

ние температуры осадительной ванны приводит к росту гидравлической проницаемости мембран и снижению коэффициента задерживания. Одновременно уменьшается и механическая прочность пленок из-за увеличения нарушений упорядоченности их структуры. Особенно резкое падение прочности наблюдается при температуре осадительной ванны выше 50 °С. Следует отметить, что колебания толщины набухших пленок (до 20 %) вызывают некоторое искажение общей закономерности изменения характеристик мембран.

Сопоставление характеристик мембран, полученных из растворов целлюлозы в системе ДМАА — LiCl, показывает, что экспериментальные мембраны отличаются высокими значениями гидравлической и диализной проницаемости, в 1,5—2 раза превосходящими значения промышленных пленок. Опытные мембраны отличаются высокими показателями эффективности удаления метаболитов со «средней» молекулярной массой. Высокие транспортные характеристики мембран объясняются малой степенью упорядоченности надмолекулярной структуры пленок. В ряде случаев это приводит к снижению механической прочности образцов, но эксплуатационные показатели большинства экспериментальных мембран могут быть признаны приемлемыми и практически соответствуют значениям мембран «Купрофан» — наиболее распространенных гемодиализных пленок. Немаловажным является и введение в мембраны минимального количества пластификатора (в 3—6 раз меньше, чем для промышленных аналогов). Это позволяет существенно снизить вероятность возникновения нежелательных осложнений, вызываемых вымыванием пластификатора из мембраны в кровь пациента [7].

Таким образом, проведенные исследования показали, что после соответствующих лабораторных доработок экспериментальные мембраны могут быть предложены для клинических испытаний.

Список литературы

1. Полимеры медицинского назначения. М., 1981. С. 53.
2. Зезин А. Б., Эльце фон Б. С. // Итоги науки и техники: Химия и технология высокомолекулярных соединений. М., 1976. Т. 10. С. 96.
3. Бильдюкевич А. В., Праценко В. Е., Каталевский Е. Е., Дубяга В. П. // Тез. докл. Всесоюз. конференц.: Химия, технология и применение целлюлозы и ее производных. Черкассы, 1985. С. 8.
4. Болотникова Л. Р., Данилов С. Н., Самсонова Т. И. // ЖПХ. 1966. Т. 39. № 1. С. 176.
5. Венгерова Н. А., Высотина Т. А., Селина Т. М. и др. // Хим.-фармацевт. журн. 1980. № 7. С. 32.
6. Венгерова Н. А., Высотина Т. А., Куценко О. Б. и др. Там же. 1979. № 6. С. 93.
7. Левина С. Я., Перова Н. М., Лаппо В. Г., Каминская Н. М. // Третья Всесоюз. конференц. по мембранным методам разделения смесей. Владимир, 1981. Ч. 2. С. 341.

УДК 536.758+547.85

М. Л. ФРЕНКЕЛЬ, Г. Я. КАБО

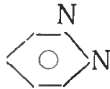
РАСЧЕТ ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ АЗОТСОДЕРЖАЩИХ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ ПО МОЛЕКУЛЯРНЫМ ДАННЫМ. I. ПОЛИАЗИНЫ

Настоящая работа выполнена с целью получения системы термодинамических данных для шестичленных азотсодержащих гетероциклических соединений, важных в промышленном отношении и представляющих теоретический интерес, а также для демонстрации эффективности сочетания статистических расчетов с аддитивными оценками.

Статистические расчеты термодинамических функций выполнены в приближении «жесткий ротатор — гармонический осциллятор» для

5 полиазинов: пиридазина, пиримидина, пиразина, триазина-1, 3, 5 и тетразина-1, 2, 4, 5.

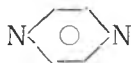
Исходные молекулярные и спектральные данные, использованные при выполнении статистических расчетов, приведены ниже.



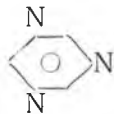
Пиридазин. Молекулярная масса 80,089, группа симметрии C_{2v} , число симметрии наружного вращения $\sigma=2$ (идентичность E и ось второго порядка C_2). Произведение главных центральных моментов инерции, вычисленное нами на основании структурных параметров, определенных по данным рентгеноструктурного анализа [1], составило $I_A I_B I_C = 5,37 \cdot 10^{-114} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$. Колебательные вклады рассчитывались исходя из значений частот колебаний, приведенных в [1]: 367, 421, 619, 661, 751, 760, 906, 936, 962, 987, 1006, 1052, 1063, 1158, 1239, 1283, 1414, 1446, 1565, 1578, 3060 (4) см^{-1} . Зависимость $\Delta_f H^0(T)$ вычислялась на основании величины $\Delta_f H_{298}^0 = 278,32 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [2].



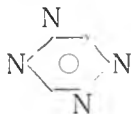
Пиримидин. $M=80,089$, группа симметрии C_{2v} , $\sigma=2$ (E, C_2). По структурным параметрам, определенным в [3], вычислено произведение главных центральных моментов инерции $I_A I_B I_C = 4,96 \cdot 10^{-114} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$. На основании [1] выбраны частоты: 344, 394, 623, 667, 679, 724, 814, 870, 980, 991, 1053, 1074, 1137, 1160, 1227, 1304, 1393, 1466, 1566 (2), 3050 (4) см^{-1} . $\Delta_f H_{298}^0 = 196,61 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [2].



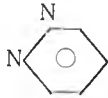
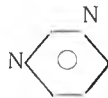

Пиразин. $M=80,089$, группа симметрии D_{2h} , $\sigma=4$ ($E, 3C_2$). Произведение главных центральных моментов инерции пиразина $I_A I_B I_C = 5,09 \cdot 10^{-114} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$ вычислено по структурным параметрам, определенным в [4, 5]. Частоты колебаний, отобранные в [1] на основании сопоставления нескольких теоретических и экспериментальных работ 400, 417, 609, 641, 703, 753, 786, 925, 950, 1015, 1021, 1063, 1135, 1232, 1346, 1350, 1413, 1490, 1523, 1534, 3070 (4) см^{-1} , использованы нами для вычисления колебательных вкладов в термодинамические функции. $\Delta_f H_{298}^0 = 196,06 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ [2].

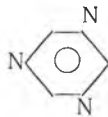
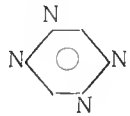


Триазин-1, 3, 5. $M=81,077$, группа симметрии D_{3h} , $\sigma=6$ ($E, 3C_2, 2C_3$). Произведение главных центральных моментов инерции $I_A I_B I_C = 4,48 \cdot 10^{-114} \text{ г}^3 \cdot \text{см}^6$ вычислено нами на основании структурных параметров, приведенных в [6]. Частоты нормальных колебаний взяты из [1]: 340 (2), 676 (2), 737, 830 (2), 925, 992, 1068, 1132, 1174 (2), 1278, 1410 (2), 1556 (2), 3050 (3) см^{-1} . Значение $\Delta_f H_{298}^0 = 239,20 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$ получено в [7] аддитивно-групповым методом.



Значения термодинамических функций полиазинов в состоянии идеального газа
(размерность S_T^0 , $(-G_T^0 - H_T^0)/T$, $(H_T^0 - H_0^0)/T$, c_p [Дж·моль⁻¹·К⁻¹], $\Delta_f H_T^0$, $\Delta_f G_T^0$ [кДж·моль⁻¹])

Вещество	T, К	298,15	300	400	500	600	700	800	900	1000
Пиридазин 	S_T^0	281,41	281,85	307,05	331,80	355,54	377,98	399,02	418,78	437,33
	$(-G_T^0 - H_T^0)/T$	235,47	235,73	250,39	264,20	277,45	290,24	302,54	314,34	325,72
	$(H_T^0 - H_0^0)/T$	45,94	46,12	56,64	67,60	78,09	87,74	96,48	104,44	111,61
	c_p	74,92	75,42	100,52	121,73	138,71	152,22	163,14	172,13	179,62
	$\Delta_f H_T^0$	278,3	278,2	274,1	271,1	269,0	267,7	266,9	266,5	266,5
	$\Delta_f G_T^0$	336,2	336,5	356,6	377,6	399,2	421,0	442,9	464,9	487,0
Пиримидин 	S_T^0	282,50	282,96	308,56	333,49	357,38	379,81	400,99	420,86	439,34
	$(-G_T^0 - H_T^0)/T$	235,66	235,95	250,91	264,92	278,37	291,24	303,69	315,69	327,20
	$(H_T^0 - H_0^0)/T$	46,84	47,01	57,65	68,57	79,01	88,57	97,30	105,17	112,14
	c_p	76,42	76,88	101,56	122,44	139,17	152,55	163,39	172,30	179,74
	$\Delta_f H_T^0$	196,6	196,5	192,5	189,6	187,6	186,4	185,6	185,3	185,2
	$\Delta_f G_T^0$	254,1	254,5	274,5	295,3	316,6	338,2	360,0	381,8	403,7
Пиразин 	S_T^0	275,41	275,87	301,09	325,77	349,40	371,76	392,78	412,41	430,91
	$(-G_T^0 - H_T^0)/T$	229,40	229,65	244,37	258,17	271,43	284,18	296,53	308,25	319,61
	$(H_T^0 - H_0^0)/T$	46,01	46,22	56,72	67,60	77,97	87,58	96,25	104,16	111,30
	c_p	75,21	75,67	100,31	121,22	138,08	151,59	162,55	171,59	179,12
	$\Delta_f H_T^0$	196,1	196,0	191,9	188,8	186,7	185,3	184,5	184,5	184,0
	$\Delta_f G_T^0$	255,7	256,1	276,8	298,4	320,5	342,9	365,5	388,1	410,8

Вещество	T, К	298,15	300	400	500	600	700	800	900	1000
Триазин-1, 3, 5 	S_T^0	272,21	272,65	296,49	319,60	341,61	362,14	381,58	399,64	416,57
	$(-G_T^0 - H_0^0)/T$	226,29	226,57	241,07	254,48	267,20	279,14	290,89	301,99	312,63
	$(H_T^0 - H_0^0)/T$	45,92	46,08	55,42	65,12	74,41	83,00	90,69	97,65	103,95
	c_p	71,95	72,37	94,28	112,98	127,96	139,88	149,46	157,24	163,68
	$\Delta_f H_T^0$	239,2	239,1	235,6	233,2	231,7	230,9	230,6	230,7	231,1
	$\Delta_f G_T^0$	307,2	307,6	331,0	355,1	379,7	404,4	429,2	454,1	478,9
Тетразин-1, 2, 4, 5 	S_T^0	274,24	274,69	297,00	318,45	338,72	357,73	375,28	391,82	407,17
	$(-G_T^0 - H_0^0)/T$	229,27	229,56	243,62	256,46	268,50	279,97	290,73	301,13	311,01
	$(H_T^0 - H_0^0)/T$	44,97	45,13	53,38	61,99	70,22	77,76	84,55	90,69	96,16
	c_p	68,02	68,39	87,80	104,41	117,58	127,96	136,16	142,72	148,08
	$\Delta_f H_T^0$	450,9	450,8	447,8	446,0	446,1	444,9	445,1	445,8	446,6
	$\Delta_f G_T^0$	525,6	526,1	551,7	577,9	604,4	630,9	657,5	684,0	710,5

Тетразин-1, 2, 4, 5. $M=82,07$, группа симметрии D_{2h} , $\sigma=4$ ($E, 3C_2$). Исходя из данных по дифракции электронов [10] рассчитано произведение моментов инерции $I_A I_B I_C = 4,04 \cdot 10^{-114}$ г³·см⁶. Частоты колебаний, выбранные для расчета, взяты из [1]: 319, 340, 639, 737, 775, 890, 925, 990, 1085, 1106, 1187, 1200, 1278, 1434, 1489, 1543, 3040, 3070 см⁻¹. Величина $\Delta_f H_{298}^0$, рассчитанная аддитивно-групповым методом, составляет 450,91 кДж·моль⁻¹ [7].

Рассчитанные значения S_T^0 , c_p , $(H_T^0 - H_0^0)/T$, $(-G_T^0 - H_0^0)/T$, $\Delta_f H_T^0$, $\Delta_f G_T^0$ в приближении идеального газа представлены в табл. 1.

Для разработки процедуры аддитивного расчета термодинамических свойств используем схему, основанную на учете атом-атомных взаимодействий, ранее показавшую высокую эффективность при расчете энергетических характеристик молекул полиазинов [7] к расчету других термодинамических величин на базе результатов, полученных методами статистической термодинамики в настоящей работе. Тогда термодинамические свойства ряда полиазинов могут быть представлены в виде суммы по пяти параметрам:

$$P_i = \sum_{j=1}^5 A_{ij} X_j, \quad (1)$$

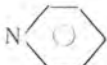
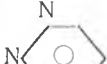
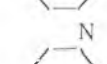
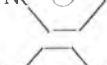
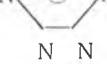
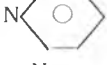

где $X_1 = P_{C_6H_6}$; $X_2 = P_{C_5H_5N} - P_{C_6H_6}$; $X_3 = P_{C_4H_4N_2-1,2} - P_{C_6H_6}$; $X_4 = P_{C_4H_4N_2-1,3} - P_{C_6H_6}$; $X_5 = P_{C_4H_4N_2-1,4} - P_{C_6H_6}$; $P_i - i$ -е термодинамическое свойство; A_{ij} —число взаимодействий типа J в расчете i -го свойства P . Мы приняли X_1 точно равным значениям соответствующих свойств бензола: $c_p(298K) = 81,65$; $(H_{298}^0 - H_0^0)/298 = 47,73$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹ [8]. Вклады в энтропию определялись для асимметричных значений $S_T^\sigma = S_T^0 + R \ln \sigma$, поскольку симметрия явно нарушает аддитивность S_T^0 . Поэтому значение X_1 для расчета энтропии, определенное на основании значения $S_{298}^0 = 269,20$ Дж × моль⁻¹·К⁻¹ [8] и $\sigma = 12$ (бензол относится к группе симметрии D_{6h}), составляет 289,80 Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Ранее определены термодинамические функции пиридина [9], значения которых при 298,15 К составляют: $c_p = 78,10$; $(H_T^0 - H_0^0)/T = 46,81$; $S_T^0 = 282,80$ Дж·моль⁻¹·К⁻¹. Учитывая, что для пиридина $\sigma = 2$ (группа симметрии C_{2v}), $S_T^\sigma = 288,50$ Дж·моль⁻¹ × К⁻¹. Таким образом, значения четырех параметров X_2, \dots, X_5 могут быть определены на основании величин соответствующих функций пяти полиазинов, полученных в настоящей работе в результате статистических расчетов, и пиридина. Матрица коэффициентов A_{ij} для полиазинов в данной аддитивной схеме приведена в [7]. Система шести линейных уравнений (1), соответствующих термодинамическим функциям шести полиазинов, с четырьмя неизвестными X_2, X_3, X_4 и X_5 минимизировалась методом нан-

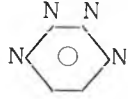
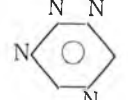
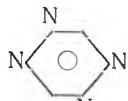
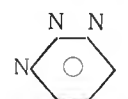
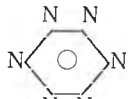
Таблица 2

Аддитивные постоянные (Дж·моль⁻¹·К⁻¹) для расчета термодинамических функций полиазинов в состоянии идеального газа ($T=298,15$ К)

Тип постоянной	Обозначение	Значение постоянной		
		S_T^σ	$(H_T^0 - H_0^0)/T$	c_p
$P_{C_6H_6}$	X_1	289,80	47,73	81,65
$P_{C_5H_5N} - P_{C_6H_6}$	X_2	-1,29	-0,81	-3,05
$P_{C_4H_4N_2-1,2} - P_{C_6H_6}$	X_3	-2,42	-1,67	-6,59
$P_{C_4H_4N_2-1,3} - P_{C_6H_6}$	X_4	-2,14	-1,35	-6,16
$P_{C_4H_4N_2-1,4} - P_{C_6H_6}$	X_5	-2,69	-1,61	-6,30

Сопоставление термодинамических данных, рассчитанных методом статистической термодинамики и по аддитивным вкладам ($T=298,15$ К) для состояния идеального газа

Соединение	Группа симметрии	σ	S_T^σ , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			c_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
			статистический расчет	аддитивность	Δ	статистический расчет	аддитивность	Δ	статистический расчет	аддитивность	Δ
	C_{2v}	2	288,50	288,51	0,01	46,81	46,92	0,11	78,10	78,60	0,50
	C_{2v}	2	287,18	287,38	0,20	45,94	46,06	0,12	74,92	75,06	0,14
	C_{2v}	2	288,27	287,66	0,61	46,84	46,38	0,46	76,42	75,49	0,93
	D_{2h}	4	286,91	287,11	0,20	46,01	46,12	0,11	75,21	75,35	0,14
	C_{2v}	2	—	286,69	—	—	45,47	—	—	71,46	—
	C_1	1	—	286,42	—	—	45,53	—	—	71,75	—
	D_{3h}	6	287,00	287,25	0,25	45,92	46,14	0,22	71,95	72,32	0,37

Соединение	Группа симметрии	σ	S_T^σ , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			$\frac{H_T^0 - H_0^0}{T}$, Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹			c_p , Дж·моль ⁻¹ ·К ⁻¹		
			статистический расчет	аддитивность	Δ	статистический расчет	аддитивность	Δ	статистический расчет	аддитивность	Δ
	C_{2v}	2	—	285,29	—	—	44,89	—	—	67,66	—
	C_{2v}	2	—	286,17	—	—	45,21	—	—	68,09	—
	D_{2h}	4	285,74	285,62	0,12	44,97	44,95	0,02	68,02	67,95	0,07
	C_{2v}	2	—	285,53	—	—	44,58	—	—	63,80	—
	D_{3h}	12	—	285,33	—	—	44,22	—	—	59,45	—

меньших квадратов, а затем решалась методом Гаусса. Величины аддитивных вкладов в c_p , $(H_T^0 - H_0^0)/T$ и S_T^0 для $T = 298,15\text{K}$ представлены в табл. 2.

Эти постоянные описывают термодинамические свойства исходных полиазинов с очень высокой точностью, а термодинамические параметры остальных полиазинов, в том числе и гипотетических CHN_5 и N_6 , могут быть получены из соотношений типа (1) (табл. 3).

Следует отметить близость значения S_T^0 для всего семейства представленных полиазинов, которые отличаются не более чем на $\sim 3 \text{ Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$. С учетом чисел симметрии наружного вращения, приведенных в табл. 3, значения S_T^0 ($\text{Дж} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) для 298,15 К составляют: для триазина-1, 2, 3—280,93; триазина-1, 2, 4—286,42; тетразина-1, 2, 3, 4—280,13; для тетразина-1, 2, 3, 5—280,41; пентазина—279,77 и для гексазина—264,67.

Таким образом, сочетание строгих статистических расчетов с приближенными аддитивными методами является эффективным способом уменьшения дефицита термодинамических данных и проверки согласованности термодинамических величин.

Список литературы

1. Свердлов Л. М., Ковнер М. А., Крайнов Е. П. Колебательные спектры многоатомных молекул. М., 1970.
2. Cox J. D., Pilcher J. Thermochemistry of organic and organometallic compounds. L., 1970.
3. Wheatly P. J. // Acta cryst. 1960. V. 13. P. 80.
4. Wheatly P. J. Ibid. 1957. V. 10. P. 182.
5. Cox E. G., Cruickshank A. // Nature. 1955. V. 175. P. 766.
6. Lancaster J. E., Stoicheff B. P. // Canad. Journ. Phys. 1956. V. 34. P. 1016.
7. Исаев П. П., Исаева Г. А. // Журн. физ. хим. 1981. Т. 55. С. 2948.
8. Сталл Д., Вестрам Э., Зинке Г. Химическая термодинамика органических соединений. М., 1971.
9. McCullough J. P. // Journ. Amer. Chem. Soc. 1957. V. 79. P. 4289.
10. Bertinotti F., Giacomello G. // Acta cryst. 1956. V. 9. P. 510.

УДК 541.15:547.458.81

Е. П. ПЕТРЯЕВ, Т. Г. ГЛУШОНОК, А. В. ПАВЛОВ,
В. М. ГОРБАЧЕВ, Н. Л. ШАБАН

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКАЯ ОБРАБОТКА СОЛОМЫ

Радиационная обработка грубых целлюлозосодержащих кормов для улучшения их питательных свойств вызывает интерес вследствие возможности утилизации отходов сельскохозяйственного и промышленного производства (солома, опилки и т. д.). Однако использование высоких доз облучения [1, 2] препятствует широкому практическому применению радиационного метода вследствие дорогой обработки. Возможность снижения используемых доз облучения многие исследователи видят в комбинированной радиационной и химической [3], радиационной и тепловой [4] обработке целлюлозосодержащих материалов. Так, сочетание щелочной обработки с облучением способствует повышению скорости и глубины ферментативного гидролиза соломы ячменя по сравнению с воздействием щелочью и ионизирующим излучением отдельно [3, 5]. Тем не менее высокая концентрация щелочи (5; 7% массы) и дозы облучения 200, 500, 700 кГр не содействуют значительному улучшению экономических показателей предлагаемого способа обработки.

Ранее нами показано [6, 7], что воздействие ионизирующего излучения на солому дозами до 100 кГр заметно изменяет ее химический состав: возрастает содержание растворимых редуцирующих веществ, лег-