой — группа, заключающая всего лишь одну расу; у ее представителей большое число позвонков (в средн. 57—58), почему мы их и называем "многопозвонковыми".2 Изучение последней группы сельдей показало, что в Белом море они встречаются лишь в виде молоди и, как правило, не достигают там половой эрелости. Убедившись в этом, я дал этой расе название "океанической", намекая на ее происхождение. Эти сельди приходят сюда или сеголетками, или годовиками из Баренцова моря и, пробыв в Белом море год-два, уходят обратно..

"Многопозвонковые" сельди принадлежат к виду атлантической сельди Clupea harengus, "малопозвонковые" — тихоокеанской Cl. pallasi.

Надо сказать, что "малопозвонковые" сельди встречаются и в Восточной части Баренцова моря (Чешская губа, Печорское море, берега о. Колгуева) и даже в южных частях Карского. Подобное распределение дают нам указание, каким путем могли очутиться в Белом море типичные тихоокеанские сельди.

Эначительный интерес представляет вопрос о причинах появления в Белом море нескольких рас "малопозвонковых" сельдей. Это настолько странно, что некоторые ихтиологи никак не могут согласиться с наличием различных рас сельди в разных заливах — Двинском, Онежском, Кандалакшском.

Когда я устанавливал существование этих рас, причины такого подробного деления в столь малом водоеме для меня были не вполне ясны.

Сейчас нам известно, что подобные же расы найдены в Белом море у корюшки, с характерным распределением по отдельным крупным заливам (Кирпичников).

Недавние работы Гос. Океанографического института по гидрологии Белого моря выяснили, что в указанных заливах имеются самостоятельные круговые течения. Этим все просто объяс-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Меристическими, или счетными, признаками называют такие, как число позвонков, число лучей в различных плавниках, число разного рода чешуй и т. п.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup> Пятидесяти-семи — пятидесяти-восьми-позвонковые сельди в Белом море были найдены еще Гейнке (1898), но он не отделил их от "малопоэвонковых", описав всю смесь, как одну расу.

няется. Морские течения играют большую роль в распределении личинок рыб. Примеров в литературе много. Следовательно, в Белом море молодь сельди остается в тех же зализах, где она выводится из икры. Интересно также, что все три главные залива Белого моря резко отличаются один от другого глубинами, характером берегов, гидрологическими условиями и пр. Если даже вполне сформировавшиеся и окрепшие сельди предпринимают более или менее отдаленные странство лания и смешиваются иногда с особями других рас, то ко времени икрометания они возвращаются в районы, где сами вывелись из икры. Ничего чудесного в этом я на выжу. Мы знаем, что модоле кукушки отдетают на зимовку поодиночка и, направляясь впервые в дорогу, безощибочно ее находят, молодые скворцы при осенних перелетах улетают задолго до отлета старых и направляются к местам зимовок столь же уверенно, как и старые птицы, и т. п.

Поэтому-го наиболее характерными для отдельных рас пробами были взятые из икромечущих косяков. Меристические признаки отдельных рас подвержены колебаниям, стоящим в связи с колебаниями окружающих условий, все же они не выходят за известные пределы, а иногда почти точь-в-точь повторяются даже в таких случаях, когда пробы отделены одна от другой рядом лет.

Энание рас вого состава пролило свет на возможность колебаний размеров уловов. Может случиться, что повышению добычи в одном из заливов не будет слогветствовать такое же или подоб-

ное повышение в другом заливе и т. п.

Помимо этого, и для хозяйственника и для иктиолога весьма важно определить рыбную массу данного водоема по отдельным видам или даже расам. Иначе трудно правильно определить улов. Это — кардинальная проблема промысловой биологии, и надо признать, что у нас еще нет точного метода для ее решения. Численность того или другого вида (или расы) в водоеме является функци й эначительного числа разнообразных факторов. Между прочим, некоторые полагают, что жотя бы частичный ответ можно получить, изучая так наз. "плодовитость" рыб, под которой подразумевают среднее число икринок в яичнике половозрелой особи. Однако эти вычисления совершенно не могут что-либо сказать насчет численности данного вида в водоеме. Не всегда рыбы с малым количеством икринок малочисленны или наоборот. Стоит только сравнить сельдь с ее 40-100 тыс. и палтуса с 10 млн. икринок. Сельдь — массовый продукт, а палтус встречается в малых количествах.

Сельди из подгруппы крупных ("малопозвонковые") гораздо более малечисленны в Белом море, чем из подгруппы мелких, хотя число икринок приблизительно одно и то же у тех и других. Затем, какое огромное различе в численности между расой сельлей банок Немецкого моря и сельдью зализа Ферс-оф-Форс. Первая является основой западновронейского сельдяного промысла, а вторая имеет исключительно местное значение, и это при ровном числе икринок у самок.

Несомненно, что в подобных случаях немалую роль играет продолжительность жизни рыбы и время наступления половой эрелости. Наши беломорские сельди недолговечны по сравнению хотя бы с сельдями Норвежского моря. Среди

десятка тысяч особей в Белом море восьмилетки встречались единицами, десятилетняя попалась всего раз, а девятилетних не было вовсе. По преимуществу в хорошие, уловистые годы ловились трех- или четырехлетки.

Изучая уловы сельдей банок Немецкого моря, а также норвежской расы Cl. harengus, можно видеть, что половозן елость наступает не сразу: одни особи мечут икру впервые в возрасте трех, другие — четырех, третьи — пяти, а некоторые, быть может, и шести лет. С этим связан и растянутый срок их предельн го возраста, т.е. остановка роста и смерть в силу естественных причин наступают тем позже, чем позже наступила половсзрелость. Этим объясняется продолжительное (до 10 лет) влияние одной какой-нибудь обильной числомособи годовой группы (т. е. сельдей одного и того же года рождения) на размеры уловов, как это было впервые констатировано Исртом (греска, сельдь).

У беломорских сельдей жизнь не столь продолжительна; они становятся половозрельми в возрасте 3 лет и только единицы в возрасте 4 лет. Следовательно, весьма значительная по численности годовая : рушпа не может обеспечить высских уловов больше, чем на 2 и в редких случаях 3 года. Это тоже очень важный для планирования и построения хозяйства факт.

В настоящее время большое значение (« целях прогновов уловов) придают распределению годовых групп в уловах определенного сезона или года. Исходя из сказанного, нужно училыв ть продолжительность жизни и время наступления половозрелости, так как иначе легко притти к неправильным выводам.

Численность, или, как я называю, "мощность" вида или росы, зависит не только от указанных выше причин. Многое, например, объясняется также временем нереста. Белсморские мелкие расы "малопозвонковых" сельдей икромечут ранее крупных. Всего раньше нерест наступает у мелкой расы Кандалекшского залива (подольд м, апрель). Она является самой мощной из всех белсморских. Представители подгруппы крупных, икромечущие позже мелких, наименее мощны.

Мощность расы — функция ряда внутренних особенностей особей и ряда разнообразных условий внешней среды. Решение всей проблемы —

дело будущего.

В быстром уничтожении сельдей какой-либо годовой группы принимают участие, помимо челсвека, хищные рыбы и морские млекопитающие. В Белом море, представляющем обособленный своеобразный водоем, этот фактор имеет огромное значение, учесть которое вполне мы цока не можем. Семга и белуга уничтожнот массу се вдей, и только правильно организованный семужий и белужий промысел может возместить причиняемый ими зред.

Пока мы почти не располагаем материалом для точного определения мощности отдельных рас сельдей, тем не менее, руководясь фактами из биохимии их, а также отрывочными даннымя об уловах и интенсивности промысла за ряд лет, я ориентировочно определил возможный годовой улов сельди в Белом море в 16—24 млн. кг, т. е. в 160—240 тыс. ц. Мы еще далски от таких цифр добычи, и это дело будущего, дело правильной организации промысла.

Наиболее интенсивный и наиболее добычливый промысел сельди в Белом море — лов весенней нерестующей сельди из подгруппы мелких "малопозвонковых". Такая сельдь — тоща. Весь жир ее ущел на формирование полозых продуктов. Кому приходилось пробовать беломорскую сел дь в разные сезоны, тот знает, как резко отличается по своим вкусовым и питательным свойствам весенняя икроменущая сельдь от жирной и нежной сельди осенних уловов. Соловецкая сельдь приобрела свою известность как раз потому, что ее ловят в момент изибольшей жирности, к концу нагульного периода. Таким образом, задача промыслозиков снижать количество уловов икромечущей сельди и повышать взамен того размеры осенних уловов. Для этого нужно реорганизовать промысел и ввести новые срудия лова. Из пассивного — промысел надо превратить в активный, не ждать подхода сельди к берегам для икр эметания, а итти ей навстречу, искать ее. Для эгого нужно только провести небольшую исследовательскую работу, пользуясь всеми уже добытыми, довольно многочисленными данными.

#### 2. Баренцово море

Несколько лет тому назад промыслом сельди в Баренцовом море почти не интересовались. Все внимание сосредоточивалось на добыче трески и ее спутников. Эгот вид рыбного промысла, издавна укоренившийся в Баренцовом море и привлекший сюда с первых годов ХХ ст. постепенно возраставшее количество иностранных паровых судов, имел все предпосылки для своего развития. Сельди в первое десятилетие XX в. ловилось в Баренцовом море до смешного мало (не считая добычи у северных берегов Норзегии), всего от 100 до 500 и редко немногим больше центнеров в год. Предполагали, что сельдь подкодит в заливы Мурмана спорадически и при том в неб льших количествах.

Вслед за Октябрьской революцией последовал переход рыбного хозяйства в руки госуда ства, и на севере началась организация мощного тралового лова с помощью паровых, а затем и моторных судов. Параллельно с эгим были сделаны коекакие попытки развить и сельдяной промысел, нэ, так как внимание естественно отвлекалось в сторону того, что имело, как казалось, несравнимо большую базу и огромные персп ктивы, т. е. траловой добычи трески, попытки оставались попытками. Изучались сельди Баренцова моря за этот период недостаточно, что объясияется и скудостью получаемых от промысла материалов, и отсутствием большого интереса к сельди у рыбохозяйственных организаций. И вот, пришли, как будто внезапно, огромные уловы зимы 1932— 1933 г., которым предшествовал очень удачный промысел в предшествующем сезоне, а вслед за тем Мурман, или иными словами Баренцово море, выдвинулся на первое место в Союзе по улову сельди. Была организована Северная сельдяная экспедиция, в работах которой автору довелось одно время принимать самое близкое участие. Наши знания о мурманской сельди стали расти.

Макушок пытался (1932) доказать существование специальной расы Cl. harengus в Баренцовом море с определенным ареалом распространения, 66 границ которого точно установить ему не удалось.

Место нереста этой расы, по мнению Макушка, должно находиться где-нибудь в Баренцовом море. Однако до сих пор в массовых количествах в западной части Баренцова моря как непосредственно у берега, так и на различных от него расстояниях попадались исключительно молодые неполовозредые или же с начинающими впервые созре ать гонадами сельди, принадлежащие к виду С l. harengus (т. е. близкие к беломорским "многопозвонковым"). Особей, которые икрометали до поимки, никто еще здесь не находил. В виде исключения изредка попадалось как мне, так и другим наблюдателям небольшое число сельдей, по преимуществу самцоз, с гонадами, близкими к зрелости. Во всех тех случаях, когда определялся возраст, Cl. harengus были обычно не старше 4, иногда и 5 и только очень редко 6 лет. Особей 7 лет и старше до сих пор в Баренцовом море, по крайней мере в районе так наз. Мурманского моря, еще не встречали.1

Несколько лет тому навад (1926) Рабинерсон, проанализировав небольщое число проб сельдей, пойманных в эзливах Мурмана, признал в них молодь Норзежской расы. Бородатова, изучив мурманских сельдей из сборов за 3 года (1926—1928), ввиду довольно резкого рас-ождения в росте между норвежскими и мурманскими сельдями, особенно за 2-й и 3-й года их жизни, а также благодаря разностям в числе позвонков, пришла к выводу, что мурманские Cl. harengus представляют группу, отличающуюся от орвежских. Еще неопубликованные материалы Н. Сыч-Аверинцевой говорят о том, что процентуальные кривые числа позвонисв разных проб сельдей, взятых эимой 1932-1933 г. в заливах Мурмана, близки как между собой, так и с кривой, построенной по материалам Рабинерсона. Крайне интересно, что чуть ли не десятилетний промежуток, отделяющий пробы последнего от проб, обработанных Сыч-Аверинцезой, не дал никаких существенных изменений в распределении числа позвонков.

Сравнение данных Сыч- Аверинцевой с кривыми нескольких проб О-группы (сеголетки) норвежских сельдей (из северных районов Норвегии), приведенными Рупнстрёмом, обнаруживает очень большое сходство одних с другими. Среднее число позвонков в пробах Сыч-Авсринцевой колеолется между 57.16—57.34.

Я установил, что особи О-группы сельдей появляются на Мурмане, в рай не Мотовск. зализа и дальше на восток до Териберки (б. мож т, и еще дальше) в первой половине августа, тогда как в районе Варянгер-фиорда, по норвежским данным, они поянляются в июле (длиной больше 1.5 мм).

Сопоставляя все эти факты с тем, что нам известно о местах икрометания норвежской расы Cl. harengus о времени распределения молоди в оль 6 регов Норвегии вплоть до промежутка между Вардё — Вадсё и о характерных особенностях (меристические признаки, строение чешуи и пр.) норвежских сельдей, я неминуемо прихожу к тому же выводу, который несколько лет тому назад сделал Рабинерсон, а именно, что мурманские сельди являются неполовозрелыми особями

<sup>1</sup> Я исключаю из рассмотрения район Шпицберген — о. Медве ий, так как там встречаются выметавшие икру и откармливающиеся сельди норвежской расы.

норвежской расы. Они остаются в Баренцевом море в течение первых 4-6 лет жизни затем уходят для нереста к берегам Норвегии.

Как показывают последние норвежские исследования, нерест у берегов Норвегии происходит не только в районе Стадт-Кристиансанд (Море), но и в районе Лафутен-Вестеролен, что особенно следует иметь в виду сторонникам самостоятельного существования мурманской сельди.

Надо сказать, что в Норвегии наблюдали образование как бы особых рас сельди (и некоторых других рыб) в глубине фиордов, концевая часть которых образует подобие отдельного залива, связанного более или менее узким проливом с передней частью фиорда. Наблюдалось, что такие сельди обычно тут же и икромечут. Меристические признаки их несколько уклоняются от типа норвежской расы. Не исключена возможность появления таких рас, а в некоторых случаях временных копуляций и в пределах Баренцова моря. Однако с количественной сгороны по отношению ко всей массе сельдей они должны играть второстепенную и даже незначительную роль. Не следует также эабывать, в каких пределах меняются характерные признаки норвежских сельдей и какие при этом получаются изменчивые картины кравых. Нужно очень много работать и прекрасно знать и наших и, что особенно важно, норвежских сельдей, чтобы решить вопрос о расовом составе сельдей западной части Баренцова моря. Среди норвежских сельдей мы и по характеру роста и по особенностям чешуй знаем два типа (Э. Леа), встречающихся в разных соотношениях, начиная от Кристизнсанда (юг Норвегии) вплоть до Печенги (у самой Советской границы). Однако и это обстоятельство не позволяет нам видеть среди норвежских сельдей две обособленные расы. В этом я вполне согласен с мнением таких знатоков норвежских сельдей, как Э. Леа и С. Руннстрём. Сравнение процентуальных кривых числа позвонков беломорских "многопозволковых" сельдей (Cl. harengus) с такими же кривыми мурманских показы зает их полную идентичность (неопубликованные материалы Сыч-Аверинцевой). Таких же неполовозрелых Cl. harengus нашлав пробах 1933 г. из Мезенского залива Сыч-Аверинцева. Следовательно, сравнительно небольшое число неполовозредых сельдей норвежской расы проникает даже в Белое море, входя туда вдоль берега Кольского полуострова и выходя обратно параллельно берегу Канина. Иначе толковать факты я не могу.

Таким образом район входа в Белое море ("воронка") делит Баренцево море на 2 части: в западной встречаются Cl. harengus норвежской расы, а в восточной Cl. pallasi из подгруппы мелких. О ни несколько отличаются от беломорских и образуют одну или даже несколько более или менее самостоятельных рас.

Граница эта, конечно, условна: иногда отдельные экземпляры Cl. pallasi встречались у Териберки (в пробах Бородатовой), a Cl. harengus — в районе Канина Носа, затем у о. Колгуева и в дру-

гих местах.

Вопросы происхождения и расового состава имеют очень большое значение с точки эрения не только биолога и ихтиолога, но также и про-

До сих пор наши вэгляды на расу и на вопросы происхождения рас еще очень противоречивы, вплоть до того, что некоторые авторы находят возможным отрицать их существование. Однако изучение таких рыб, как Clupea, по моему мнению, не позволяет сомневаться в этом. Я полагаю, что свойства расы определяются некоторым комплексом ген, устойчивым до поры до времени, но все же способным к изменениям в результате изменчивости генов или же гибоидивации. В нормальных условиях генотип в пределах наших наблюдений оказывается устойчивым. Отсюда — известная стойкость расовых признаков. Признак зависит не только от наличия определенных генов, но и является розультатом взаимодействия членови факторов внешней среды. Следовательно, один и тот же генотип, развиваясь в различных условиях, способен дать несколько отличающееся по внешним признакам потомство. Кроме того, наблюдаются колебания в величине признаков, не являющихся наследственными; амплитуда их неоднообразна и не может быть заранее установлена. Итак, возможно существование расы с довольно изменчивыми признаками при известном комплексе вариаций внешних условий при развитии ее особей. Чтобы рещить вопрос, с чем мы имеем дело в том или ином случае: с одной ли, с двумя ли расами, надо изучить условия и районы ик, ометания, условия и районы распределения и развития личинок, характер колебаний расовых признаков и пр., и тогда только можно дать ответ на такой вопрос. Норвежских сельдей я считаю единой расой, хотя, если взять их неключительно с морфологической сто оны, можно различить среди них 2 расы, как это делает Шнакенбек. В этом случае я вполне согласен с Руннстрёмом. Наоборот, в Белом море я допускаю существование нескольких обособленных географически и экологически рас Cl. pallasi.

Э. Леа, исследуя норвежских сельдей, прищел к заключению, что молодь их 2-3 года проводит в прибрежных водах, а затем удаляется в открытое море, где живет тоже год или два. Только после такой "океанической" стадии начинается созревание половых продуктов, и сельди направляются к местам нереста. В наличии "океанической стадии у норвежских сельдей Э. Леа убедился из сопоставления данных по возрастному составу, с одной стороны, нерестующих косяков, а, с другой - неполовозрелых прибрежных сельдей. Промысел молодых сельдей в открытом море пока не производился, и вообще их там

почти не находили.

Изучая мурманских сельдей, добываемых в прибрежных водах ( в заливах), можно видеть, что возрастный состав их бывает различен: в иные годы преобладают двухлетки, в другие — трехлетки, а изредка — даже годовики. Сеголеток обычно не бывает в уловах, так как они слишком малы по сравнению с размерами ячей неводов, сетей и пр. Иногда попадаются неполовозрелые сельди и в возрасте 4 лет. Все это вполне согласуется с данными Э. Леа, который установил что в северной Норвегии сельди переходят к океанической стадии поэже. чем в более южных районах.

В наших водах сельди, по моим данным, переходят к жизни в открытом море не все одновременно, проводя в прибрежном пространстве то 3, то 4 года.

У берегов Мурмана неполовозредые сельди появляются в заливах обычно дважды в году: 67 в июне—августе и в ноябре—январе, котя изредка это происходит и в другие сроки. Чем обусловдено такое явление, мы пока незнаем, но интересно, что зрелые Cl. pallasi в Белом море дважды в году приходят на прибрежные мелководья большими косяками: ранней весной и затем осенью. Отсюда я делаю вывод, что в этом играют роль не только внешне-температурные условия, связанные с напором течения и с величиной приливной волны (это по моим наблюдениям несомченно); но и какие-то ритмически наступающие изменения в теле сельди, ведущие, между прочим, к образованию огромных косяков.

Мои исследования на паровом судне "Кумжа" летом 1933 г. показали, что в Баренцовом море вдали от берегов (от 20 до 100 и более миль) можно встретить в опр деленных районах густые косяки жирной неполовозрелой, иногда же отчасти начинающей подготовляться к нересту сельди. Среди них встречаются и 4-, и 5-, а иногда даже и 6летки. Более старых возрастных групп не встречалось. Следовательно, здесь протекает их "океаническая" стадия. Отсюда они спорадически приближаются к берегам и даже заходят в заливы, как это наблюдается иногда и в Норвегии, и у нас. Однако подходы крупных неполовозрелых жирных сельдей не имеют той правильности, какая наблюдается у мелких, т. е. в возрасте до 3 и иногда даже до 4 лет. На шестом, и реже на седьмом году половые железы начинают созревать, и сельди направляются к местам переста, повидимому к берегам Норвегии, так как пока их нерестилищ в Баренцовом море не найдено.

Я имел крупные пробы нерестящейся сельди (май—июнь) из восточной час и Баренцова моря

(Чешская губа), но это была Cl. pallasi.

Производя опыты лова сельди с п/с "Кумжа", мы применяли плавные, так наз. дрифтерные сети. Извест о, что лов этими орудиями производится в Немецком море по почам. Опыты лова трески ставными сетями показали, что применение их даег удачные результаты только ночью. В Баренцовом море летом, как известно, ночи нет, солнце кругаме сутки не заходит за горизонт. Можно ли в таких условиях рассчитывать на улов? Многие предсказывали нам неудачу. Однако многочисленные ловы "Кумжи", проведенные в разное время суток в различных районах открытого моря, дали прекрасные результаты при наличии сельди. В некоторых случаях сети, пробыв в воде часа 4, а иногда и меньше при ясном небе между 1 и 5 часами дня в июле месяце, т. е. при ночном солнечном освещении, давали прекрасные уловы до 100-20 ) кг на сетку размером 30 imes 15 м.

По мнению Грэхема, сельдь попадает в дрифтерную сеть исключительно под влиянием паники, так как в спокойном состоянии даже ночью она видит ячеи сети. Все мои наблюдения подтверждают вэгляд Грэхема. Наши уловы оказывались очень обильными, когда в районе, где держалась сельдь, имелись морские млекопитающие, пожирающие ее в огромных количествах (киты, касатки, дельфины и пр.). Мне довелось наблюдать охоту кита за сельдью, и я видел, в какой панике она бросалась от него в сторону, тысячами вылетая из воды. Сельдью питаются, помимо морских млекопитающих, хищные рыбы (треска, семга и др.). Сельдь, спасаясь от них, устремляется,

куда придется, и в таком состоянии иногда набивается в сетъ с одной ее стороны так густо, что буквально сидит в каждой из 2—3 ячей. В "порядке" из многих сетей всгречаются места, где сельдей вовсе нет, но зато две — три и больше сетей бывают сплошь унизаны серебристыми телами этих рыбок.

Я думаю, что в некоторых случаях заход сельди, особенно крупной жирной, в заливы объясняется именно преследованием ее различными хищниками. Я наблюдал, как иногда белухи, а иногда дельфины, образовав полукруг, гнали сельдь, стремившуюся рассыпаться в стороны или уйти, к берегу.

Попадание сельдей в сети при нересте, когда, как, например, в Белом море, они плывут косяками вдоль берега, объясняется, конечно, не паникой, а движением их густыми массами в силу

инстинктивного стремления.

При изучении сельдей Барендова моря невольно напрашивается вопрос, чем объясняется, что раньше считали их видом, спорадически посещающим заливы Мурмана и при том в небольщих количествах, а теперь они появляются вполне регулярно и в огромных количествах. Слишком ли редко было население, внимание которого направлялось на треску, или же произошли какие-либо изменения в самой биологии рыб? Из того факта, что в материалах Гейнке, полученных им из Белого моря в самом конце XIX в., были найдены 57 позвонковые сельди, можно заключить, что в распределении сельдей издавна было то же самое, что наблюдается сейчас, — следовательно, сельдь за малыми исключениями ускользала от внимания жителей. Зная рыбаков и их наблюдательность, с этим как-то трудно согласиться. Однако имеются факты, заставляютие отнестись осторожнее к выводам. Норвежские исследования с 1900 по 1910 г. не указывают на Лофутен, как район икрометания сельди, и на Варангер-фиорд, как место, где встречаются ее мальки, между тем в 1922—1932 гг. стало известно и то, и другое. Это может объясняться также иной организацией исследований и т. п. В пользу воэможных изменений в биологии сельди говорит то, что мы знаем много других перемен за два последних десятилетия в составе фауны Барендова и Белого морей. Я сам находил в Белом море (Кандалакшский зал.) отдельные эквемпляры скумбрии и молодь морского окуня (Sebastes norvegicus). Затем в Кольском заливе скумбрия даже ловилась раз или два в промысловых количествах, чего ранее никогда не было. Много фактов насчет изменения в составе фауны (появление ряда бореальных форм) Баренцова моря за какое-нибудь десятилетие сообщил Н. М. Книпович на основании материалов быв. Мурманской биологической станции. Нужно еще указать на разительную перемену в районе Медвежьего острова. В самом начале XX ст. там были сделаны попытки промыслового лова рыбы;. все они окончились неудачей, а сейчас это самый богатый район, привлекающий множество иностранных траулеров.

Будущие исследования, развиваясь вместе с идущим вперед гигантскими шагами промыслом, без сомнения скоро разрешат все проблемы, которые сейчас мы можем лишь слегка осветить

или только затропуть.

# ГОРНАЯ МЕЛИОРАТИВНАЯ ЭКСПЕДИТЦИЯ ВНИЛАМИ 1933 г. В СРЕДНЕЙ АЗИИ

Проф. Н. Н. КУЗНЕЦОВ-УГАМСКИЙ

В Средней Азии горная мехиорация имеет за собой более 50 дет. Первые работы были начаты в 1880 г. в горах Аман-кутан, в 45—50 км южнее Самарканда, на высоте 1300—1700 м над уровнем моря. Поперек склонов, строго по горизонгали провод ились водосборные канавы - террасы. Вынутая земля образовывала насыпной нал по наружному борту террасы. Для закрепления вала на нем высаживались саженцы различных деревьев: акации, гледичии, тала, боярки, грецкого орека, айланта и т. д. Эзкрепляя вады террас, деревья пользовались влагой, которая, стекая с межтеррасных пространств, задерживалась в самих террасах. Поперечный профиль террас (глубина, ширина, сечение) и вертикальный интервал по склону между двумя соседними террасами рассчитывааись в связи с основной задачей — задержать сток.

Общая цель работ в Аман-кутане: развести лес на открытых склонах гор и тем способствовать изменению климата в сторону большей влажности.

Практика на вто ответила отрицанием, но в те времена предполагали иное. Колониальные администраторы тогдашнего Туркестана, незадолго до того появившись в Средней Азии, не знали и не понимали к ая. В архивах сохранились документы, где оворится об отпуске осиновых жердей, вереска в числе прочих кустарников, березовых веников, хотя ни береза, ни осина, ни вереск в этих районах не растут. И в сухости климата Средней Азии, усвоив взгляды, воспитавшиеся на равнинах Восточной Европы, видели одно из основных препятствий для ее развития Повтому даже весьма фантастические идеи смягчения климата встречали внимание.

Хотя основная задача Аман-кутаном не решена, проделанные там работы дают основание для некоторых весьма важных выводов. При годовом количестве осадков в средвем 400 мм (сильны колебания из года в год) даже на северных склонах, даже на террасах деревья, как правило, испыгывают угнетение в росте, е : ли только нет близких к поверхности грунтовых вод или родников. Если считать, что сделанные на террасах посадки должны в дальнейшем дать древесину - они экономически невыгодны. Зато плодовые деревья, как грецкий орех или боярка, обеспечивают систематический в ечение десятилетий и достаточно высокий доход. На них то и следовало бы обратить внимание в первую очередь. С Аман-кутаном граничит валоженный дет 40 назад и сохранившийся до сих пор "Апрелевский сад", с вишней, черешней, яблонями, миндалем и т. д. При дополнительном орошении сад дает много более высокий урожай, нежели на неорощаемых склонах.

Этого обстоятельства не учли руководители мелиораций в Аман-кутане. Даже видовой состав

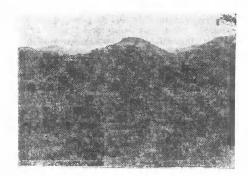
древесных пород случаен, не говоря уже о том, что размещены они без опредзленной системы. О сортовом ассортименте не было и речи. Не было предусмотрено и необходимое комплексирование взаимно-зависимых отраслей в горном сельском хозяйстве; например: садоводства с пчеловодством и культурой трав между деревьями.

При таком положении доходы Аман-кутана (площадь посадок около 650 га) ничтожны. Хотя видная статья в приходе— штрафы с местного населения за нарушение лесного колекса (сбор сучьев, хвороста, плодов, плетьба скота),— все же все доходы с трудом покрывают издержки только по охране Аман-кутана. Никакого эпщитного эначения Аман-кута пе имеет: рельеф сравнительно мягкий, осадков немного, смыв и эрозия ничтожны, сили в районе почти неизвестны.

сили в районе почти неизвестны.

В 1898 г. были начаты работы в Ак-таше, около 50 км на СВ от Ташкента, на южном склоне гор Каржан-тау, на высотах 1100—2000 м. Цель — парализование силевых потоков, ежегодно повреждавших головные сооружения оросительных каналов — Ханым и Искандер. Техника работ в основном та же, что в Аман-кутане, но емкость террас была взята больще, а вертикальный интервал между террасами был принят 3 сажени. Осадков в Акташе в среднем 870 мм в год, годами более 1300 мм. Въбор пород, как и в Аман-кутане, был довольно случаен. Здесь дубы, карагачи, ясень, мелковица наряду с грецким орехом и миндалем; местами яблоня, груша, алыча, боярка, тал, тополь и др.

Свою задачу Ак-таш выполнил. Сили не прекратились, но их живая сила была парализована и разрушения каналов отошли в прошлое. В последние годы в связи с переусгройством каналов, а ныне — сооружением Чирчикского комбината этот вопрос утратил свое былое значение, и Ак-таш



Фиг. 1. Ак-таш. Склон обработан террасами. Подбор древесных пород на террасах случайный, так как работы имели в виду только задержание стока.

<sup>1</sup> Всесою в ный Научно - Исследовательский Лесо-Агро-Мелиорационный Институт.



Фиг. 2. Ак-таш. Склон затеррасирован и засажен деревьями 20—25 лет назад. Граница мелиорированной территории. Правее — склон в первобытном состоянии, оголенный и бесплодный.

приобрел для нас иной интерес, как широко поставленный хозяйственный опыт, который поможет строить дальнейшую работу по освоению гор (фиг. 1 и 2).

Огносительное обилие осадков дает Ак-ташу преимущество перед Аман-кутаном. Есть целые рощи тополя и карагача. Грецкий орех в ложбинах, где более влажна почва, становится нормально развитым деревом. На дальнейшее время намечено расширение посадок плодовых деревьев. Имеется пасека. Однако ухода за плодовыми деревьями нет, сбор и переработка плодов несовершенны, не используется трава, имеющаяся на територии дачи (всего около 1800 га, в том числе более 6 00 га под лесом). Поэтому Ак-гаш дефицитен.

Уже издали видна резкая грань между территорией Ак-таша и прилегающими к нему землями местного населения, в основном используемыми под полевы (ниже) и выгоны (выше по склонам) (фиг. 2). Ак-таш богаче растительностью. Но сказались ли на климате и водзя акташские работы? Повидимому, есливтовлияние и есть, то оно крайне невелико. Можно говорить об изменении микроклимата под пологом деревьев, и это пожалуй все. Источники на территории Ак-таша существовали и раньше и также не пересыхали летом. Старые фотографии показывают, что было в Ак-таше прежде и что сгало сейчас.

Разница велика, но создалась она целиком за счет некоторой регулировки природных процессов и прек защения тищнических форм использования природы. В этом направлении следует строить и рабо у по освоению гор, отказавщись от несбыточной идеи рад (кального из» енения климата.

Ак-таш и Аман-куган показывают ведущие звенья в деле земледельческого освоения гор Средней Азии. Сады и пчела как опылитель и поставщик меда и воска; культура многолетних трав на склонах, угрожаемых смывом; севооборот с чередо занием однолетников (напр., злаки) с многолетники траввами (люцерна); ветрозащитные лесные и садово-лесные опушки по межам и границам полей; террасное вемледелие там, где это целесообразно по условиям места; шелковица и туговый шелкопряд; животноводство на культурной кормо зойбазе, сфакультативными выпасами летом и, наконец, технические приемы мелиорации там, где бессильна агротехника, — вот тот комплекс мероприятий, который, создавая в горах высокие

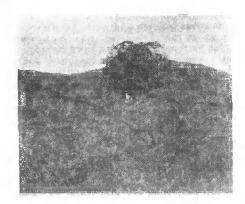
формы сельского хозяйства, парализует разрушительную природную стихию (фиг. 3).

Прежнее исторически сло кивщееся сельское хозяйстьо, наоборот, усиливало эту стихию: неправильными распашками склонов, неправильным выпасом скота, хищническим истреблением деревьев и кустарников на топливо и другие цели.

Анализируя мелиорации последних лет (Шахимардан, Миндон, Хазрет-башир, Кассан) вкспедиция пришла к выводу, что все они, ориентируясь на борьбу с силями, не решают и не могут разрешить задачи: 1) сили могут быть везде, где есть склоны и возможны ливни, 2) главная опасность для хозяйства не в силевых потоках, а в смыве мелковема со склонов и в эрозии ранее культурных земель.

История силевых потоков в Средней Азии за 60 с лишним лет весьма поучительна. Сили крайне нерегулярны: годами их нет вовсе, годами они многочисленны и раврушительны. Последний силевой год был 1931, когда по одному только Узбекистану было повреждено около 5000 га посевов, главным образом клопка. В 1921 г. 8 июля силь вызвал нашумевшую алмаатянскую катастрофу, когда погибло более 300 человек, а материальные убытки составили около 500 000 руб. волотом. Вместе с тем сили весьма закономерно распределены в году: в основном они бывают весной, реже зимой и летом, почти никогда осенью. Причина ясна: сили связаны с лизнями и быстрым таянием снегов в нижних частях гор. Сили родственны паводкам, но паводки характерны для более крупных рек, берущих начало высоко в горах, их гребень падает на самое жаркое время лета — период наибольшего таяния снегов и ледников; в отличие от силей паводки более длительны.

Сили вневапны и кратковреме вны. Отсюда специфические особенности причиняемо: о ими вреда. Весной 1911 г. на склоне гор Могол-тау (недалеко от Ходжента) прошел ливень. Обравовался силь. Вода, с большой быстротой скатываясь вния, застала врасплох ничего не ожыдавщее население. Погибло 54 человека и много скота. Другой случай произошел еще в конце прощлого столетия в горах недалеко от железно-



Фиг. 3. Северный склон Туркестанского хребта Куль-сай. Шелковица среди смытых щебенчатых склонов показывает, что здесь могли бы расти деревья. Такие места также ждут освоения.

дорожной станции Милютинской. Обычно сутие ложбины внезапно наполнились силевыми водами. Погибли люди, скот, разрушены и снесены постройки и т. д. Известен случай, когда в силевых водах угонула группа кочевников, возвращавшихся с джайляу вниз, к подножию гор. Расположились на ночлег в небольшой долинке. Рано утром прошел силь. Спаслись только двое: они рано проснулись и с соседней возвышенности наблюдали происходившее. В 1930 г. между ст. Урсатьевской и Ура-тюбе проходил автобус с пассажирами. Когда он пересяжал обычно сукое русло речки Сай, надетел силь. Автомобиль застрял. Пассажиры спаслись через воду и грязь. По одному из ущелий Туркестанского хребта в свое время возили каменный уголь из рудника Коккине-сай к железной дороге. Ущелье очень узкое и глубокое. Во время силей вода, смешанная с грязью, поднималась на несколько метров, грозя гибелью всем застигнутым в ущельи. Для предотвращения несчастий у входа в ущелье дежурил специальный сторож. При опасности появления силя доступ в ущелье прекращался. Летом 1931 г. силь, скатившись с Моголтау, попортил Дальверзинскую оросительную магистраль. За каких-нибудь 15 минут убыток 70 000 руб. — это только сто мость ремонта, убытки сельского хозяйства от перерыва в орошении не учтены.

Сили разрушительной мощности крайне редки. Ближайший разрушительный предшественник алмаатинского силя 1921 г. был лет за 70 ранее. В Миндоне, где в 1931 г. убытки от силя составили более 150 000 руб., за известный нам промежуток около 60 лет не было силей аналогичных размеров, но зато они проходили по соседству (Ханкыз). Разрушительные сили могут быть в местах крайне сухих, обычно лишенных проточной воды. Самая редкость и необычность силей в таких районах притупляет бдительность населения: трудно быть все время готовым к опасности, которую каждое поколение видит, быть может, один только раз. В 20-30 и более лет один раз — такова ориентировочная частота разрушительных силей.

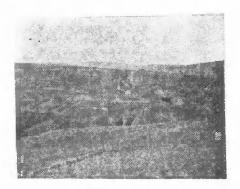
Не существует в горах районов опасных и безопасных вотношени и силей. Сили могут быть везде, где налицо уклоны и значительные разности высот. Единственная правильность — преимущественная примуроченность силей к открытым, оголенным склонам. Отсюда их большая частота на южных, солнечных склонах; отсюда же обострение силевых явлений там, где склоны оголены нерасчетливым хозяйничаньем. Растительность — этот прир дный регулятор поверхностного стока — подавляет силевую стаумо. Восстановление естественной и создание культурной — путь к ликвидации силевой опасности.

Насколько велика силевая опасность? Неожиданный эффект появления силей подобен фейерверку: он действует на воображение. Сравнительный учет потерь показывает, что сили далеко не так серьезны, как можно было предполагать. В среднем около 400 000 руб. убыгка в год; в редкие годы до 2—2 500 000 руб. Это по Узбекистану. В то же время хлопководство Уэб:кистана ежегодно теряег сотни миллионов рублей от снижения урожайности вследствие недо-таточного соблюдения агротехники. В самом деле: средняя урожайность хлопка по республике всего около 1 т сырца с 1 га; лучшие колхозы дали в 1933 г. по 3—3.5 т, а отдельные дехкане-опытники даже до 5—6 т.В 1917 г. животноводство Средней Азии понесло убытков свыше 48 000 000 золотых рублей от падежа скота вследствие бескормины.

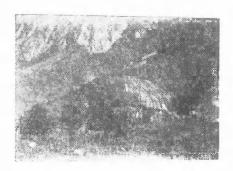
Сили как причина потерь — явление второстепенное. Горандо важнее — слабая агротехника, недостаточное овладение природой. К такому выводу приводит изучение силевой стихии в местах ее зарождения в горах. Если бы не хищническое истребление деревьев и кустарников, если бы не сгихийный, неурегулированный выпас скота и не неправильная расц шка склонов, сили никогда бы не достигли своей действительной силы. Нужно изменить направление хозяйства в горах — и вопрос в основном будет решен. Это необходимо еще и потому, что существующее хозяйство усиливает денудацию, смыв мелкозема со склонов, эрозию. Сельское хозяйстью из года в год суживает свою территориальную базу: площадь удоб. ных земель сокращается.

Геоморфология, изучая формы земной поверхности и выясняя способы их образования, обращает ма о внимания на современные изменения их. Ничтожные миллиметры ежегодной денудации стушевываются перед грандиозными взмахами земной коры, подымающейся (Таджикистан) выше 7000 м над уровнем моря. Попробуем, однако, посчитать, какую массу земли, мелкозема эти миллиметры составляют. Один только Вахш (правая слагающая Аму-дарьи) проносит в год взвешенных частиц около 150 000 000 куб. м. Это соответствует пропускной способности 8—10-колейной железной дороги. Население низовьев Аму-дарыи стонет от этого мелкозема: он васоряет оросительные каналы и зан сит поля, усили зая капиллярные процессы и вместе с тем засоление почвы. 6-7 млн. рабочих дней обязательной трудовой повинисти каждый год отдает 500-тысячное население Хорезма, чтобы только обеспечить урожайность своих полей на ближайший год.

А в верьховьях Вахша, откуда происходит этот мел козем? Там жесто-кое малоземелье, при большой территории и ред-ком населении. Скалы и камни, глубокие пропасти,



Фиг. 4. Аман-кутан. Распахиваемые и размываемые склоны. Кое-где уцелели отдельные деревья. Здесь — место для садов и плантаций шелковицы.



Фиг. 5. Южная Фергана. Верховья Анхор-сая. Размытые поля среди заросших кустарниками склонов. На заднем плане, у подножия склонов. На размытые поля. Земельные фонды этой долины близки к исчерпанию — выше итти некуда.

ущелья, торчащие пики гор. Острый недостаток мелкозема. Своего клеба не кватает даже в Каратегине, а он представляется житницей для соседнего Дарваза. Собрав урожай, мужское население осенью уходит вниз в долины, в Фергану, Сталинабид, Ташкент.

Нужны радикальные мероприятия, чтобы сократить стихийный унос мелкозема. Путь — изме-

нение агротехники (фиг. 4).

Не нужно думагь, что только Вахш повинен в уносе мелкозема с гор на низменности. Это общее явление. Средняя Азия — это горные хребты и примыкающие к ним равнины, сложенные рыжлыми наносами, принесенными с гор. Во мвогих местах (периферия Ферганской долины) можно наблюдать, что неполивные посевы (богара) переносятся выше по склонам по мере того, как забрасываются, утративсвое плодородие, нижележащие участки. Богара "идет вверх" по склонам (фиг. 5). Причина: смыв мелкозема, повевая эрозия и выщелачивание почвы. Уже первые стадии полевой эрозии, так называемые бороздчатые размывы, делают землю непригодной для дальнейшей обработки. Для Ферганы отмечались



Фиг. 6. Аман-кутан у перевала Тахта-карача. Слева — террасированный склон, ниже деревья (снято в конпе октября). Автомобильная до ога (тракт Самарканд— Термев) — одна из предпосылок освоения.

наряду с долинными "делювиальные" сили. Тонким плащем скагывается ливневая вода по склонам, смывая с них мелкозем, а внизу занося им посевы, сады и селения.

В связи с этим понятны и те "пахотные суррогаты", которыми пользуется местное население для посевов. Окатанные камни ве личной почти с кулак могут иногда служить основой подобной "почвы", тщательно вспахиваемой и удобряемой назозом. Еще С. С. Неуструев, путеш ствуя в 1914 г. по Зеравшану, отмечал, что ему не удалось взять почвенного образца, так кок каждый клочок мелкоземистой почвы был под культурой. Впрочем, грубый механический состав — я эление обычное для горных почв. Он не является абсолютным препятствием для культуры, но требует особых методов обработки. Деревья и кустарники в этих условиях предпочтительнее трав.

Полевая врозия у нас в СССР еще не пользуется достаточным вниманием. Зато в США, где противоречие между рыночным спросом и природными особенностями земельных угодий повели к мощному развитию "почвенной врозии", это явление в течение ряда лет изучается сетью специальных станций. Полученные итоги покавывают, что нередко урожай покупается ценой превращения земель в пустыри. Сегодняшнее благополучие фермера сулит потери для нации в целом,

для будущих поколений.

Страны Средиземья (Италия, Греция и т. д.) в своем историческом развитии прошли стадию усиленной денудации. Их сельское ковяйство в своем современном состоянии имеет много технических деталей (террасировка склонов, подбор ассортимента и т. п.), которые должны быть усвоены и использованы при освоении гор в Средней Азии.

Крым, его южный берег, втот уголок Средиземья на территории СССР, также содержит в технике земледелия много поучительного для гор Средней Азии. Впрочем, сам южный берег освоен далеко несовершенно; радикальные изменения в этом отношении неизбежны (фиг. 6).

Из того, что большие массы мелкозема уносятся с гор на низменности, нельзя делать вывода, что в горах вообще нет или мало "нормально" развитых почв. При пересеченности рельефа широко развит "местный" перенос мелкозема со склонов в низины. При наличии достаточной влажности, а, следовательно, и ворошем развитии растительности даже на склонах значительной крутизны продукты выветривания, накопляясь, могут создать достаточно мощный субстрат для образования полноразвитых почв. Таким образом в долинах и ложбинах, на слабо покатых склонах и склонах большой крутизны при богатой растительности ("теневые" склоны, покатостью обращенные к северным румбам) можно найти почвы, не страдающие от смыва-

Пересеченность рельефа и различия высот над уровнем моря создают предпосылку для большого разнообразия почвенных типов: от пустыных сероземов через степные каштановые и черноземовидные почвы к луговым и болотным. Исследования последних лет показали местами наличие почв, близких к буроземам Крыма.

 Несмотря на смыв, эрозию, выщелачивание, горы все еще достаточно богаты земельными фондами. Их использование нужно вести так, чтобы не только приостановить стихийные разрушения, но и по возможности развивать природные богатства.

Путь к этому — земледельческое освоение гор. В начале работ Горной мелиоративной экспедиции перед ней стояла сравнительно узкая задача: проанг-лизировать работы по горной мелиорации и дать технические указания на дальнейшее. В процессе работы оказалось, что вопрос надо ставить шире. Мелиорации, которым прежде придавалось самостоятельное значение, предстали как одно из частных звеньев в системе освоения гор. Родился ряд новых вопросов, которые не могли получить исчерпывающего разрешения. Необходимо развернуть широкую исследовательскую работу. Изучая горы, надо

искать ответа на вопрос, как следует воздействовать на природу той или иной территории, чтобы получить решение практических вопросов, стоящих перед сельским козяйством: высокие и устойчивые урожаи, развитие технических культур, сухие субтропики, животноводство и т. д.

Проблема освоения гор шире техники земледелия. Она. включает в себя вопросы внергетики, промышленности, транспорта, куроргного дела, расселения и ряд других. Расшифровать эги вопросы, перекинуть мост от экономическ к проблем к темам, сформулированным на языке географии, геологии, биологии и других наук о природе — дело настоящего дня. Горная мелиоративная экспедиция подошла к вопросу от изучения водной стихии, но в нем есть и другие грани, до сих пор не раскрытые.

нялась тяжелым водородом (950/<sub>0</sub>) и соединялась через усилитель с осциллографом. При освещении водорода γ-лучами ThC<sup>II</sup> на осциллографе наблю-

дались отбросы, вызываемые появлением в ка-

мере ионизирующих частиц. Число отбросов было

очень мало, если вместо ТьС применялся радий.

По величине отбросов осциалографа было устано-

влено, что возникающие в камере ионизирующие

частицы являются протонами. Можно предпола-

гать, что они возникают при расщеплении ядра

тяжелого водорода у-квантом. Предполагаемый

# НОВОСТИ НАУКИ

### ФИЗИКА

Разрушение ядра тяжелого водорода у-квантом. Как известно, атом при поглощении кванта света определенной частоты переходит в возбужденное состояние — электрон с основного уровня поднимается на более высокий. Если поглощенный квант обладает достаточно большой энергией, он может удалить электрон за пределы атома. В этом случае говорят об ионизации атома.

Атомное ядро, подобно самому атому, является сложной системой, построенной из а-частиц, протонов и нейгронов, и поэгому может быть возбуждено, если сообщить достагочную энергию отдельным его частям. При очень большой дополнительной энергии от ядра даже может быть оторвана одна из его составных частей (процесс, аналогичный ионизации атома). В этом случае имеет место разрушение ядра (очения, что в условиях эксперимента наличие разрушения атомного ядра установить гораздо легче, чем наличие его возбуждения).

В настоящее время еще мало известно о тех огромных силах, которые удерживают составные части в ядре. Недостаточно также известно и об энергии связи этих частиц.

Однако, имеющиеся данные позволяют заключить, что энергия связи частиц в некоторых ядрах — порядка нескольких миллионов элекгронов-вольт. Поэтому наибэлее удобным способом сообщения ядрам дополнительной энергии является облучение их γ-квантами, энергии которых того же порядка.

Чадвик и Гольдгабер 1 исследовали влияние у-излучения радиоактивных источников на наименее устойчивые ядра — ядра тяжелого водорода (2D). В их опытах ионизационная камера наполэнергия  $E = \frac{1}{2} (h\nu - W)$ , где  $h\nu$ — энергия  $\gamma$ -кванта, а W— энергия связи протона и нейгрона. Но энергию E для протона можно определить из экспер...ментальных данных. Для случая

нейтрона, которую они приобретают при расщепле-

нии ядра <sup>2</sup> D, приблизительно одинаковы. Эта

$$h\nu = 2.62 \times 10^6 eV$$
,  $E = 0.25 \cdot 10^6 eV$ .

До сих пор энергия Е определена не очень точно. Подставляя эги данные в предыдущее выражение, получаем для энергии связи ядра тяжелого водорода

 $W = 2.1 \cdot 10^6 e V$ .

Эта цифра показывает, какая огромная энергия требуется для разрушения даже наименее устойчивого ядра.

процесс следующий:  ${}_{1}^{2}D + h\nu = {}_{1}^{1}H + {}_{0}^{1}n.$  Этим процессом можно воспользоваться для определения энергии связи протона и нейтрона в ядре тяжелого водорода и для определения массы нейтрона. Так как импульс  $\gamma$ -кванта мал и массы протона и нейтрона приблиз тельно одинаковы, законы сохранения энергии и импульса дают то, что кинетическая энергия протона и

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Nature, 134, 237, 1934.

Из уравнения  ${}^2_1 D + h \nu = {}^1_1 H + {}^1_0 n$ , зная массу  ${}^2_1 D$  и  ${}^1_1 H$  и учитывая найденную энергию связи, можно определить массу нейгрона. Для нее получается значение 1.0080. Это число близко к ранее найденным значениям. Этим подкрепляется наличие разрушения ядра  ${}^2_1 D$  ;-квантом.

Л. Грошев

### *ГЕОЛОГИЯ* **Г**еохимия

Новое в геохимии нефти. Недавно вемецкий химик А. Трайбс (А. Treibs), ученик профессора Г. Фишера, в Мюнкене, сделал весьма важное наблюдение, что экстракты битуминозного сланца, полученные обработкой органическими жидкостями, показывают спектр поглощения пиррольных красителей в виде их комплексных солей металлов. Эти же спектры показали растворы асфальтов и нефтей.

Открытие А. Трайбса для органической теории происхождения нефтей и битумов имсет не мсньшее значение, чем открытие оптической деятельности нефтей (Био). Пиррольные красители, о которых идет речь, являются производными хлорофилла или тематина, т. е. являются производными красящего вещества зеленых растений или крови животных. Открытие Трайбса дает поэтому непосредственное указание на участие растительного и животного мира в образовании нефтей и битумов.

Строение производного гематина его хлористой соли — гемина доказано В. Фищером синтезом. Строения более сложных, но сходных с гемином молекул хлорофиллов  $(a\ u\ b)$  расшифрованы блестящими работами Г. Фищера и сотрудников настолько полно, что уже целый ряд производных хлорофиллов  $a\ u\ b$  могут быть получены синтетически. Все эти красители содержат четыре пиррольных ядря, соединенных между собою метинсвыми мостиками (> CH) и являются производными соедин ния, называемого "порфином"  $^4$  (см. формулу I).

Замещение порфина — порфирины — легко дают соединения с металлами. Так, например, гемин (см. формулу II) является порфирином, содержащим Fe; хлорофиллы a и b содержат Mg (см. формулу III для хлорофилла a).

Из 100 частей битума, выделенного экстракцией из тирольского сланца (верхний альпийский триас), А. Трайбс, после соответствующей обработки битума (см. ниже), получил 56 мг кристалических производных хлорофилла: дезоксс-филлэритрин и (формула IV) дезоксо-филл-эритро-этиопорфирин (форм. IV b).

Эги порфирины в битуме находятся в виде комплекса с неизвестным еще металлом, или

<sup>1</sup> Liebigs Ann. **509**, 103 (1934).

<sup>2</sup> H. Fischer, K. Zeile. Liebigs Ann. 468, 98 (1928). <sup>3</sup> Литературу см. в обзоре "Blutfarbstoff u. Chlorophyll". Z. Angew. Chem. 47, 294 (1934).

4 См. Чичибабин. "Основные начала органической химии", 4 изд., стр. 691.

<sup>5</sup> Liebigs Ann. **508**, 224 (1934).

<sup>6</sup> Как сейчас выяснилось, — главным образом в виде соединения с ванадием (примеч. при корректуре).

с сернистыми соединениями. Эти комплексы (или соли) разлагаются обработкой бромистым водородом в уксусной кислоте при 50°. Уже после такой обработки порфирины могут быть получены в кристеллическом виде.

COOH

соон

Выделение кристаллических производных клорофилла из битума горючего сланца представляет большой интерес, потому что органическая масса горючех сланцев, возможно, близко стоит к той смеси органических веществ, которую Г. Л. Стадников называет "первичной нефтъю." При образовании последней доминирующую ролькак видно, играли растения. 2

 $^1$  См. Г. Л. Стадников, "Происхождение углей и нефти", гл. VIII, стр. 211 и след., а также Журнал хімии твердого топлілея,  $\mathbf{V}$ , 7-16 (1934).

<sup>2</sup> Срав. статью Н. А. Орлова "Некоторые новые взгляды на происхождение нефти". Природа, №12. стр. 14—39.

$$H_3C$$

$$CH_2$$

$$H_2C$$

$$CH_2$$

$$H_3C$$

$$CH_2$$

$$H_3C$$

$$CH_2$$

$$H_3C$$

$$CH_2$$

$$H_3C$$

$$CH_3$$

 $\begin{array}{l} \text{IV a) x = -COOH} \\ \text{IV b) x = -H} \end{array}$ 

Во второй своей работе <sup>1</sup> А. Трайос исследовал ряд новых битуминозных сланцев. Чрезвычайно важно, что в битуме весьма древнего материала — эстанского горючего сланца (нижний силур) доказано было присутствие серии порифиринов (они были идентифицированы, ввиду и незначительных количеств, только спектроскопи-

ческим путем). Среди этих порфиринов наряду с дезоксо-филло-эритрином (см. выше) доказан и мезопорфирин — производное гемагина.

При исследовании восьми образцов асфальтов различных месторождений (Сирия, Тринидад, Мертвое море и др.) во всех случаях было до-

казано наличие порфиринов.

Далее А. Трайбс исследовал 29 образцов нефгей различных месторождений. Во всех неф.ях, за исключением пяти светлых образцов нефтей (Зап. Верджинии и Пенсильвании), получены были порфир новые спектры. Среди исследованных образцов было девя в кавказских нефтей. Шесть из них (Баку, Балаханы, Сураханы и др.) содержали больше мезо-эгио-порфирина, чем дезоксо-филл-эритро-этио-порфирина, т. е. гематин-содержащие магеринские вещества; животные сыграли при образовании этих нефтей не меньшую (если не большую) роль, чем хлорофилл-содержащие зеленые растения. Среди описанных нефтей, показавших порфириновый спектр, находится и древняя нефть силура (Bryant, Saw, Umstead, Indiana N. America). Содержание порфиринов в пефтях оказалось невысоким, в среднем от 10-100 7 на 100 г, но имеются и исключительно богатые порфирином нефти; так, из 200 г нефти Тринидада (Южн. Амсрика) А. Трайбсу удалось получить 50 мг кристаллического дезоксо-филл-эритрина.

Выводы, к которым приходит А. Трайбс, можно было бы резюмировать следующим

образом:

1. Гипотезы образования нефти, допускающие дестилляцию орган. ческих веществ (Энглер), следует считать неверными (для большинства нефтей), так как порфирины разрушаются, в особенности под давлением, при температуре выше 250—300°.

2. Только светлые проэрачные нефти не содержат порф ринов. Эги нефти подвергались фильтрованию при миграции через пористые, адсорбирующие слои. Наивысшее содержание порфиринов наблюдается в вязких, темных нефтях.

3. Показано, что уже в силуре жили растения, содержавшие хлорофилл или сходные с ним пиг-

менты.

4. При образовании нефти принимали участие как животные, так и растительные организмы, причем преобледает участие растительных организмов. Отсюда можно допустить, что не только жиры давали нефтеподные продукты, но и составные части растений, напр. целлюлоза (см. теорию Е. Берля об образовании нефти).<sup>2</sup>

 В связи с тем, что в асфальтах доказаны порфирины, — асфальт не может быть продуктом выветривания нефтей, так как порфирины легко

окисляются и при этом разрущаются.3

<sup>2</sup> Liebigs Ann. **504**, 38, (1933).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Liebigs Ann. 510, 42-62 (1934).

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup> Н. А. Орлов в экстрактах юрских сланцев Чувашской республики еще раньше обнаружил крайне схожий с хлорофиллом пигмент. Природа, № 1, 1933, стр. 66. *Прим. ред*.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup> Чло асфальт не является продуктом выветривания нефлей, корошо согласуется со ваглядами Г. А. Стадникова о процессе образования нефтей и битумов. См. Журн. Хим. тв. топл., III, 611—629 (1932).

6. Трайбс допускает случаи миграции нефтей, при которой происходит фильтрация и адсорбция; адсорбированным остатком может в таком случае быть асфальт. Поэтому асфальты с незначительным содержанием минеральных веществ следует считаль вгорячного залегания, в то время как битумы битуминозных сланцев представляют собою остагки нефти в первичном залегании.

7. Нахождение мезо-порфирина говор т за восстановительный характер процесса образования нефіи, так как при образовании мезопорфирина отщепляется железо и гидрируются

винильные группы гемина.

8. В связи с тем, что среди порфиринов найдены эгио-порфирины (т. е. продукты декарбоксилирования порфиринов), следует предполагать, что образование нефтей и битумов происходило при повышенной температуре, но все же она не могла быть выще 250—300°, ибо выше эгой температуры происходит не только декарбоксилирование, но и разрущение порфиринов.

К этим, чрезвычайно важным длягеохим и и нефтей и битумов, выводам приводит х и м ическое исследование Трайбса. Многие изэтих выводов являются подтверждением работ и теорий ваших ученых (Г. Л. Стадникова, Н. А. Орлова).

Можно не сомневалься в том, что изолирование новых порфиринов из нефтей и битумов дастеще ряд интересных данных для теории происхождения нефлей, а также ценную характеристику (химическую и геохимическую) огдельных месторождений. Поэтому работы А. Трайбса заслуживают не только внимания с нашей стороны, но важно будет и у нас в СССР поставить работы по изолированию и изучению порфиринов из нефтей и битумов. Составителем данного реферата уже начата работа в этом направлении и доказано наличие порфиринов в Стерлитамакской, Сызранской нефтях и в ряде Приволжских битумов, о чем подробнее сообщено будет в дальяейшем.

И. Я. Постовский.

### Минералогия

При первом же ознакомлении Фиктелит. с литературой по вопросу о классификации минералов группы органических веществ бросается в глаза чрезвычайная бедность указаниями, относящимися к территории нашего Союза, Если приня: ь во внимание общую скудость дитературных данных по эгому вопросу, то едва ли можно сомневаться в том, что обстоятельство эго имеет причиной своей исключительно печальное состояние, в котором находится в настоящее время классификация минералов группы органических веществ. При всем богатстве форм органического вещества в биосфере, богатстве, почти не внающем границ, число известных ископаемых органических минералов, относящихся к веществам химически индивидуальным, очень невелико.

Минералогия органических веществ разработана чрезвычайно слабо и является обычно в курсах оп сательной минералогии (напр. Дана) приложением, в котором сгруппированы почти без всякого порядка вещества самого разно-76 образного характера и происхождения. Для мно-

гих ископаемых органических веществ весьма спорным является даже вопрос относительно принадлежности их к минералам, в свете тех ограничительных условий, колорые вытекают из самого определения понязия минерал.

В сущности, при строгом сохранении этих условий лишь очень небольщое число ископаем**ых** органических вещесть может быть отнесено к собственно минералам. Это обычно кристаллические вещества, представляющие собой определенный химический индивид с совершенно определенной химической и физической характеристикой.

И лишь с известной оговоркой к минералам могуг быть отнесены наряду с ними также янтари, вещества группы битумов (нефти, асфальтиты,

антроктоликы и др.) и т. п.

Насколько богат и разнообразен список веществ последнего типа, настолько беден количественно список минералов кристаллических. В него входят:

1) соли органических кислот, меллит, уэвеллит и др

2) вещества не вполне ясной природы, как грэбеит, гёлит, кертизит и др., и, наконец,

3) вещества, генетически связанные со смолами и бэльзамами ископаемых, обычно хвойных, деревьев.<sup>1</sup>

Последняя группа, пожалуй является наиболее общирной, содержа довольно значительное количество веществ кристаллических, хотя не всегда точно химически исследованных. Именно к этой последней группе относится и фихтелит.

Фихтелит, будучи построенным из того же ретенового ядра, как и сама абъэтиновая кислота, представляет собой углеводород, химически связанный с абиэтиновой кислотой.

По внешнему виду представляет собой крупные беспветные игольчатые кристаллы, достигающие больщих размеров (в природных условиях); не имеет ни запаха, ни вкуса. Состав С<sub>18</sub>Н<sub>32</sub>. Т. пл. 46–-4/°.

В минералогии известно всего три углеводорода ретеновой группы — шеерерит (собств. ретен), фиктелит (пергидроретен) и гартит.

$$C_{3}$$
 НООС  $CH_{3}$   $CH_{3}$   $CH_{3}$   $CH_{3}$   $CH_{3}$   $CH_{3}$   $CH_{4}$   $CH_{5}$   $CH_{7}$   $CH_{7}$   $CH_{8}$   $CH_{7}$   $CH_{8}$   $CH_{7}$   $CH_{8}$   $CH_{8$ 

Как видно из приводимых формул, шеерерит и фихтелит являются продуктами двух взаимно противоположных химических процессов изменения ядра абиэгиновой кислоты:

збиетиновая к-та

окисление (дегидрогенизация) для шеерерита и восстановление для фихтелита.

1 Из всех этих минералов для нашего Союза до сих пор был указан лишь меллит.

Все эти минералы, генетически тесно связанные со смолами, однако резко огличаются от исконземых смол по своему внешнему виду, по характеру нахождения, а также, повидимому, и по условиям своего образования.

Если собственно смолы — янтари образовались из поверхностных натеков, возникших еще при жизни самого растения, то кристаллические вещества типа фихтелига родились в результате каких-го вторичных процессов уже после смерти

этого растения.

И если в первом случае материнскими веществами служили уже гоговые, образовавшиеся смолы, то во втором, повидимему, исходным материалом были бальзамы. Бальзамы не представляли первоначально скоплений и были рассеяны в массе всего растения. И скопления образовались уже позднее благодаря некоторой подвижности, сообщенной материнскому веществу процессами его превращения.

В литературе известно лишь очень небольшое число указаний относительно нахождения эгих минералов в природе. Фихлелит описан для торфяных залежей Сев. Баварии (Редвиц), Богемии, в двух местах для Англии (Чешайр и Россшайр).

Указан в Алабаме.

Легом этого года при посещении торфоразработок близ Гомеля я обратил внимание на сосновые пни, встречающиеся там в больщих количествах. При первом же осмогре было замечено присутствие мелких белых кристаллов в трещинах древесины, под корой, а также вдоль годичных слоев.

Уже по внешнему виду вещества его можно было безошибочно отнести к фиктелиту. Произведенное позднее аналитическое исследование

впочне подгвердило это предположение.

С делью проверки распространенности этого явления я посегил также шуваловские торфоразработки (Южный карьер) и там обнаружил подобную же картину. Правда, в этом случае фиктелит был встречен в значительно более скудных количествах. Прекрасно образованные кристаллы фиктелита в весьма больших количествах обнаружены в пнях из торфяников у ст. Кирпичный завод (близ Ленинграда).

В моем распоряжении не было возможности посетиль еще некоторые горфяники нашего Союза, повидимому, фихтелит представляет собой совершенно обы ное явление в сосновых

пнях из торфяных болот.

Сама природа этого минерала делает вполне естественным такое предположение. И отсутствие в литературе широких сведений об его находках может быть объя нено лишь полным отсутствием интереса к изучению всей эгой безусловно чрезвычайно интересной группы минералов, интересной не только с точки зрения минералогической, но и с точки зрения общей геохимии каустобиолитов.

Вполне естественным является предположени $\epsilon$ , что не только широкая распространенность этих минералов быля небрежно просмотрена, но и, быть может, широкое их разнообразие.

Весьма возможно, что торфяники и дигнитовые залежи при внимательном изучении могли бы дать большие количества новых минералов этого типа, представляющих чрезвычайную ценность с точки эрения химии превращения вещества ископаемых смол.

В. А. Успенский.

### Кристаллография.

О структуре стекла. За время своего 20летнего существования рентгеновский структурный анализ весьма успешно одолел определение структур солей и минералов. Хотя за последние годы стали сильно множиться работы и по изучению рентгеновыми лучами металлов и их сплавов, все же природа сил связей для этих структур еще до настоящего времени не вполне ясна.

Еще менее изу енным оказывается стекло, для которого даже не решен вопрос, обладает лв оно вообще кристаллической структурой, или же его следует рассматривать как аморфное телопереохлажденную жидкость в представлении

физико-химиков.

Таким образом технически наиболее важные материалы, как металл и стекло, оказались для научного исследования наиболее грудными объектами.

Последняя наиболее полная экспериментальная работа о строении стекла (1) как будто бы окончательно укрепила позицию кристаллической структуры стекла. Однако, в конце 1932 г. появилась замечательная работа Цахариазена (2) и в 1933 г. аналогичный труд Варрена (3), и эти две работы бесспорно вызели проблему о структуре стекла на правильный путь.

Появление этих работ стало возможным только после того, как успешное разрешение структуры для целого ряда силикатов (4), выявинщее фундаментальное значение в них тетраэдрической кремнево-кислородной связи, подготовило почву для зарождения такой концепции об атомном строении стекла, далеко идущие дедукцив которой вполне подтверждаются фактами. Это согласие между теорией и экспериментом и служит залогом правильности основной предпосыдки.

Как известно, механические свойства стекла остаются сраннимыми с такими же свойствами кристаллов в большом интерзале температур. Поэтому основным допущением в рассмотрении Цахариазена является наличие сил связей между атомами в стекле того же порядка, что и в кристаллических телах. Атомы в стекле образуют трехмерные решетки, которые, однако, в отличие от кристаллических, не являю ся периодическими и не обладают элементами симметрии. Можно поэтому сказать, что стекло характеризуется наличием бесконечно большой элементарной ячейки, содержащей бесконечное число атомов. Изотропный характер стекла является тогда прямым следствием отсутствия симметрии в решетке стекла. И так как все атомы в стекле структурно различны, то, следовательно, энергия, потребная для отрыва атома, будет для каждого индивидуального атома своя. В силу этого, при повышении температуры будет происходить последовательное разрушение решетки и также будет происходить переход в жидкое состояние. 77

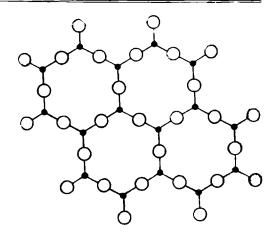
<sup>1</sup> Автор просит лиц, имеющих возможность посетить торфяники других частей Союза, в случае находок подобного рода, сообщать в редакцию "Природы" для его сведения.

Наоборот, в кристаллическом теле атомы структурн эквивалентны, и для них энергии отрыва будут равны. Поэтому разрушение кристалличес их решеток происходит разрывно. Как известно, химический состав стекла не может быть выражен простой формулой, т. е. стекло не является химическим срединением в обычном смысле. И это отличие стекла от кристаллов является прямым следствием отсутствия повторяемости в решетке стекла.

Далез Цахариазен останавливается более подробно на рассмотрении оксидных стекол. В настоящее время нет теории, которая объясняла бы способность некоторых окислов образовывать стекло. Гольдшмидт полытался связать эту способность с отношением радиусов атомов RA: RO для окислов  $\mathbf{A}_{\mathrm{m}} \,\, \mathbf{O}_{\mathrm{n}}.$  Он приходит к выводу, что для окислов, образующих стекло, это отношение лежит в пределе 0.2—0.4. Это отношение отвечает вообще тетраэдрическому расположению атомов кислорода вокруг атома А, и Гольдшмидт поэтому полагает, что тетраэдрическое расположение атомов кислорода необходимо для образования стекла. Но это лишь необходимое, но не достаточное условие, поскольку рассуждение от обратного невозможно. Действительно, отношение радиусов атомов для ВеО весьма близко 0.3, а между тем ВеО не может быть получен в виде стекла. В самом общем виде способность окисла образовывать стекло может быть выражена следующим образом: вещество способно образовывать трехмерную атомную решетку, лишенную периодичности, потенциальная энергия которой сравнима с такой для аналогичной кристаллической решетки.

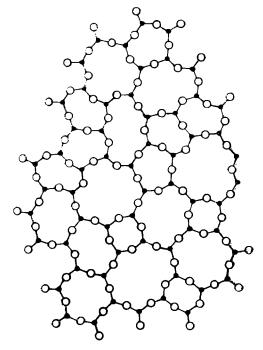
Так как энергия атомной решетки прежде всего определяется конфигурацией атомов кислорода вокруг атома А и лишь на вгором месте жарактером сочленений таких полиздров, 1 то приходится полагать, на основании вышесказанного, что стекло образовано сочленением тетраздров. Если бы атом кремния в стекле был окружен не четырьмя, а тремя, пятью или любым другим числом кислородных атомов, то потенциальная энергия плаучалась бы значительно большей. Кр∍ме того, такона именно группировка атемов кислорода вокруг кремния в a и eta кварце, кристобалите и тридимите.

Кислородные тетраэдры соединены своими углами таким образом, что каждый кислородный атом связывает два кремнезых атома. Но в отличие от кристаллических образований, для которых взаимная ориентировка двух соприкасающихся тетраэдров остается постоянной во всех частях кристалла, в стекле расположение тетраздров при их угловом сочленении может варьировать в широких пределах. Для лу шего понимания той разницы в структуре, которая должна существовать между кристаллом и сте-



Фиг. 1. Кристаллическая решетка состава А2О.

клом, Цахариазен приводит две фиг. 1 и 2, из которых первая представляет двумерную кристаллическую решетку состава  $A_2O_3$ , а вторая атомную плоскую сетку для стекла того же состава. Как видно из фиг. 2, эта переменность в расположении тетраэдров друг относительно друга находит свое выражение в вариации направлений сил связей, действующих между атомом кислорода и двумя атомами кремния. Простое геометрическое рассмотрение приводит Цахариазена к установлению следующих условий для образования стекла: 1. Один кислородный



Фиг. 2. Структура стекла-

 $<sup>^{1}</sup>$  TiO $_{2}$ , напр., кристаллизуется в треж модификациях, в виде рутила, анатаза и брукита, потенциальные энергии решеток которых очень близки. Во всех них Ті окружен кислородными атомами по вершинам октардра, и разнятся эти 78 решетки друг от друга лишь в способе скрепления отдельных кислородных октаздров.

атом соязывает не более двух атомов кремния. 2. Число кислородных агомов, окружающих атом А, должно быть мало. 3. Кислородные полиздры смыкаются по углам, а не по ребрам. , Окислы A<sub>2</sub>O или AO не удовлетворяют этим условиям. Условия 1 и 3 выполняются для окислов:  $A_2O_3$  при треугольном расположении атомов O вокруг атома A;  $AO_2$  и  $A_2O_5$  при тетраздрическом расположении атомов О; АО3,  $\mathbf{A}_{2}\mathbf{O}_{7}$  при октаэдрическом расположении атомов О; АО4 при кубическом расположении этомов О. Поскольку окислы АО3, А2О7 и АО4 не получены в виде стекла, приходится полагать, что для них условие 2 не выполияется. Из данных структурного анализа кристаллов известно, что следующие трехвалентные кагионы окружены кислородными треугольниками — В+3, As+3 и Sb+3. Отсутствуют данные относительно P+3; но, повидимому, и для него координационное число должно быть три. Следует отметить, что, в то время как В+3 лежит в плоскости кислородного треугольника,  $As^{+3}$ ,  $Sb^{+3}$  и, вероятно,  $P^{+3}$  из него выступают. Последние катионы в общем окружены шестью атомами кислорода, которые слагаются из двух групп по три, неравно отстоящие от катионов. В ряде Sb, As, Р приближение к координационному числу три идет слева направо, и в этом же порядке должны возрастать стекло бразующие свойства. Наиболее они развиты в  $B_2O_3$ .  $S_1^{7+4}$  и  $G_2^{7+4}$ , окруженные кислородными тетраэдрами, тоже должны получаться в форме стекла. Точно так же P+5 и As+5 всегда окружены кислородными тетраэдрами, вероятно, и V+5. Быть может и Sb+5 и Та+5 могут обладать относительно О координационным числом четыре. Суммируя, можно сказать, что следующие окисам могут получиться в форме

На самом делс удалось получить перлы для подчеркнутых окислов. Имеются указания, что

 $\begin{array}{lll} \text{стекла: } \underline{B_2O_3}, & \underline{SiO_2}, & \underline{GeO_2}, & \underline{P_2O_5}, & \underline{As_2O_5}, \\ P_2O_3, & \underline{As_2O_3}, & \underline{Sb_2O_3}, & \underline{V_2O_5}, & \underline{Sb_2O_5}, & \underline{Sb_2O_5}, \end{array}$ 

их дают и  $V_2O_5$  и  $Sb_2O_3$ .

Указанным путем Цахариазен исследовал и рториды и пришел к выводу, что только BeF<sub>2</sub> может получиться в виде стекла — в полном согласии с фактами. Стекло, следовательно, должно содержать в достаточных количествах эдин из стеклообразующих катионов либо в чистом виде, либо в частичном изоморфном замещении другим катионом. Эти катионы со своим кислородным окружением образуют как бы остов структуры стекла. Химический состав стекла можно выразить формулой А В О, где тип вообще не целые числа и указывают число атомов А и В, приходящихся на один атом кислорода. Под символом В представлены атомы одного из указанных выше окислов, под А — все остальные катионы в стекле. Для стекол с тетраэдрическим расположением атомов О в может иметь значение, как это можно подсчитать из фиг. 2, от 0 33 до 0.50, в зависимости от смыкания отдельных тетраэдров по трем или четырем углам. Соответственно при треугольном расположении атомов О, п = 0.67. Цахариазен подсчигал для всяких сортов стекол значения для коэфициента п. Почти для всех стекол п  $\sim 0.40$ , и только для нескольких сортов, с высоким содержанием В $_2\mathrm{O}_3$ , п получилось немного больше

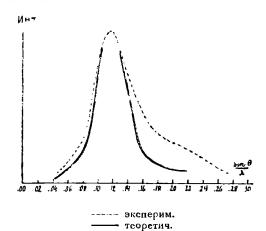
0.50, в согласии с указанными выше числами. Рассматривая далее пустоты в решетке стекла, Цахаривзен указывает, что именно в них должны размещаться вводимые посторонние катионы, и для сохранения при этом потенциальной энергии решетки неизменной требуется, чтобы заряд катионов был бы мал, а объем велик, что и имеет место относительно вводимых в стакло катионов Na+, K+, Ca+2, Ba+2 и Pb+2. Наоборот, катионы с малым поперечником и с большим зарядом, вроде Ti+4 и Mg+2, должны вызывать процесс расстекловывания. В согласии с этими возэрениями находится и зависимость электрической проводимости стекла от температуры. Действительно, связь катионов А с окружающими кислородными атомами значительно слабее, чем для катионов В. Поэтому с повышением температуры должно возрастать число мигрирующих атомов А без нарушения основного кислородного скелета решетки. Электрическая проводимость стекла должна быть в силу этого главным образом электролитической и притом тем больше, чем выше температура и содержание щелочных катионов. При достаточно высокой температуре начнется распад и основного кислородного остова и миграция отдельных его участков, и большая или меньшая степень их полимеризации должна обусловливать наблюдаемую вязкость стекла.

Иначе к рассмот рению вопроса подходит Варрен. Отправной точкой для него служит экспериментальный материал — картина диффракции рентгеновых лучей стеклом. Варрен пытается количественно объяснить явление,

исходя из двух гипотез.

Первая — гипотеза кристаллитов. Как известно, при выдерживании кремневого стекла в течение часа при т-ре  $=1500^{\circ}$  оно нацело переходит в кристобалит. И так как первый диффуэный максимум стекля довольно корошо перекрывается с наиболее интенсивным максимумом кристобалита, то часть исследователей считает, что в стекле присутствует чрезвычайно мелко-дисперсный кристобалит. Такое возврение, однако, встречает ряд затруднений. Промер кольца на снимке стекла дает для d — расстояние между отражающими атомными плоскостями вначение  $4.32 \, \text{Å}$ ; для кристобалита же  $d = 4.11 \, \text{Å}$ . Часть этого расхождения  $(2^{0}/_{0})$  может быть приписана чрезвычайно малым размерам кристаллов, а остающиеся  $30/_0$  приходится объяснить тогда тем, что решетка мелко-дисперсного кристобалита несколько увеличена относительно рещетки макро-кристалла. Кроме того, кристобалит дает реэкое изменение объема между 200 и 300°, и поэтому следует ожидать такой объемный эффект и у стекла. На самом деле его нет. И, наконец, при выдерживании стекла в течение разных промежутков времени при высокой температуре, следует ожидать ростя мельчайших кристалликов кристобалита и сужения вследствие этого диффракционных колец. На самом же деле переход диффузного кольца в резкий максимум кристобалита происходит обрывисто. Гочно так же не удалось обнаружить разницы в размытости кольца у кремневых стекох различного происхо-

Вторая — гипотеза произвольных сочленений тетраэдров. При наличии в стекле кислородно-



Фиг. 3. Рассеяние рентгеновых лучей стеклом.

кремневых тетраэдров, связующихся так, что каждый кислородный атом соединяет более или менее по прямой два кремневых атома, вычисление по методу Цернике и Принса (5) распределения плотности теграэдров (рассматривая их как рассеивающий элемент), как функции радиусавектора, дает для рэсстояния между четырьмя ближайшими тетраэдрами относительно рассматриваемого 3.1 Л, а для 12 дальнейших соседей — 5.0 А. Далее, пользуясь формулой для диффракции рентгеновых лучей трехмерной решеткой и полученной функцией распределения тетраэдров, Варрен вычисляет интенсивность рассеяния рентгеновых дучей как функцию угла Брэгга и получает, как видно из фиг. 3, согласие с экспериментом как по положению максимума, так и в его ширине. 300

Итак, последняя гипотеза без всяких натяжек дает количественное согласие с экспериментом и хорошо объясняет основные физико-химические свойства стекла.

### Литература

1. Randall, Rooksby and Cooper. Zeitschr. f. Krist. 75, 196, 1930.

2. W. Zachariasen. Journ. Am. Chem. Soc. 54, 3841, 1932.

B. Warren. Zeitschr. f. Krist. 86, 349, 1933.
 W. L. Bragg. Zeitschr. f. Krist. 74, 237, 1930.

 F. Zernike und J. A. Prins. Zeitschr. f. Phys. 41, 184, 1927.

Б. К. Боуновский.

### *БИОЛОГИЯ*

### Зоология

Биологическая загадка нефтяной мухи. Как известно, нефть является для насекомых смертельным ядом. Она в одинаковой мере, как это показывают нам примеры из практики, действительна против всех стадий развития насекомого: кладки яиц непарного шелкопрядз уничго-жаются смазыванием нефтью, нефтевание убивает личинок малярийного комара, взрослые клопы легко уничтожаются в домашнем обиходе керосином и т. д.

Тем удивительнее была находка личинок какой-то мухи в нефтяном озере в Калифорнии опубликованная Hagen'ом (1) в 1879 г. Однако, должно было пройти еще двадцать лет, пока муха эта была определена. В 1-98 г., наконец, из нефтяных луж у Лос Анджелос в Южной Калифорнии были добыты личинки, отправлены в Вашингтон и там выведены.

Личинки оказались принадлежащими к неизвестному виду мух из сем. Ephydridoe, нааванному Coquillet'ом (2) Psilopa petrolet Coq. Тогда же была описана и изображена в работах Ноward'a (3, 4) и личинка мухи. Более полнсцикл развития этого вида был описан Crawford'ом (5) и Esterley (6) в 1912 и 1913 гг.

Он представлялся нам в таком виде. Яйца откладываются мухой не непосредственно в нефть, а на край лужи поблизости, на плавающие на поверхнести листья, на высовывающиеся камни и т. п., так что выл пляющиеся личинки имеют возможность тотчас же дополати до нефти. Вообще же яйцо оберегается от соприкосновения с нефтью. Личинки воспринимают пищу не прямсиз нефти, а писаются трупами упавших в нефть насекомых.

Они обычно держатся вблизи поверхности нефти, но могут значительное время пробыть и в самой ее толще. Так, во время опытов личинки быдерживали пребывание до 24 часов без захватывания воздуха. Вне нефти они умирают через 12—18 часов. Окукление прои ходит вне нефти, куколочная стадия длится 20 дней.

За последнее время, однако, наметился иной взгляд на способ питания этой мухи, вместе с тем загадка ее биологии стала еще глубже, и интерес, возбуждвемый ею стал гораздо шире, ибо ее проблема оказалась тесно связанной с усвоением углеводородов. Изучение ее биологии сулит много для разрешения целого ряда практических вопросов. До сего времени она имела, так сказать, узкий американский интерес, но теперь значение ее становится международным, тем более, что находятся авторитетные лица—Вескег, например (7), которые утверждают, что эта муха или подобные ей должны найтись в Румынии в нефтеносных районах или у нас в Баку.

Дело в том, что Thorpe, изучавший недавно биологию интересующей нас мухи (8), высказал предположение, основанное на специальных исследованиях (9), что личинки Psilopa обладиют способностью расщеплять нефть и питаются продуктами расщепления при помощи особых бактерий, существующих у личинок в средней и вадней кишке. На русском языке, сколько известис автору, не имеется статей, посвященных нефтяной мухе. В обстоятельной статье В. О. Таусона (10), в которой роль нефтяной мухи бегло освещена в согласии с данными Thorpe, есть однако несколько строк и о ней. Имеется несколько строк о Psilopa и в заметке  $\Gamma$ . Л. Гиньбург-Карагичевой в "Природе", но к сожалению даже без упоминания о том, что речь идет о мухе.

Нельзя также не упомянуть о нескольких строках в очень толково написанной популярной книжке Ю. В. Ходакова (12), где роль Psilopu несколько упрощена. Нелишне будет привести весь абзац пеликом, ибо он освещает вопрос не только в отношении к мухе, но затрагивает про-

блему гораздо шире.

"С изобретением гидрогенизации, - пишет Ходаков, — появились... более широкие возможности использовать животный и растительный мир в качестве источника промышленных жиров. Однако существуют родственные жирам вещества вне пределов растительного и животного мира. В нефти имеются органические кислоты, состоящие в близком кимическом родстве с кислотами естественных жиров. До недавнего времени живой интерес к ним питала лишь одна экстравагантная муха, обитающая в нефтеносных районах и колонизирующая нефть своими личинками. Личинки выводятся в нефти и проводят в ней свою жизнь, вплоть до превращения в мух, питаясь нефтяными кислотами. Человек же пренебрегал этой составной частью нефти. При превращении сырой нефти в промышленные нефтепродукты, жирные кислоты удалялись и не использовались; но в настоящее время известно, что они могут до известной степени служить ваменой обычным техническим жирам в производстве мыла, а во время мировой войны, нарушившей естественный ход вещей, в Германии делались довольно удачные попытки из нефтяных кислот и гликоля (сходного с глицерином, но искусственно получаемого вещества) создать молекулы уже вполне подобные по строению молекулам естественных жиров, пригодные даже для целей питания".

Можно предположить, следуя Ходакову, что способность усваивать нефть свойственна собственно личинкам мухи - это эаключение является неверным; как это показали наблюдения прежних авторов, а также Thorpe (8, 9), главную роль здесь играют бактерии, а кроме того присутствие хотя бы небольшого количества трупов насекомых в нефти, в которой выводятся личинки, обязательно для них. Thorpe установил, что в отсутствии трупов ни одна из личинок не доживает до стадии imago. Вместе с тем Thorpe подчеркивает, что из его опытов нельзя делать заключения, что личинки не способны получать сами из нефти каких бы то нибыло питательных веществ. Наоборот, они пожирают нефть и усваивают ее, повидимому, либо питаясь непосредственно упомянутыми выше бактериями, либо питаясь продуктами, являющимися следствием жизнедеятельности этих бактерий. Принимать, как это делалось до сих пор, что личинки питаются только трупами, не позволяет несоответствие между изобилием личинок в лужах и ничтожным количеством трупов других насекомых в них. Вследствие этого Тhorpe, учитывая факт пожирания нефти и присутствия в кишках у личинок множества бактерий, высказывает гипотезу о двойном питании личинок: нефтью и трупами. Роль этих источников пищи в обмене веществ, их количественные взаимоотношения еще весьма темны.

Следует отметить, что и личинки играют какую-то роль в отношении бактериального состава нефти. Lipman и Greenberg нашли в Калифорнийской нефти (13) из глубины в 2600 м кокко-бациалу, способную окислять нефть до углекислоты и воды. По просьбе Thorpe, Charles исследовал некоторое количество образцов нефти из Калифорнии и первоначально нашел микроорганизм, отличающийся и от кокко-бациалы,

описанной Lipman'ом и Greenberg'ом, и от бактерии в кишке Psilopa; впоследствии, однако, при продолжительной инкубации, оказалось, что найденная бактерия сходна с таковей у Psilopa.

Образцы нефти из Тринидада, однако, были совершенно лишены каких бы то ни было микроорганизмов, котя по Söhngen'y (14) бактерии, микробактерии и микрококки, способные окислять парафин, легко добываются из почвы.

В силу этого Thorpe делает довольно неясно выраженное заключение о том, что "изобилие микроорганизмов в калифорнийской нефти может быть понятно в некоторой связи со способностью насекомых колонизировать эту своеобразную среду".

Присутствие бактерий в нефти констатировано и в Европе Lieske (15) и в СССР Гинзбург-Карагичевой (11); это говорит в пользу того, что присутствие бактерий в нефти не является каким-то явлением, свойственным исключительно

нефти в Америке.

Таким образом, исследование биологии этой, совершенно исключительной по местопребыванию своих личинок, мухи переносит вопрос в гораздо более широкие, и при том имеющие на практике огромное значение, области. Нет никакого сомнения, что муха эта является интереснейшим объектом для исследований, связанных с биологической очисткой вод, водоемов, загрязненных нефтью или различными ее продуктами (вроде смазочных масел), и т. д.

Биологам, живущим вблизи наших нефтеносных районов, а также лицам, близко стоящим к исследованию и добыванию нефти, следовало бы обратить свое внимание на эту муху. Найти ее у нас и изучить было бы весьма благодврной эздачей. С ней связан целый ряд интереснейщих проблем.

Прежде всего интересно изучить аппарат личинок Psilopa с точки зрения морфологии и физиологии.

Во-вторых, интересно проследить генезис этой формы; хотя родственные ей формы и проделывают свой метаморфоз в таких средах, как человеческая моча, напр., все же интересно проследить процесс и причину приспособления Psilopa к столь необыкновенной среде, как нефть.

Само собою разумеется, что у нас в Союзе могут быть найдены и другие формы, приспособившиеся к нефти. Наконец, изучение способа питания может дать много для разрешения вопросов, связанных с очищением загрязненных нефтью водоемов, а также, быть может, и с вопросами, связанными с получением из нефти продуктов, годных для употребления в пищу.

### Литература

- 1. Hagen, H. Flies in a Petroleum lake, California. "Proceedings Boston Soc. Nat. Hist". XX, 134 (1879).
- 2. Coquillett. The Canadian Entomologist. XXXI, 8 (1899).
- Howard Life, history and Figures of Psilopa petrolei Coq. "Scientific American", 8 (1899).
   Howard and Coquillett Larve of Psilopa petrolei Coq. "The Entomologist Newmann". XXXII—XXXIII, 235, (1899).

5. Crawford. The Petroleum Fly in California Psilopa petrolei Coquill. Pomona College Journal

of Entomol. IV, Nr. 2, Mai 687, ff. (1912). 6. Esterley, P. D. The oil-fly of southern California, Psilopa petrolei. "Bull. California".

XII, 9—11 (1913).

7. Becker, Th. Ephydridae. 7 (1926) in Lindner:

"Die Fliegen der paläarktischen Region". 8. Thorpe, W. H. The Biology of the Petroleum Fly, Psilopa petrolei. "Transactions Entomol. Soc. London. 78, 331—344 (1930).

9. Thorpe, W. H. Petroleum Bacteria and the

Nutrition of Psilopa petrolei. "Nature", 130,

437 (1932).

10. Таусон, В. О. О разложении углеводородов микроорганизмами. "Природа" № 6, 43—54. (1934) (тут же большой список литературы о микроорганизмах).

11. Гинзбург-Карагичева, Т. Л. Нефтяные бактерии и Psilopa petrolei. Природа,

№ 5—6, 120 (1933).

 Ходаков, Ю. В. Лаборатория соревнуется с природой. Госхимтехиздат., 100 (1933).

Lipman, C. B. and Greenberg, L. Na-

ture, 129, 204 (1932).

14. Söhngen, N. L. Benzin, Petroleum, Paraffinol und Parafin als Kohlenstoff- und Energiequelle für Mikroben. Centralbl. für Bakteriol. XXXVII, 595—608 (1913).

15. Lieske. Petroleumbakterien und die Ernährung von Psilopa: Brennstoff. Chemie. XIV,

Nr. 1 (1933).

С. Я. Парамонов.

#### Биохимия

Физиологическое значение меди. На прогяжении многих десятилетий в Нидерландах и в других сгранах, богатых песчаными и болотистыми почвами, наблюдалось у скога особого рода заболевание, обозначаемое в Германии Lecksucht (лизуха), так как одним из симптомов этой болезин является позыв к лизанию окружающих предметов. По новейщим исследозаниям причиной бодезни следует считать недостаточное снабжение организма медью. Сено и корма, а также злаки, произрастающие на почвах, бедных содержанием меди, служат источником заболевания скога. Применением удобрений с сульфатом меди можно предотвратить болезни растений и скога. Больное сено заключает всего от 2 до 5 мг меди на килограмм и даже 1 мг, тогда как нормальное, здоровое сено имеет от 6 до 12 мг/кг. В сене содержится от 12 до 40 мг  $^{0}/_{0}$  железа и от 20 до 50 мг <sup>0</sup>/о марганца.

Животные, заболевшие от недостатка меди и железа, вылечиваются при помощи введения

в корма солей железа и меди.

Хлорофилл, дыхательный пигмент растений и гемоглобин, дыхагельный пигмент красных кровяных телец, не вэирая на ряд отличий в своем составе, имеют много общности в химическом построении. Hart, Steenbock, Waddel и Elvehjem показали, что минимальные количества меди необходимы для усвоения железа и магния, которые входят в состав гемоглобина и хлорофилла.

Листья апельсиновых деревьев после удобрения сульфатом меди содержат в 4, 6 раз больше хорофилла, чем обычные. При недостаточном снабжении медью цитрусовые деревья начинают страдать особой болезнью, называемой в Америке "frenching" и напоминающей анемию у животных, только это клорофильная анемия, и она выражается пожедтением дистьев ("жедтая немочь"). Применение удобрений, содержащих медь, устраняет эго явление. Обычно — берут от 50 до 80 кг сульфата меди на гектар.

### Литература

B. Sjollem a. Biochem. Zeitschrift **267**, 152 (1933). Ostertag u. Zuntz. Zeit. infekt. Krankh. Haustiere 2, 409 (1907).

Neumann u. Reinhardt. Archiv wissensch.

prakt. Tierheilkunde 49, 9 (1923).

Hart, Steenbock., Waddel u. Elvehjem. Iron in Nutrition. Journ. Biolog. Chem. 77, 797, (1928).

R. Oltman. Plant Physiology, 8:2, 321 (1933).

0 природе лизодима. Организм в некоторых своих тканях и соках содержит особые вещества, способные вызывать растворение или лизис бактерий. Такие вещества относятся по своему действию к энзимам и названы лизоцимом. Они обнаружены впервые Fleming'ом в слезах, в яичном белке и в некоторых тканях. Полипептид, выделенный из яичного белка и взягый в виде тон∵айшей вавеси в воде, уже при концентрации в 0.12 г в 1 куб. см нацело растворяет сарцины благодаря содержанию в нем лизоцима. Водный раствор лизоцима не имеет ни прогеолитического ни липолитического, ни амилолитического действия, т. е. не разлагает белков, жиров и крахмалз. Он не влияет на лецитины, не имеет общности с фосфатазой.

Лизоцим отщепляет редуцирующий сахар от овомукоидов и полисахаридов. Интересно, что лизоцим не способен растворять бактерии, если они были предварительно обезжирены. Лизоцим не атакует хитина. Повидимому лизоцим представляет собою смесь разных энзимов, главное действие их состоит в отщеплении сахара от муцинов, бактериолитическое действие является сопроводительным, побочным. В лизоциме отсутствует муциназа или энзим, коагулирующий

муцины.

Феномен лизиса микроорганизмов, широко распространенный в природе и имеющий близкое отношение к бактериофагии, находится в тесной связи с энзимами, подобными тем, которые мы встречаем в лизоциме. Последнее время лизоцим приобретает практическое значение как способ консервирования скоропортящихся пищевых продуктов, напр. икры, а также при лечении некоторых симптомов авитаминозов, напр. ксерофтальмии, особой болезни глаз, обусловливаемой недостатком витамина А.

### Литература

A. Fleming. Proc. Roy. Soc. Med. 71, 26 (1932) (обзор).

Oppenheimer-Kuhn. Die Fermente und ihre Wirkungen, 2, (1925).

R. Dubusiu. O. Avery. Journ. Exp. Med. 54, **51,** 73 (1931).

В. Саликов.

# НАУЧНЫЕ СЪЕЗДЫ И КОНФЕРЕНЦИИ

### V съезд физиологов, биохимиков и фармакологов в Москве

I. Пленар**н**ые заседания. Работы по общей физиологии. Работы по сравнительной физиологии

Пленарные заседания. В конце июня нынешнего года в Москве происходил V Всесоюзный съезд физиологов, биохимиков и фармакологов. Физиологический мир Союза с нетерпением ждал Съезда, так как уже 4 года прошло со времени последнего Харьковского съезда, и за этот промежуток времени в различных лабораториях и институтах накопился огромный материал, нуждающийся в публичном обсуждении, назрело множество актуальных вопросов, требующих разрешения, большего усиления плановой связи с различными отраслями социалистического строительства.

В работах Съезда участвовало около 900 фиэпологов. Из представленных около 800 докладов было заслушано около 250 докладов на пленумах

и на секциях.

На первом пленарном заседании были заслушаны приветствия, среди которых следует отметить теплую приветственную телеграмму корифея нашей физиологии акад. И. П. Павлова и обстоятельное приветственное слово наркома здравоохранения Г. Н. Каминского от имени правительства СССР. Тов. Каминский отметил то огромное значение, которое придается Съезду и в четких штрихах обрисовал те огромные задачи, которые ставит наща социалистическая родина перед советскими физиологами.

Деловая работа Съезда заняла 6 дней, с 25

по 30 июня.

С огромным вниманием был заслушан очень интересный, мастерски построенный, оригинальный по содержанию и постановке вопросов доклад проф. Ленинградского университета А. А. Уктомского на тему "К вопросу о природе утомления". Руководствуясь строгими тенденциями учения покойного Н. Е. Введенского, докладчик настоятельно подчеркивал принципиальную разницу между явлениями утомления и процессом торможения, разницу, которую очень часто забывают и игнорируют многие физиологи. Утомление обусловливается уменьшением или выпадением свободных ресурсов работающего физиологического субстрата, вследствие чего и выпадает очередная работа: однако, это не означает, что всякое выпадение очередной работы является результатом утомления работающего субстрата. Выпадение работы может быть также результатом торможения субстрата для данной работы, результатом переключения данного субстрата на другую работу. Дальше докладчик более подробно останавливался на теории угомления, подчеркивая недостаточность старых представлений, которые утомление приписывали отдельным факторам, как истощение, задушение, засорение, ритм работы, и защищал обогащенную им на основании новых данных существовавшую раньше в физиологии теорию, согласно которой утомление обусловливается синтетическим действием перечисленных факторов. Тут же докладчик развивал очень интересные свои концепции относительно сложности, многочленности процесса возбуждения физиологического субстрата (электрические явления разнородного характера, обмен веществ и т. д.). Для характеристики множества составных элементов единого процесса возбуждения он предлагал слово "ансамбль". Указывая на значение ритма и напряжения работы для физиологической рационализации и лучшего использования веществ, как и для времени наступления утомления, докладчик особо подчеркивал значение торможения как средства, при помощи которого можно резко повлиять на степень и продолжительность выносливости рабочего органа. В этом он видит предохраняющую роль торможения. Уместно отметить, что, хотя школы акад. И. П. Павлова и Введенского-Ухтомского в понимании интимной природы торможения расходятся, все же по ряду других кардинальных вопросов эти школы переплетаются и приходят к сходным выводам. В данном вопросе мы имеем иллюстрацию одного из таких случаев. Так называемое "запредельное торможение" коры больших полушарий (несомненный аналог pessimum'a Введенского) давным-давно И. П. Павловым считается одним из видов "охранного торможения". Ухтомский заканчивает свой блестящий доклад, указывая на значение эмоционального состояния при утомлении, на способы практической борьбы против утомления и на то, что проблема утомления в целом перерастает границы собственно "физиологической науки и становится социальной проблемой — целесообразной организации труда".

Доклад проф. Казанского университета Д.С. Воронцова "О природе возбуждения" был заслушан на том же пленарном заседании, что и доклад А. А. Ухтомского. В действительности эти два доклада тесно были связаны друг с другом. Проф. Д. С. Воронцов в хорощем обзорном докладе суммировал основной материал современной физиологической науки по природе возбуждения. Докладчик указал на неоспоримые данные современной экспериментальной физиологии относительно обмена веществ и энергии, как и относительно тонких структурных изменений в раздражаемых нерве и клетке. Затем он на основании экспериментальных данных других физиологов и данных своей лаборатории защи- 83

<sup>1</sup> О докладах по биохимии и физиологии питания на пленарных заседаниях, см. отчет проф. А. Ю. Харита, стр. 86.

щал ту концепцию, что короткие токи действия не яваяются единственной электрической реакцией возбужденной ткани и что существуют такие, более слабые и длительные электромоторные изменения, которые следуют за токами действия и обладают некоторыми особыми свойствами (напр. суммации и т. д.). Процесс возбуждения может проявляться в разных формах и в одной и той же форме может принимагь различную степень интенсивности, в зависимости от внутренних и внешних условий. Основным мотивом интересного доклада проф. Воронцова было стремление указать, что возбуждение есть сложный процесс, вернее совокупность процессов, и что нельзя выделить из этой совокупности некоторые даже самые важные моменты и принимать их за возбуждение.

Доклады ленинградских профессоров Л. А. Орбели и К. М. Быкова и харьковск. проф. Д. Е. Альперна были посвящены интересной проблеме нервно-гуморальной регуляции в организме. Каждый из трех докладчиков приводил новый оригинальный фактический материал из своей лаборатории, иллюстрирующий отдельные положения вопроса и освещающий отдельные темные

его стороны.

В докладе Л. А. Орбели интересен был материал об участии инкреторных желез в сложных пертурбациях в ответ на болевые раздражения и об изменении почечной секреции и псевдомоторных сокращений языка в результате этих

пертурбаций.

Проф. Быков в своем докладе между прочим сообщил, что его лаборатории удавалось показать, что при возбуждении нервных центров в них образуются какие-то специфические вещества, имеющие повидимому местное значение. Докладчик считал, что это является экспериментальным доказательством высказанного Sherrington'ом предположения.

Проф. Альперн считал установленным в его лаборатории, что ассиметрия вегетативной нервной системы обусловливает ассиметрию нутритивных функций иннервируемых ею тканей, изменение их трофики. Это особенно ярко выявляется на фоне искусственно вызываемых воспалительных процеессов, на фоне "биологической

провокации".

Внутренне очень тесно с этими докладами был связан доклад московск. проф. Л. С. Штерн о гемато-энцефалическом барьере. Проф. Штерн на большом экспериментальном материале, щедро представленном ее сотрудниками в отдельных докладах на секциях, показала, что гемато-энцефалический барьер, имеющий определенный клеточно-тканевый облик, являющийся реактивной и сложной системой, меняет свою проницаемость под влиянием экзогенных факторов (утомление, голодание, болезни, влияние различных ядов и т. д.).

Доклад моск. про р. Б. М. Завадовского об основных задачах зоотехнической физиологии освещал ряд проблем, имеющих огромное значение для социалистического животноводства нашей страны. Докладчик сообщил ряд физиологических способов воздействия на те или иные биологические особенности сельскохозяйственных животных (яйценоскость, рост шерсти и пера, раннее определение беременности и т. д.).

Проф. Тифлисского университета И. С. Беритов делал обширный доклад на тему "О психонервных основах индивидуального поведения высших поэвоночных". Доклад проф. Беритова представлял скорее доклад психологический, чем физиологический. Правда, он при развитии и изложении своих воээрений пользовался отдельными физиологическими понятиями, но понятия эти исходили из весьма спорных неврофизиологических положений.

Было очень много интересных докладов также на секционных заседаниях. Параллельно работали шесть секций (общей и сравнительной физиологии, физиологии питания, биохимии, физиологии труда, зоотехнической фармакологии и промтоксикологии). По понятной причине я мог регулярно участвовать в работе одной только секции общей и сравнительной физиологии и поэтому назову самые оригинальные и интересные доклады, выслушанные на заседаниях этой секции, группи-

руя их по проблемам.

Работы по общей физиологии. Симпатическая иннервация поперечнополосатых мышц и на этом Съезде была предметом горячих прений. Д. Гедевани, сотрудник проф. Беритова, в своем докладе, озаглавленном "Об отсутствии прямой симпатической иннервации скелетной мускулатуры", по существу говоря, не приводил новых данных и не высказал новых положений по сравнению с тем, что на ту же тему Беритовым и им, Гедевани, было представлено на Харьковском съезде 1930 г., если не считать его ссылку на весьма сомнительное значение кожной слизи для рефлекторной двигательной деятельности лягушки.

На этом, как и на Харьковском съезде, Беритов и ученики больше упоминали свои первоначальные обвинения против школы Орбели. Беритов и ученики повторили в основном харьковские аргументы: 1) многие гистологи оспаривают существование симпатической прямой иннервации скелетной мускулатуры; 2) эффекты симпатикуса на работу утомленной скелетной мышды объясняются сосудодвигательными эффектами

симпатикуса.

Против этих аргументаций Беритова выступили с убедительным экспериментальным материалом не сотрудники проф. Л. А. Орбели, а работники других лабораторий. Ленинградский работник П. А. Некрасов в своем очень интересном докладе доложил свои весьма остроумным путем полученные веские данные по этому вопросу. Он в сотрудничестве с Г. Ковалевой инъицировал кровяные сосуды лягушечьей лапы индиферентной смесью керосина и вазелинового масла, и все-таки, в условиях такой "питательной среды", получили известное влияние раздражения симпатикуса на кривую сокращения утомленной мышцы.

В этой связи нельзя не сказать несколько слов об интересном докладе молодого ленингр. физиолога М. Кирзона, показывающего экспериментально, что, при известных приемах раздражения симпатикуса, его влияние на утомленную скелетную мышцу может оказаться весьма значительным. Работа Кирзона с большей очевидностью, чем какая-либо другая работа в этойобласти, показывает, что вопрос симпатической иннернации скелетной мускулатуры не

является вопросом лишь чисто теоретического

порядка.

По физиологии автономной нервной системы следует отметить доклад московск. проф. Н. Ф. Попова, которому удалось у собак полностью выключить влияние центральной нервной системы на вегетативные функции, и тем не менее собаки жили до 25 дней, постепенно восстанавливая регуляцию вегетативных органов. Интересен был также доклад Айрапетяна и Балакшиной, которые на спинальных кошках могли показать взаимодействие разделенных друг от друга частей центральной нервной системы посредством симпатической цепочки.

Эти и ряд работ из лаборатории Л. А. Орбели и из др. лабораторий показывают, что в разработке вопросов, связанных с автономной нервной системой, советская физиология занимает важное место в мировой физиологической науке.

На секции слабо была представлена физиология центральной нервной системы вообще и физиология условных рефлексов в частности. Работы лаборатории акад. И. П. Павлова к сожалению не нашли достойного отображения на этом Съезде.

Работы по сравнительной физиологии. Этот отдел физиологии в Союзе почти не был представлен до последних лет. Однако доклады на этом Съезде показывали, что это дело у нас успешно раввивается. Доклад московск. проф. Х. Коштоянца по преимуществу методологический, насыщенный конкретным фактическим материалом из его лаборатории, а также доклады его сотрудников являются тому подтверждением.

Судя по сообщению товарищей и по заранее отпечатанным тезисам представленных докладов, остальные секции тоже работали оживленно.

В секции физиологии питания большое внимание было уделено секреторной деятельности пищеварительных желез. Ряд учеников и "внуков" И. П. Павлова доложили о своих работах в этом направлении, являющихся детализацией и дальнейшим развитием работ, когда-то выполненных в лаборатории И. П. Павлова.

В секции физиологии труда много внимания было уделено проблеме режима рабочего дня и нормирования труда. В этой секции больше, чем в других секциях, чувствовалось отставание физиологической передовой теории от практических задач социалистического строительства. Большинство докладов было посвящено мелким работам узко-практического характера, лишенным широкого теоретического обоснования и перспективы.

В секции воотехнической физиологии главное внимание было уделено докладам по влиянию эндокринных факторов на процессы размножения, по пищеварению и питанию сел.-хоз. животных. Судя по тезисам, смело можно сказать, что и в этой области нашей науки мы имеем отставание теории от огромных практических задач, поставленных перед социалистическим животноводством.

Несколько слов следует сказать о прекрасных научных микро-кино-фильмах, производства ВИЭМ, которые были представлены делегатам Съезда ленинградскими профессорами Лаврентьевым и Граменицким. Фильм Лаврентьева был

посвящен калейдоскопической жизни культуры змбриональных клеток и тканей, а фильм Граменицкого был посвящен работе по особому способу приготовленного сердечного препарата, дающего возможность проследить за микроструктурой и составными частями сердца во время работы. Оба фильма были просмотрены с огромным вниманием, прямо с энтузиазмом. Авторам, дававшим объяснения во время показа, были устроены овации.

В заключение этого небольщого очерка надо сказать, что работы V Всесоюзного съезда физиологов показали, что многогранная наща наука развивается во всей стране невиданными в истории темпами. Исследовательской работой по физиологии занимаются не только в столицах, но и в многочисленных отдаленных уголках нашей огромной родины. За годы революции и социалистического строительства выросла огромная армия молодых физиологов, которая на Съезде фигурировала не как второстепенный фактор. Далее следует подчеркнуть еще положительный факт в работе Съезда — серьезный поворот физиологии к жизненным запросам социалистического строительства нашей страны, включение огромной армии физиологов в общий исторический поток этого строительства. Следует отметить также стремление усилить элементы плановости в научноисследовательской работе в широких пределах.

Нельзя однако не указать на теневые стороны нашей физиологии, получившие отражение на Съезде. Несомненно, что рост физиологии в нашей стране больше идет по линии экстенсивности—вширь, в сторону количества. Несомненно, что еще недостаточно обращается виимания на качество продукции, на глубину охвата проблем, на удельный вес научной работы. Нужно, далее, изжить наблюдающиеся — узкий физиологический кругозор, недостаточно серьезное знакомство не только с учениями классиков мировой физиологии, но даже с учениями корифеев нашей физиологии.

Во всех областях нашей многогранной жизни требуется качество, углубленность. Физиология нашей страны, которая имеет столько славных традиций, столько крупных в мировом масштабе фигур, такие благоприятные материальные, идейные и моральные условия для своего развития, каких не знала и не знает ни одна страна в мире, — советская физиология должна изжить и изживет неизбежные недостатки, сопровождающие ее бурный рост.

При Съезде была организована выставка физиологических прибсров и аппаратов, изготовленных в наших мастерских и на заводах. Выставка показала, что в этой области достижения огромны и что в скором времени наша физиология освободится от импорта.

На заключительном пленарном заседании Съезда были приняты с большим подъемом и отправлены приветственные телеграммы тт. Сталину, Молотову и Ворошилову. Была отправлена телеграмма также И. П. Павлову.

На Съезде был принят устав Всесоюзного общества физиологов, биохимиков и фармакологов. Следующий съезд решено созвать в г. Тиф-

лиссе в 1937 г.

# II. Биохимические работы. Физиология питания

Биохимические работы. Работа биохимической секции показала значительный рост наших лабораторий за пройденный по ле IV Съезда срок. Увеличилось количество работников в этой области, выросли новые кадры, поднялось качество работы. Заседания секции привлекли к себе большое внимание и проходили при переполненной аудитории. Секция заслушала доклады по основным и актуальнейшим проблемам, разрабатываемым современной биохимией. В порядке дня стояли проблемы нервно-мышечной химической динамики (1-й день), механизма клеточных окислительных процессов (2-й день), интермедиарного обмена (3-й день), биохимии труда и утомления (4-й день), витаминов, гормонов и ферментов (5-й день). Особенно много внимания секция посвятила первым двум проблемам, озвещенным в ряде докладов, показавших углубленную и разностороннюю работу наших лабораторий в этих областях.

Акад. А. В. Палладин в большом, сделанном на пленуме Съезда, докладе осветил ряд проблем химии мышечной деятельности. Доклад показал развернутую рабогу по указанному вопросу, ведущуюся в Украинском Биохимическом ин-те. Больше всего в докладе было уделено внимания влиянию утомительной работы и тренировки мышц на окислительные процессы в них. Было показано, что утомительная работа вызывает определенные изменения в соотношении между окисленным и восстановленным глютатионом в мышцах. Работа после предварительной тренировки не вызывает никаких сдвигов, изменяя, очевидно, в более благоприятную сторону условия для оксидоредукционных процессов.

Благоприятное влияние тренировки на окислительные процессы показали также и исследования, поставленные по методу Тунберга, равно как и исследования окислительно-восстановительного потенциала. Окисление фенола в период утомительной мышечной работы происходит менее энергично, чем при покойном состоянии животного.

Aинные, приведенные акад. Палладиным, получили на секции биохимии свое подтверждение и дальнейшее развитие в докладе д-ра И.И. Федорова, давшего сводку работ, ведущихся под руководством проф. А. Ю. Харита в Ленинграде. Огмечено падение окислительно-восстановительного потенциала протекающей через работающее изолированное сердце жидкости в результаге вымывания накопившихся во время работы восстановленных продуктов обмена веществ. Уменьшается в мышце количество окисного железа и увеличивается содержание закисного. Происходят изменения в содержании и соотношении окисленной и восстановленной форм глютатиона. Докладчик особо подчеркнул необходимость изучения наряду с ходом процесса в изолированной мышце и протекания аналогичных процессов в целом организме под влиянием мышечной работы, указывая, что результаты исследования в обоих этих случаях могут иногда между собою резко расходиться.

Широкая дискуссия по докладам как на пленуме, так и в секции выявила большой интерес аудитории к поднятым вопросам.

Проф. Д. Л. Фердман с сотрудниками (Харьков) доложили об их работах по превращению аденозинотрифосфорной кислоты при мышечной деятельности. Им удалось — пользуясь разработанной ими методикой определения аденозинофосфорной кислоты - установить могущий иметь место важный в теоретическом отношении факт наличия и обратимых превращений (отщепление, распад и ресинтез) свободного, не связанного с адениловой кислотой пирофосфата. Были изучены также связь этого процесса с дезаминированием адениловой кислоты и с основными энергетическими процессами в мышце (превращения креатинсфосфорной кислоты и углеводов). Докладчики не ограничились исследованием динамики только скелетной мышцы, но проследили также влияние различных факторов на превращение нуклеотидов при автолизе сердечной мышцы.

Своеобразие химического процесса в сердечной мышце освещалось также и в докладе д-ра А. Н. Паршина (Ленинград). В результате его работ было показано, что распад аденилирофосфата в сердечной мышце протекает быстрее, чем в скелетной, и что NaF тормозит эгот процесс, в то время как КСNв определенных конценграциях вызывает моментальный распад аденилпирофосфата.

Очень оживленно прошли также доклады, посвященные механизму клеточного дыхания. Проф. В. А. Энгельгардт (Ленинград) доложил итоги серий работ по дыханию и гликолизу. Сравнительное изучение гликолиза в эритроцитах различных животных выявило больщие различия в роли физического фектора (пронидаемости клеток, с одной стороны, и в активности отдельных компонентов ферментной системы (фосфатаза, оксидо-редуказы), с другой.

В работах, посвященных клеточному дыханию, было обнаружено, что повышенное дыхание, наблюдаемое у молодых форм безъядерных эригроцитов, появляющихся после экспериментальной анемии, показывает все типичные физиологические черты нормального дыхания ядро-содержащих клеток. Попытки же заменить у аэробных клеток (ядерные эритроциты птиц) кислород другими акцепторами водорода (метиленовая синь, хинон) обнаружили, что в этих условиях дыхание утрачивает свое нормальное действие на прочие процессы обмена в клетке. Это дало докладчику возможность говорить о своеобразном "аэробном удушении" и заставило с большей осторожностью относиться к нередко постулируемой возможности "бескислородного (акцепторного) дыхания".

Той же проблеме клеточного дыхания были посвящены доклады А. А. Баева (Казань) и А. Е. Браунштейна (Москва). Первый, изучая связь дыхания с превращениями аммиака в ядерных эритроцитах, обнаружил, что в анаэробных условиях происходит быстрый распад лабильных азотистых соединений с образованием аммиака, т. е. явление, аналогично э спревращениями фосфорной кислоты аденилпирофосфата; возобновление дыхания, однако, уже неспособно вызвать обратный ресинтев отщепившегося аммиака.

А. Е. Браунштейн исследовал роль пировиноградной кислоты в качестве субстрата окисления, способного обусловить ресинтез пирофосфата продуктов его распада. Он установил, что вызываемое пирувинатом повышение дыхания ядерных эритроцитов действительно сопровождается возрастанием содержания в них пирофосфата.

Гиршевичус и Эффенди сообщили о механизме действия антиглиоксалазы — фактора, определяющего активность одного из важнейших

ферментов клеточного обмена.

Интермедиарному обмену веществ было посвящено относительно меньше внимания. М. И. Прохорова (Ленинград) поделилась данными своими и Е. Ф. Иваненко по обмену пировиноградной кислоты и метилглиоксаля. Опыты ставились на ангиостомированных по Лондону собаках и дали картину отношения разных внутренних органов (печени, почек, селезенки) к указанным выше веществам. Доклад лишний раз продемонстрировал, какие услуги в изучении интермедиарного обмена может оказывать прекрасный метод ангиостомии.

На изолированных органах изучалось проф. А. М. Утевским с сотрудниками (Харьков) образование молочной кислоты в нормальных щитовидных железах, в железах базедовиков, в зобных и других железах молодых и старых животных. В результате этих исследований наметились некоторые характерные черты межуточного углеводного обмена для ряда желез внутренней секреции.

Проф. Д. М. Михлин сообщил о его опытах по биохимическому синтезу молочного сахара. Эти опыты при их значительном теоретическом интересе имеют также и большое практическое значение и заслуживают серьезной дальнейшей

разработки.

Большое теоретическое и практическое значение имеют и работы проф. С. Д. Балаховского (Ростов н/Д) по местному авитаминозу А и терапевтическому действию при этом каротинов. Об этих опытах в "Природе" уже сообщалось (см. отчет о Витаминой конференции—"Природа", № 9, 1934), и поэт му мы здесь их касаться не будем.

Не имея возможности останавливаться здесь на ряде других интересных докладов (проф. А. В. Благовещенского, И. И. Демяновского, С. Я. Капланского), мы хотели бы подробнее осветить сообщение проф. С. Е. Северина с сотрудниками (Москва), сделанное на объединенном заседании секций биохимической и физиологии труда. Сообщение охватило ряд экспериментальных исследований над физико-химическими изменениями в крови в течение дыхательного цикла в нормальных условиях и при перегревании организма. Выяснилось, что номографическое изображение полученных результатов согласно принципам, изложенным Гендерсоном и Ван-Слайком, не может считаться совершенным, так как их константа "n" в уравнении  $\frac{1}{K} = Xn \frac{(100-y)}{n}$  не является

"n" в уравнении  $\frac{1}{K} = Xn\frac{(100-y)}{y}$  не является постоянной величиной, а меняется при различных величинах  $CO_2$  и температуры. Кроме того оказалось, что величина pH, принимаемая для характеристики изоэлектричоской зоны белков крови, также не может считаться постоянной. Мало вероятной кажетея также докладчикам безусловная непроницаемость эритроцитов для катионов. Теоретически глубокий, прекрасно изложенный доклад вызвал заслуженное одобрежие всех слушатетей.

Равнообразие затронутых вопросов, серьезный подход к их разрешению, значительный рост кадров советских биохимиков — таковы положительные итоги прошедшего Съезда и в области биохимии.

Физнология питания. В первый раз в истории советских физиологических съездов на V Всесоюзном съезде работала секция по физиологии питания. Организация такой секции подчеркивает, с какой серьезностью Съезд отнесся к тем проблемам, которые счязывают теоретическую физиологию с практикой нашего социалистического строительства. Многочисленность докладов, заявленных к слушанию на секции, указывает на размах работ организованных лишь в самые последние годы институтов общественного питания.

Уже в первый день своих работ, первым после открытия, Съезд заслушал прекрасно оформленный большой доклад проф. Б. И. Збарского (Москеа) о достижениях советской физиологии

в общественном питании.

Перед слушателями были обрисованы работы Центрального Московского, Ленинградского, Харьковского, Одесского, Ростовского, Уральского и других ин-тов общественного питания. Доклад ярко показывал, насколько разносторонне подходят ин-ты к изучаемой проблеме. Здесь и разработка количественной стороны вопроса (калоражи), поиски норы отдельных компонентов, в особенности белков, разработка проблемы витаминов и т. д. и т. д. Докладчик много уделил внимания вопросу о белках в питании, обрисовал все экономическое его значение, но, нам кажется, несколько неправильно его освещал, когда сводил всю проблему белков в питании к проблеме аминокислот. Проблема белка стояла в центре внимания и секции, которая посвятила данному вопросу и слециальное (1-е) заседание. Многочисленные докладчики с разных сторон подходили к ее разрешению.

Проф. А. Ю. Харит (Ленинград) изучал на людях наиболее благоприятное количество белков в питании. Его опыты являются самыми длительными в мировой литературе, но и они, по мнению докладчика, не дают еще окончательного материала для решения вопроса. Докладчик заострил внимание на "максимуме" белка, находя таковой при приеме 150-225 г белка в сутки. При этом отмечается уменьшение хронаксии мышц, что истолковывается докладчиком как увеличение раздражимости их при определенных белковых режимах или как повышение их реактивности. Изменяются пои высоких белковых нагрузках и окислительно-зосстановительные функции организма. Однако, в пределах между физиологическим минимумом и максимумом белка все биохимические и физиологические показатели колеблются в сравнительно небольших границах и являются наиболее благоприятными.

Проф. Н. А. Рожанский (Ростов н/Д) доложил о своих работах по определению питательного качестна белка пищи. По мнению докладчика, в оценке питательной ценности белка химический анализ имеет второстепенное значение. На первом плане должны стоять непосредственные наблюдения отношения питающегося к белковому компоненту разной пищи и к условиям, влияющим на колебания организма в целом и по отщим на колебания организма в целом и по от-

дельным органам к белковым смесям разных пищевых веществ. Докладчик критикует различные старые формулы, предложенные для вычисления биологической ценности белков, и предлагает свою формулу:  $Q = \frac{C}{B}$ , где C — раз-

ница между азотом принятой пищи и выделенным

азотом кала, а B — азот мочи при данной диэте. В отличие от предыдущих двух докладчиков, подходивших к оценке белков в пище, главным образом, с точки эрения их биологической ценности для организма, д-р A. Э. Шарпенак пытается разрешить данную проблему, как и проф. Эбарский, со стороны аминокислотного состава белков. В заведуемом им отделении межуточного обмена Центрального института общественного питания были поставлены работы по изучению питательной ценности различных белковых смесей и изысканию рациональных комбинаций белков в питании.

Исследования быль начаты с изучения аминокислоты состава важнейших пищевых продуктов. Изучен также аминокислотный состав ряда чело-

веческих органов (мышцы и мозг).

Весьма интересную попытку расшифровать феномен "Abnutzungsquote" проделали проф. Збарский и д-р Максимова. Животным, получившим безазотистую пищу, с установившимся отрицательным азотистым балансом, скармливались некоторые аминокислоты (тирозин, триптофан, цистеин и аланин) и их комбинации. Эгим путем авторам удалось достигнуть положительного баланса.

В несколько ином разрезе стоял доклад проф. С. Х. Чукичева (Москва) об олигодинамическом действии белков. Докладчик в результате своих исследований считает возможным объяснить трофическое влияние симпатической нервной системы изменениями в белковом обмене, превращениями белка при его разуплотнении, дающими продукты, близкие к результатам, получающимся при кислотном гидролизе белков.

Большое внимание секция уделила вопросу о нормах детского питания. Этому вопросу было посвящено второе за седание секции. Д-р О. П. Молчанова (Москва) с сотрудниками определяли суточный расход энергии у детей. Для возраста в 8—9 лет калораж оказался равным 1945 калорий, для детей 13—15 лет — 2422 кал. При проверке на детях теоретически для них разработанных физиологических норм выяснилось, что доза белка в 3 г. на 1 кг веса является наиболее благоприятной для лучшей ретенции азота.

Обмен веществ и нормы питания детей дошкольного возраста изучались в Ленинградском Ин-те общ. питания, о чем докладывала проф. О. С. Манойлова. Для исследования было избрано 3 экспериментальных рациона: в 1500, 1800 и 2000 калорий. Изучались азотистый, жировой, углеводный обмен и сдвиг кислотнощелочного равновесия. Наилучшим оказался рацион в 1800 кал. с содержанием 51—59 г. жира и такого же количества белков. При этом рационе были отмечены наиболее благоприятные профили физического развития детей и соответствующие биохимические показатели.

Интересный материал был представлен проф. С. И. Винокуровым (Харьков) по вопросу о рационализации режима питания во время маршей.

 $\mathcal{A}$ окладчик е сотрудниками при исследованиях обмена веществ у красноармейцев во время маршей мог констатировать появление в моче ряда недоокисленных углеродистых соединений с увеличением редукционного коэфициента в среднем на 30%. В период марща количество ацетоновых тел увеличивается вдвое по сравнению с днем обычной работы красноармейцев. Эта тенденция к истощению углеводных запасов при данном виде работы послужила основанием докладчику предложить изменить пищевой рацион во время марша в смысле увеличения или перераспределения углеводистой части рациона. Выделение азота в период марша уменьшается с последующим увеличением в период после работы. Креатининовый коэфициент увеличивается, часто появляется креатин. Докладчик считает необходимым увеличение пайка на 250-300 кал. на каждые добавочные — свыше 25 км — 5 км пути, главным образом за счет углеводистых продуктов.

В порядке дня секции стояли еще вопросы витаминов и авитаминозов и физиология пищеварения. Заседание по витаминам, если не считать прекрасного доклада Л. А. Черкеса (Одесса), не внесло ничего существенно нового по сравнению с теми материалами, которые были доложены Витаминной конференции в Ленинграде (см. "Природа", № 9, 1934). Заседания же по физиологии пищеварения прошли весьма интересно и вызвали очень оживленный обмен мнений. О них упомянуто выше в отчете т. Асратива

А. Харит.

# III. Секция фармакологии и промышленной токсикологии

Работа секции фактически распадалась на две неравновеликих части с значительным преобладанием промышленной токсикологии, на долю которой пришлось почти две трети из общего числа 19 докладов. В "токсикологические" или "фармакологические" дни заседания секции но-

сили весьма различный характер.

Работа секции в области промышленной токсикологии явно отразила все недостатки начального периода развития этой дисциплины: неясность задач экспериментальных исследований в этой области, а отсюда приписывание токсикологической лаборатории несвойственных ей и трудно разрешимых ее методами функций вроде повседневного "биологического" контроля "чистоты" применяемых в производстае веществ вместо расширения и токсикологического обоснования требований к химическому анализу. Отсюда и попытки выделения в качестве особой ветви и чуть ди не оснозного содержания промышленной токсикологии — токсометрии, т.е. комплекса методов, с помощью которых можно было в условиях острого отравления количественно сравнивать степень токсичности различных применяемых в производстве веществ (или даже различной "производственной среды"), причем качественные различия в действии этих веществ и необходимость углубленного изучения характера и механизма их действия не только в остром, нои в особенности в хроническом опыте — оставались в тени. Отсюда и попытки разрешения экспериментальными методами таких вопросов,

как установление предельно допустимых концентраций вредных веществ в воздухе рабочих помещений, когда в действительности решающее слово принадлежит в этом случае клинико-статистическому обследованию рабочих соответственных производств и сопоставлению полученных данных с результатами химического исследования воздуха в этих же производствах.

Наряду с этой типичной для новой диециплины неясностью ее границ и возможностей, развитие промышленной токсикологии в достаточной степени страдало также от эмпиризма в подходе к отдельным проблемам, от отсутствия систематической работы над развитием токсикологической теории. Это создало почву, на которой в области промышленной токсикологии могли возникать и вызывать необходимость в длительной дискуссии представления, совершенно несовместимые с уровнем развития смежных физиологических дисциплин.

Все эти критические замечания были сделаны в оживленных прениях, развернувшихся по докладу Н. С. Правдина и Н. А. Сошественского: "Промышленная токсикология на службе социалистического строительства", а также И. С. Цитовича: "Методика токсометрии у человека". В последнем докладе была представлена попытка экспериментально подойти к установлению минимальных концентраций паров бензина, вызывающих у человека изменения со стороны психической функции и вегетативной нервной системы.

Специально созданная комиссия выработала резолюцию по этой группе докладов (здесь следует еще упомянуть доклад А. М. Черникова: "Методология промышленно-токсикологических исследований"), в которой в качестве "наиболее актуальных практических задач" промышленной токсикологии названы:

 а) "Изучение вчовь появляющихся в промышленности и сельском хозяйстве химических вредностей,

б) участие в гигиенической стандартизации и нормировании (предельно допустимые концентрации и т. д.),

в) систематическое токсикологическое изучение отдельных производственных процессов (токсикология полуфабрикатов, различные методы получения химпродуктов и пр.),

r) разработка методов раннего распознавания вредного действия химических веществ,

д) разработка методов первой помощи при отравлениях и терапии".

Наряду с перечнем важнейших ближайших практических задач, резолюция обращает внимание и на разработку "теоретических проблем общей токсикологии, особенно актуальных для промышленной токсикологии", причем отмечается необходимость изучения "условий механизма действия ядов", обращается особое внимание на изучение хронического воздействия ядов, в частности влияния их на производительность труда, на изучение комбинярованного действия промышленных ядов.

Резолюция подчеркивает также желательность углубления "связи промышленной токсикологии со смежными дисциплинами, принимающими участие в научном обосновании мер по оздоровлению труда (тигиена труда, клиника профессиональных отравлений и др.)". Наконец, резолюция указывает еще, что "ввиду наличия новых св зеобразных задач, стоящих перед промышленной токсикологией, последняя должна расширить методику своих исследований, используя для этого в частности опыт физиологии труда по изучению влияния производственного процесса на человеческий организм. В особенности важно изыскание новых методов выявления хронического отравления, в том числе методов изучения функциональных изменений нервной системы". В заключение резолюция останавливается на некоторых организационных вопросах.

Резолюция была принята на заседании секции. Интересно отметить, что в повестке секции V Съезда впервые появились доклады, посвященные крупным теоретическим проблемам токсикологии. Н. В. Лазарев в докладе "Опыт сопоставления физико-химических свойств органических ядов и продуктов их превращения в организме" показал, что эти превращения протекают в общем в сторону увеличения полярности молекулы, силу чего продукты превращений обладают меньшей по сравнению с самими ядами способностью к прониканию в клетки, меньщей способностью выделяться через легкие и т. д. А. И. Брусиловская ("О распределении предельных углеводородов в тканях") показала, что распределение петролейного эфира в организме в общем хорошо количественно укладывается в рамки Овертон-Мейеровских представлений, за исключением крови, в которой главная роль в смысле связывания подобных наркотиков принадлежит не липоидам, а вероятно гемоглобину. В. М. Каравик и М. М. Лихачев ("О связи между химической природой и биологической активностью гетероциклических арсинов и их ароматических аналогов") сделали интересный вклад в учение о связи между химической структурой и биодогической активностью вещества. А. И. Черкес дал яркую характеристику различных типов токсических аноксемий, а ряд его сотрудников представил интересные материалы к вопросу о механизме действия денитрофенола, а также по вопросу о существовании кронического отравления окисью углерода.

Если во время "токсикологических" заседаний секции часто разворачивались весьма живые прения и выявлялось отсутствие единомыслия по, казалось бы, элементарным вопросам, то "фармакологические" заседания протеквли в более вкадемическом стиле. Чувствовалось, что советская фармакология представляет собою зрелую дисциплину, достигшую весьма высокого научного уровня и в то же время сохранившую большую энергию дальнейшего роста. Из числа сделанных здесь докладов обратили на себя внимание: доклад В. В. Савича ("Влияние различных снотворных на секрецию кищечного сока"), указавщего между прочим на эначительную роль центральной нервной системы в секреции кишечного сока; доклад М. П. Николаева ("Действие вегетативных ядон на сосудо-двигательный центр"), обративщий на себя особое внимание как интересными экспериментальными данными, так и блестящей формой изложения; доклад В. В. Закусова ("О влиянии диатермии почек на выделение ядов"), указавшего на возможность применения этого метода для терапии отравлений.

צט

Большое внимание присутствовавших привлекли также доклады К. Д. Саргина ("Фармакологическое обследование нового растительного сырья") и М. П. Николаева ("Проблема биологической стандартизации лекарственных веществ"), за которыми последовах ряд практических выводов. Созданная затем Комиссия выработала принятую далее секцией резолюдию, обращающую внимание на недостаточную удовлетворительность выпускаемых на рынок лекарственных препаратов, распыленность химико-фармацевтической промышленности, недостаточность лабораторной контрольной и исследовательской работы по лекарственным веществам. Резолюция содержит и организационные предложения: сосредоточение всей химико-фармацевтической промышленности в ведении Наркомздрава, усиление бюджета, кадров и снабжения вузовских кафедр

фармакологии и т. д., с целью широкого вовлечения их в работу по контролю качества продукции этой промышленности и усиления их научной работы.

При обсуждении этой революции было сказанонемало горьких слов о некотором забвении, в котором оказались кафедры фармакологии в связи с тем, что некоторые работники недооценивают роль лечебной медицины на современном этапе социалистического строительства. В то же время было видно, что ряд соответствующих указаний со стороны высших цартийных и правительственных органов вызвал заметное оживление в среде фармакологов, которое в связи с рядом прекрасных докладов на данном Съезде сулит быстрое движение советской фармакологии вперед.

Н.В. Лазарев.

# ПОТЕРИ НАУКИ

Проф. Б. В. Бывов. 27 июня 1934 г. внезапно в своей лаборатории в Ленинградском химикотехнологическом институте скончался профессор Борис Васильевич Бызов — лучший знаток химии и технологии каучука в СССР и один из мировых авторитетов в этой области.

Б. В. Бызов родился в С.-Петербурге, в 1880 г., здесь же окончил Реформатское училище, а затем Университет (1903 г.), после чего отправился за границу, где работал во Фрейбургском университете по органической и физической химии. В Петербургском университете он работал по органической химии под руководством проф. А. Е. Фаворского. В 1904 г., по возвращении из-за границы, Б. В. Бызов поступил на завод "Треугольник" (ныне "Красный Треугольник"), в котором и продолжал работать до самого дня своей смерти. Лаборатория завода в те времена имела узкоаналитические задачи, и работало в ней всего два человека. Но Б. В. сразу поставил себе целью исследование процессов, связанных с технической обработкой каучука. Он знал, что это был единственный путь к замене грубо-эмпирических методов подыскания рецептов резиновых смесей рациональными, позволяющими сознательно придавать продукту нужные свойства. Вместе с тем Б. В. Бызов понял, что нельзя подходить к этим вопросам с точки врения одной только органической химин. Он полагал, что процессы эти надо изучать с физико-химической стороны, в особенности — с коллоидной, так как каучук представляет типичный коллоид. И Б. В. был одним из первых наших химиков, оценивших значение коллоидной химии; вместе с П. П. фон Веймарном и немногими другими он является соавтором первого сборника статей по коллоидной химии, появившегося на русском языке. В своих экспериментальных работах Б. В. обратил главное внимание на процесс вулканивации каучука. Результаты его главнейших работ в этой области

(1910—1921 гг.) изложены в ряде статей в Журн. Русск. Ф.-Х. о-ва, а также в книге "О природе вулканизации". Помимо богатого экспериментального материала здесь дается новая теория вулкан изации. В то время как наиболее распространенная тогда теория Вебера видела в вулкавизации чисто химический процесс соединения серы с углеводородом каучука, Б. В. берет исходной точкой адсорбционную теорию В. Оствальда, находившую мало сторонников. Прослеженный Б. В. ход вулканизации приводит его к убежденцю, что первая стадия горячей вулканизации заключается в набухании каучука как коллонда в расплавленной сере; процесс этот сопровождается адсорбцией серы каучуком, причем сера остается в каучуке в виде коллоидной дисперсии, улучщающей физические свойства каучука. Так получаются мягкие изделия в технике. Параллельно начинается и химическое связывание серы каучуком, которое, однако, приобретает доминирующее значение лишь при значительном содержании серы и продолжительном нагревании (в роговом каучуке). Изучена была также и холодная вулканизация: эдесь сперва адсорбируется клористая сера, как таковая, а затем она является источником серы, связываемой химически каучуком. Эта данная Б. В. теория вулканизации ваняла ныне видное место в науке о каучуке. В своих дальнейших работах Б. В. продолжал изучение механизма вулканизации в различных условиях. Когда в ревиновую промышленность введены были ускорители вулканизации, Б. В. занялся изучением их; он дал теорию действия органических ускорителей и предложил ряд новых минеральных ускорителей. Точно так же много внимания он уделял. вопросу старения каучука, дав ряд ценных работ в этом направлении. Им же прослежено вредное действие некоторых металлов (напр. меди), основанное на вызываемой ими дезаггрегации каучука, . облегчающей процессы окисления. Впрочем, про--

цессы старения самого каучука, по Б. В., являются результатом не окисления, а изменения состояния

каучука во времени.

Все эти исследования давали Б. В. возможность понимать значени: принятых в резяновой промышленности приемов обработки каучука, роль различных составных частей резяновых смесей, причины тех или иных недостатков изделий или неудач производства. Поэтому им всегда давались денные практические указания, радикально разрешавшие вопросы производства, и нет возможности перечислить хотя бы важнейшие практические вадачи, им решенные. После революции Центральная лаборатория "Красного Треугольшка" под его руководством выросла в крупное учреждение, где работало больше сотни сотрудников и где, помимо текущей работы, выполнялся ряд исследовательских работ.

Кроме этих работ, касавшихся естественного каучука, Б. В. Бызов с 1915 г. стал заниматься и вопросами синтеза каучука. После ряда опытов получения дивинила из спирта, эфира, гликоля, он остановился на получении дивинила путем крекинга нефти и ее погонов. Он указал условия крекинга, при которых выход дивинила значительно возрастает. Его способ был разработан не только в лабораторном, но и в заводском размере, и изделия из нефтяного каучука оказались вполе удовлетворительными. Если способ этот пока и не получил должного развития, то все же трудно сомневаться, что в будущем наяболее экономным сырьем для получения дивинила

явится именно нефть.

Кроме своей работы на заводе, Б. В. с 1915 г. стал работать и в вузах. Так, с 1915 по 1924 г. он был преподавателем (с 1919 г. профессором) анзаитической химии в Женском политехническом (впоследствии 2-м Политехническом) институте: с 1918 г. он там был деканом химического факультета. В связи с этим, им написано были руководства по качественному (выдержавшее 8 изданий) и по количественному анализу (5 изданий). С 1920 г. по 1930 г. Б. В. состоял профессором физической химии в Педагогическом институте (ныне им. Герцена). Здесь им было положено прочное начало научно-исследовательской работе по коллоидной химии - работе, которая продолжается ныне его учениками. Но особенно важна его педагогическая деятельность в Технологическом (ныне Химикотехнологическом) институте (с 1923 г.), где он основал кафедру химии и технологии каучука и устроил лабораторию, где скоро вакипела исследовательская работа в тесной связи с резиновой промышленностью. Ныне лаборатории этой присвоено его имя. Она успела дать ряд молодых инженеров нашей резиновой промышленности. Вместе с тем, Б. В. делал очень много и для повышения кзалификации работающих уже на произзодстве инженеров. Им читались постоянно лекции на "Кр. Треугольнике", доклады в резиновой секции НИТОХ, где он являлся организатором и руководителем. Великолепно зная всю литературу по каучуку, Б. В. не жалел времени и сил, чтобы в сжатых, но содержательных и ясных докладах делиться своими знаниями со всеми резинщиками и сообщать им все последние достижения науки и техники. С этой целью он развивал и большую литературную деятельность; был членом редакции всех резиновых журналоз



Проф. Б. В. Бывов.

у нас, помещая в них, кроме оригинальных статей, ряд обзоров новейшей литературы, редактировал ряд книг и переводов по химии и технологии каучука, писал их и сам (напр. "Естественный каучук"). Он начал писать общирный курс по химии и технологии каучука, но смерть прервала эту работу. Всего им опубликовано 65 научных озбот

Несмотря на то, что научная и педагогическая работа отнимала у Б. В. почти все время, он всегда был активным общественником. Он состоял председателем Отд. прикладной Химии Ленинградского Научно-исследовательского химического общества, председателем резиновой секции НИТОХ, локального бюро СНР в Химико-

технологическом институте.

При всей своей кипучей работе, Б. В. Бызов всегда находил время для музыки, литературы и живописи, которыми он очень интересовался, и где он обладал большими познаниями и вкусом. Интересный и остроумный собеседник, всегда внимательно относившийся к своим сотрудникам, всегда готовый притти им на помощь советом и делом, Б. В. пользовался всеобщей любовью своих товарищей и учеников. 30-летний юбилей его деятельности, отпразднованный за две недели до его смерти, встретил горячий отклик не только работников резиновой промышленности, но и всей химической общественности Ленинграда. Рано прервала смерть его деятельность, многого можно было еще от него ожидать. Но он оставил больщое наследство работ и идей, успел создать целую школу резинщиков-исследователей, и его даборатория будет развиваться дальше трудами его учеников и последователей.

Проф. Р. Шода. Мировая наука понесла тяжелую потерю в лице недавно скончавшегося профессора ботаники Женевского университета R. Chodat. Покойный ученый родился в 1865 г. в горах Швейцарии, около Берна; сначала он готовил себя к фармацевтической деятельности, но вскоре под влиянием профессоров Женевского университета всецело посвятил себя ботанической доятельности. С 1888 г. Шода начал чтение доцентского курса, а в 1900 г. занял кафедру ботаники в Женевском университете. Период заведывания ботанической кафедрой Шода несомненно составит одну из хучших страниц в истории Женевского университета. Блестящий лектор, прекрасно владевший искусством не только излагать, но и зарисовывать все им сообщаемое на лекциях, он привлекал многие годы не только всю молодежь университета, но также и многих сторонних слушателей.

Лаборатория Шода была постоянно занята как университетской молодежью, так и рядом ученых, приезжавших сюда для повышения своей квалификации из различных стран мира. Ho своим широким интересам и глубокой эрудидии в вопросах естествознания Шода мог считаться энциклопедистом XX столетия. Его научные интересы охватывали почти все области ботанических знаний. Весьма много внимания Шода уделял вопросам изучения биологии, морфологии и систематики зеленых рослей, общей микробиологии и, в частности, ферментам. Широко пропагандируя углубленное ивучение предметов в лаборатории, Шода умел увязывать эту работу с полевыми исследованиями. Он ежегодно организовывал ботанические экскурсии со своими учениками в различные области Южной Европы, — главным образом, Средиземноморские берега. Его также интересовал растительный мир далеких стран — Южной и Северной Америки, где он успел сделать многое для изучения растительности.

Перу Шода принадлежит классический учебник ботаники Principes de botanique, вышедший



Проф. Р. Шода.

тремя изданиями. В течение своей 47-летней деятельности Шода успел опубликовать 472 ученых труда. Ученики Шода во многих странах света занимают видное положение в ученом мире, в числе их немало русских и славян из различных стран Балканского полуострова. Шода всегда был активным участником во всех международных предприятиях и конгрессах. В течение ряда лет Шода был ректором университета, отдавая этому делу все свои силы и энания. Вся эта многосторонняя деятельность Шода вплетает новые лавры в славную, более чем трехсотлетнюю историю Женевского университета. Несомненно, что натуралисты всего мира навсегда сохранят светлую память о Шода, как ученом и общественном деятель.

И. Палибин.



Напечатано по распоряжению Академии Наук СССР

Октябрь 1934 г.

Непременный секретарь вкадемик В. Волгин.

Ответственный редактор академик А. А. Борисяк.

Члены редвиционной коллегии Акал. С. И. Вавилов, вкед. Б. А. Келлер, вкад. Н. С. Курнаков, проф. Я. М. Урановский (вам. отв. редактора). проф. А. Ю. Харит, проф. Ю. Ю. Шаксель (Prof. Dr. J. Schazel).

Ответственный секретарь редакции д-р М. С. Королициий.

Технический редактор А. Д. Покровский. — Ученый корректор М. М. Севастьянов.
Обложка работы А. А. Ушина.

Сдяно в чабор 7 октября 1934 г. — Подписано к печати 31 октября 1934 г.

Ленгордит № 28244. — Бум. 72 × 110 см. — 53/4 печ а. — 72 800 тип. вн. и л. — Тираж 7000. — АНИ № 552. — Заков № 441.

### РУКОВОДИТЕЛИ ОТДЕЛОВ И СОТРУДНИКИ, "ПРИРОДЫ"

**Шатематика.** Акад. С. Н. Бернштейн (редактор отдела), доц. Б. И. Сезил (пом. ред.), акад. И. М. Виноградов, доц. В. Д. Купрадзе и др.

Физика и астрономия. Акад. С. И. Вавилов (редактор отдела), проф. Ю. П. Шеин (пом. ред. по отд. физики), доц. М. С. Эйгенсон (пом. ред. по отд. астрономии), доц. В. А. Амбарцумиан, акад. А. А. Белопольский, доц. М. П. Бронштейн, проф. А. Б. Вериго, доц. Б. М. Вул, почетн. чл. АН проф. С. П. Глазенап, Л. В. Грошев, Д. И. Еропкин, проф. Н. И. Идельсон, акад. П. П. Лаварев, чл.-корресп. АН проф. Г. С. Ландсберг, акад. В. Ф. Миткевич, чл.-корресп. АН проф. П. М. Никифоров, чл.-корресп. АН проф. Б. В. Нумеров, чл.-корресп. АН проф. К. Д. Покровский, акад. Д. С. Ромдественский, акад. Н. Н. Семенов, чл.-корресп. АН Д. Л. Талмуд и др.

Жимин. Акад. Н. С. Курнаков (редактор отдела), доц. М. А. Бендецкий (пом. ред.), проф. М. А. Блох, А. П. Виноградов, проф. А. А. Гринберг, проф. С. Н. Данилов, проф. О. Е. Звягимцев, А. В. Лововой, проф. Б. Н. Меншуткин, проф. Н. А. Орлов, А. Д. Петров, инж. Н. И. Родный, проф. В. С. Садиков, чл.-корресп. АН проф. Н. И. Степанов, проф. Н. А. Трифонов, чл.-корресп. АН проф. В. Г. Хлопин, проф. А. А. Яковкин и др.

Геологии с палеонтологией. Акад. А. А. Борисяк (редактор отдела), доц. В. А. Ковда (пом. ред.), акад. А. Д. Архингельский, чл.-корресп. АН проф. Д. С. Белянкин, акад. В. И. Вернадский, президент Всесоюзн. Акад. Наук акад. А. П. Карпинский, акад. Ф. Ю. Левинсон-Лессинг, проф. Б. Л. Личков, акад. В. А.. Обручев, Ю. А. Орлов, акад. А. Е. Ферсман, чл.-корресп. АН проф. А. В. Шубников, проф. Я. С. Эдельштейн и др.

Общая биология. Проф. Ю. Ю. Шаксель (Prof. Dr. J. Schaxel) (редактор отдела), проф. Б. Н. Вишневский, С. Я. Залкинд, проф. З. С. Каунельсон, чл.-корресп. АН проф. Н. К. Кольцов, проф.

А. В. Немилов, проф. П. Фонвиллер (Prof. Dr. Vonwiller), проф. Н. Г. Хлопин и др.

Ботавика. Акад. Б. А. Келлер (редактор отдела), чл.-корресп. АН проф. Н. А. Буш, проф. Е. В. Вульф, проф. Н. Н. Иванов, чл.-корресп. АН проф. Б. Л. Исаченко, акад. В. Л. Комаров, проф. А. Н. Криштофович, акад. ВУАН В. Н. Любименко, И. В. Мичурин, проф. В. Ф. Раздорский, акад. А. А. Рихтер, проф. В. А. Траншель, проф. Б. А. Федченко, акад. ВУАН А. В. Фомин, проф. К. А. Фляксбергер, акад. ВУАН Н. Г. Холодный и др.

Зоология. Акад. А. Н. Северцов (редвитор отделя), проф. Д. М. Федотов (пом. ред.), чл.-корресп. АН проф. Л. С. Берг, проф. С. Н. Боголюбский, проф. К. М. Дерюгин, проф. В. А. Догель, акад. С. А. Зернов, чл.-корресп. АН проф. Н. М. Книпович, проф. Н. Я. Кузнецов, Г. У. Линдберг, проф. Б. С. Матвеев, проф. Е. Н. Павловский, М. И. Тихий, А. Я. Тугаринов, проф. Б. Н. Шванвич, проф. П.Ю. Шмидт, проф. В. Л. Якимов и др.

Физиология. Чл.-корресц. АН проф. Л. А. Орбели (редактор отдела), д-р Э. А. Асратян (пом. ред.), проф. К. М. Быков, проф. Б. М. Завадовский, проф. М. М. Завадовский, проф. Г. П. Зеленый, проф. В. С. Исупов, проф. Х. С. Коштояну, Е. М. Крепс, доц. Ю. В. Медведев, акад. И. П. Павлов, проф. Н. А. Подкопаев, чл.-корресп. АН проф. А. А. Ухтомский, проф. А. Ю. Харит, проф. Л. С. Штерн, проф. В. А. Энгельгардт и др.

Генетика. Акад. Н. И. Вавилов (редактор отдела), Ю. Я. Керкис, д-р. Д. Костов (Dr. D. Kostoff), Т. К. Лепин, проф. Г. Г. Мёллер (Prof. H. J. Muller), акад. ВУАН А. А. Сапегин в др.

**Микробнология.** Акад. Г. А. Надсон (редактор отдела), д-р А. А. Имшенецкий (пом. ред.), чл.-корресп. АН проф. Г. Д. Белоновский, Т. Л. Гинзбург-Карагичева, проф. В. П. Израильский, проф. Л. И. Рубенчик, проф. Б. П. Эберт и др.

**Почвоведение.** Чл. корресп. АН проф. Б. Б. Полынов (редактор отдела), проф. Р. И. Аболин, И. Н. Антипов-Каратаев, проф. А. М. Панков, чл. корресп. АН Л. И. Прасолов и др.

История и философия естествознания. Проф. Я. М. Урановский (редактор отдела), проф. С. Ф. Васильев, проф. Б. Н. Выропаев, чл.-корресп. АН проф. Б. М. Гессен, доц. Б. М. Кедров, проф. А. А. Максимов (Москва), проф. Г. С. Тымянский, проф. Р. А. Янковский и др.

В журнале принимают также участие: проф. В. Я. Альтбері, акад. А. А. Байков, инж. В. Н. Васильев, чл.-корресп. АН проф. В. Г. Глушков, проф. Н. А. Копылов, проф. Н. Н. Кувнецов-Угамский, проф. П. А. Молчанов, почетн. чл. АН проф. Н. А. Моровов, проф. Б. П. Мультановский, А. И. Толмачев и др.

### издательство академии наук ссср

# на 1935 год открыта подписка

= НА ЕЖЕМЕСЯЧНЫЙ ПОПУЛЯРНЫЙ = ЕСТЕСТВЕННО-ИСТОРИЧЕСКИЙ ЖУРНАЛ ИЗДАВАЕМЫЙ АКАДЕМИЕЙ НАУК СССР

24-й год издания

# "ПРИРОДА"

24-й год издания

Ответственный редактор акад. А. А. БОРИСЯК

Члены редакционной коллегии: акад. С. И. Вавилов, акад. Б. А. Келлер, акад. Н. С. Куршаков, проф. Я. М. Урановский (зам. отв. редактора), проф. А. Ю. Харит, проф. Ю. Ю. Шаксель (Prof. Dr. J. Schaxel).

Отв. секретарь редакции д-р М. С. Королицкий.

Журнал популяризирует достижения современного естествознания в СССР и за границей, наиболее общие вопросы техники и медицины и освещает их связь с социалистическим строительством. Информируя читателей о новых данных в области конкретного знания, журнал вместе с тем освещает общие проблемы естественных наук, преодолевая реакционные направления в теоретическом естествознании.

В журнале представлены все основные отделы естественных наук, организованы также отделы: история в философия естествовнания, новости науки, научные съевды и конференции, жизнь институтов и лабораторий, критика и библиография.

Редакторами отделов являются: математики — акад. С. Н. Бернштейн; фивики и астрономии — акад. С. И. Вавилов; химии — акад. Н. С. Курнаков; геологии с палеонтологией — акад. А. А. Борисяк; общей биологии — проф. Ю. Ю. Шаксель (Prof. Dr. J. Schaxel); ботаники — акад. Б. А. Келлер; зоологии — акад. А. Н. Северцов; физислогии — чл.-корреси. АН проф. Л. А. Орбели; генетики — акад. Н. И. Вавилов; микробиологии — акад. Г. А. Надсон; почвоведения — чл.-корреси. АН проф. Б. Б. Полынов.

Журнал рассчитан на научных работников и аспирантов: естественников и общественников, на преподавателей естествознания высших и средних школ. Журнал стремится удовлетворить запросы всех, кто интересуется зовременным состоянием естественных наук, в частности широкие круги работников прикладного внамия, сотрудников отраслевых институтов: физиков, химиков, растениеводов, животноводов, инженерно-технических, медецинских работников и т. д.

# ПОДПИСНАЯ ЦЕНА: На год за 12 № № . 15 руб. — коп. на 1/2 года за 6 № . 7 руб. 50 коп.

Педписку и деньги направаять в Сектор распространения Надательства Академии Наук СССР: Ленинград 53, В. О., Менделеевская лин., 1, тел. 5-92-62. Подписка принимается также доверенными Издательства, снабженными специальными удостоверениями.

Редакция: Ленинград 53, В. О., Менделеевская лин., 1, тел. 669-38 и 555-78.