

Ցույց է տրված, որ ակրիլաթթուների պատվաստված պոլիմերացումը գնում է նաև շօքսիդացված պոլիվինիլացետատի վրա «մատրիցային» մեխանիզմով:

Ուսումնասիրված է պատվաստված համապոլիմերների մածուցիկություն-

## GRAFTING POLYMERIZATION OF ACRYLIC ACIDS ON POLYVINYLACETATE ACTIVATED BY OXIDATION

R. V. EGOYAN, V. V. GRIGORIAN, S. M. GUINOSSIAN  
and N. M. BEYLERIAN

Graft copolymers, i. e. polyvinylacetate—(graft-acrylic acid) and polyvinylacetate—(graft-methacrylic acid) have been obtained by the polymerization of acrylic acids in methanolic and aqueous-methanolic solutions of polyvinylacetate activated by ozone. The kinetic and energetic parameters of the polymerization process have been studied. It has been found that the presence of water in the reaction system promotes the process significantly. It has been established that acrylic acids are polymerized also in the presence of inoxidized polyvinylacetate by mechanism of matrix polymerization. The viscosity of methanolic solutions of the copolymers and polyvinylalcohol—(graft-acrylic acid), obtained by the basic hydrolysis of the graft-analog.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М., ВМС, 25Б, 314 (1983).
2. Егоян Р. В., Григорян В. В., Бейлерян Н. М., Уч. зап. ЕГУ, № 3 (154), 76 (1983).
3. Егоян Р. В., Бейлерян Н. М., Мармарян Г. А., Арм. хим. ж., 26, 442 (1973).

*Армянский химический журнал, т. 37, № 10, стр. 615—624 (1984 г.)*

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.544.6 : 546 : 57.

## РАВНОВЕСИЕ ИОННОГО ОБМЕНА ПРИ СОРБЦИИ ТИОСУЛЬФАТНОГО КОМПЛЕКСА СЕРЕБРА

А. Е. АГАДЖАНИЯН, Н. О. ЗУЛУМЯН, К. А. ТЕР-АРАКЕЛЯН  
и Г. Г. БАБАЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван  
Ереванский государственный университет

Поступило 6 VII 1982

Изучен механизм сорбции тиосульфатного комплекса серебра на аннионитах различной основности и показано, что сорбция одного мг-эка иона  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  сопровождается вытеснением одного мг-эка иона  $Cl^-$  или  $S_2O_3^{2-}$  из смолы. Методом ИК спектроскопии получены и идентифицированы спектры как сорбированных комплексов, так и чистых солей. Установлено, что константа обмена с повышением основности аннионита уменьшается.

Рис. 4, табл. 5, библиограф. ссылок 9.

Знание закономерностей ионообменного процесса в исследуемой системе дает возможность правильно выбрать соответствующий ионит для извлечения того или иного элемента.

Для изучения механизма сорбции  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона на анионитах АВ-17, 'АМ, АМ-2Б и АН-18-10П в  $Cl^-$  и  $S_2O_3^{2-}$  формах нами выбрана следующая методика. Из соли  $Na_3[Ag(S_2O_3)_2]$  готовили растворы известных концентраций (12,70; 13,15 и 13,85 мг-экв/л). Количество контактирующего анионита выбиралось так, чтобы концентрация  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона в растворе после сорбции была меньше 0,01 мг-экв/л. Это незначительно влияет на определение концентрации противоионов в равновесном растворе.

Опыты проводились в статических условиях при непрерывном перемешивании в течение 10 ч, причем в каждом случае бралось 2,0 г анионита и 200 мл раствора тиосульфатного комплекса серебра. Результаты приведены в табл. 1.

Таблица 1

Сопоставление сорбированного количества  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона с количествами вытесненных  $Cl^-$  или  $S_2O_3^{2-}$ -ионов

Марка анионита	Сорбированное количество иона $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ , мг-экв	Количество вытесненного иона, мг-экв	
		$Cl^-$	$S_2O_3^{2-}$
АВ-17	2,63	2,65	2,50
АМ	2,77	2,81	2,65
АМ-2Б	2,54	2,55	2,68
АН-18-10П	2,63	2,67	2,72

Из данных табл. 1 следует, что сорбцию тиосульфатного комплекса серебра на указанных анионитах можно представить как гетерогенную химическую реакцию двойного обмена, при которой сорбция одного мг-экв иона  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  сопровождается вытеснением одного мг-экв ионов  $Cl^-$  или  $S_2O_3^{2-}$  из смолы.

С целью установления состояния  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона на смолах был проведен ИК спектральный анализ некоторых отечественных анионитов, насыщенных тиосульфатным комплексом серебра.

Исследования проводились на анионитах сильноосновного характера АВ-17 и АМ, в ионогенные группы которых входят только четвертичные аммониевые группы, и на анионитах средне- и слабоосновного характера АМ-2Б и АН-18-10П, в ионогенные группы которых, кроме четвертичной аммониевой группы, входят третичные и вторичные аминогруппы [1]. Этот выбор был сделан для выяснения роли различных аминогрупп, существующих в активных группах смолы в процессе сорбции.

ИК спектры поглощения записывали на спектрофотометре «Spectord-75 JR» в области  $1800\text{--}400\text{ см}^{-1}$ , приготавливая суспензии образцов в вазелиновом масле. Для некоторых образцов была снята также область от  $600$  до  $250\text{ см}^{-1}$  на спектрофотометре «Perkin-Elmer-475». Для получения спектров  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  тиосульфат натрия марки «х. ч.» подвергался двойной перекристаллизации, затем растирался в ступке с этанолом. Полученную жидкую массу фильтровали, промывали абсолютным этанолом и эфиром. Из очищенного тиосульфата и хлорида серебра, полученного взаимодействием перекристаллизованных  $\text{AgNO}_3$  и  $\text{NaCl}$ , был синтезирован тиосульфатный комплекс серебра  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Сорбцию тиосульфатного комплекса серебра на указанных анионитах во всех случаях осуществляли из  $0,01\text{ M}$  раствора синтезированной соли.

Свободный тиосульфат-ион с симметрией  $\text{C}_{3v}$  имеет шесть основных колебательных частот. Обычно наблюдаемая мультиплетность полос в спектрах твердых тиосульфатных комплексов связана с понижением местной симметрии тиосульфатных групп в кристаллической решетке. Как в спектрах, приведенных в работе [2], так и в наших эта мультиплетность наблюдается в колебании  $\nu_{\text{as}}\text{SO}$ , которое относится к типу симметрии E. Как было показано в работе [2], валентное колебание связи S—S лежит в области ниже  $450\text{ см}^{-1}$ , поэтому сведения о структурных изменениях тиосульфат-иона можно получить из области асимметричных и симметричных валентных и деформационных колебаний S—O.

Как видно из табл. 2, у сорбированного комплекса наблюдается понижение всех основных частот колебаний группы  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  независимо от типа применяемой смолы, по сравнению с теми же колебаниями в соли  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Например, асимметричные валентные и деформационные колебания понижаются до  $10\text{--}15\text{ см}^{-1}$ , а  $\nu_s\text{SO}$  и  $\delta_s\text{SO}$  — до  $20\text{--}22\text{ см}^{-1}$ .

Это, по всей вероятности, говорит об удлинении связей S—O, которое может осуществляться за счет более сильного притягивания между кислородом тиосульфатной группы и азотом функциональной группы смолы.

Как и предполагалось, понижение наблюдается и у колебаний  $\nu_{\text{ss}}$  ( $15\text{--}20\text{ см}^{-1}$ ). Был снят ИК спектр аммониевой соли тиосульфатного комплекса серебра, полученного путем взаимодействия тиосульфата аммония и хлорида серебра (рис. 1).

Так как координация иона серебра с  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -ионом осуществляется через внешнюю серу [2, 3], то мало вероятно взаимодействие внешней серы комплекса с ионогенной группой смолы.

Как видно из спектров (рис. 1 и 2), частоты основных колебаний аммониевой соли тиосульфатного комплекса серебра и сорбированных комплексов полностью совпадают. Это, по всей вероятности, говорит о том, что связь между  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{2-}$ -ионом и функциональной группой смолы аналогична связи в соли  $(\text{NH}_4)_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$ .

Исходя из полученных спектров, можно также предположить, что основность применяемых смол существенно не влияет на прочность свя-

Таблица 2

Частоты максимумов поглощений в ИК спектрах ионов  $S_2O_8^{2-}$ ,  $см^{-1}$ 

Типы колебаний	О б р а з ц ы						
	$Na_2S_2O_8 \cdot 5H_2O$	$Na_3[Ag(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$	$(NH_4)_3[Ag(S_2O_3)_3] \cdot 2H_2O$	тросульфатный комплекс серебра, сорбированный на анионитах			
				АН-18-10П	АМ-2Б	АМ	АВ-17
$\nu_{as}SO$	1133 с. 1110 с.	1170 с. 1155 с.	1188 пл. 1173 1139 с. 1105 пл.	1173 с. 1145 с. 1115 пл.	- 1173 с. 1147 с. 1114 пл.	1170—1140 с.	1170—1140 с.
$\nu_s SO$	1000 с.	1023 с.	1001 с.	1000 с.	1002 с.	1000 с.	1001 с.
$\delta_s SO$	662 с.	660 с.	638 с.	638 с.	640 с.	638 ср.	640 ср.
$\delta_{as} SO$	552 ср.	545 ср.	534 ср.	534 ср.	534 ср.	534 сл.	534 сл.
$\nu SS$	490 ср.	491 ср.	475 сл.	470 сл.	470 сл.		475 сл.
другие типы колебаний	450 сл. 413 сл.						410 сл.

зи между сорбированными комплексами и функциональной группой смолы, и в процессе сорбции не происходит замещения  $S_2O_3^{2-}$  группы в координационной сфере металла на амин.

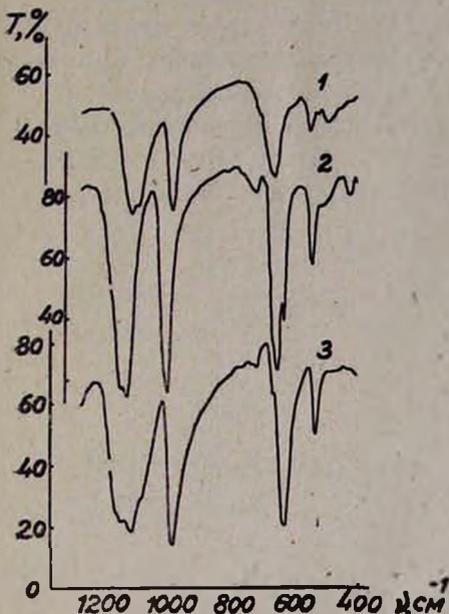
Важными характеристиками ионообменников являются величины их обменной емкости и константы ионообменного равновесия. В практике указанные величины определяются независимыми статическими и динамическими методами. Равновесные обменные емкости анионитов АВ-17, АМ-2Б и АН-18-10П по  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иону в статических условиях определены в виде изотермы сорбции, представляющей собой зависимость

$$a = f(C),$$

где  $a$  — равновесная концентрация  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  в анионите, мг-экв/г;  $C$  — равновесная концентрация  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  в растворе, мг-экв/л.

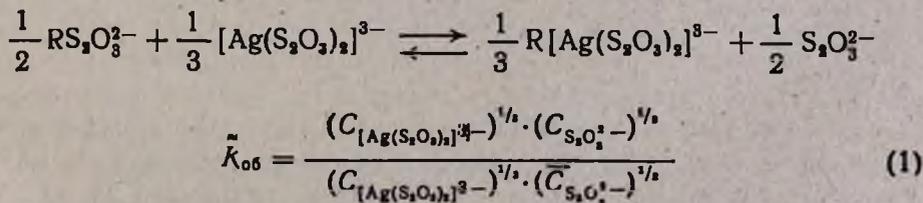
Во всех случаях навеска анионита составляла 0,25 г, объем раствора 150 мл, время контакта 70 ч. Концентрации  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  иона в исходном растворе варьировались в пределах 3,0—11,0 мг-экв/л.

Рис. 1. Инфракрасные спектры поглощения: 1— $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ; 2— $Na_2[Ag(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$ ; 3— $(NH_4)_2[Ag(S_2O_3)_2] \cdot 2H_2O$ .



На основании полученных экспериментальных данных были построены изотермы сорбции при температуре раствора 22° (рис. 3).

Учитывая, что в случае обмена  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона на  $Cl^-$  или  $S_2O_3^{2-}$ -ионы смолы при степени заполнения ( $N$ ) меньше 0,5 соблюдается эквивалентность (табл. 1), причем максимальное количество поглощенного  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона анионитами соответствует максимальной обменной емкости анионита по  $Cl^-$ -иону (рис. 3), процесс поглощения  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона можно рассматривать как ионообменную сорбцию и описывать количественное поглощение  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -иона уравнением Никольского:



где  $R$  — органическая часть анионита.

На основании данных статических опытов (рис. 3) по уравнению (1) в системе  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-3}-\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  была рассчитана  $K_{об}$  при  $N$  от 0,5 до 0,9.

Как видно из табл. 3, константа обмена в уравнении (1) при  $0,5 < N < 0,9$  с увеличением  $N$  уменьшается.

Для определения динамической обменной емкости анионитов АМ-2Б, АВ-17 и АН-18-10П по  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{-3}$ -иону через серии одинаковых колонок с постоянной скоростью пропускали растворы тиосульфатного комплекса серебра с различной исходной концентрацией ( $C_0$ ) до установления равновесия. В табл. 4 приведены результаты опытов по определению обменной емкости анионитов АМ-2Б, АВ-17 и АН-18-10П в  $\text{Cl}^-$  форме по дитиосульфатоаргентат-иону динамическим методом.

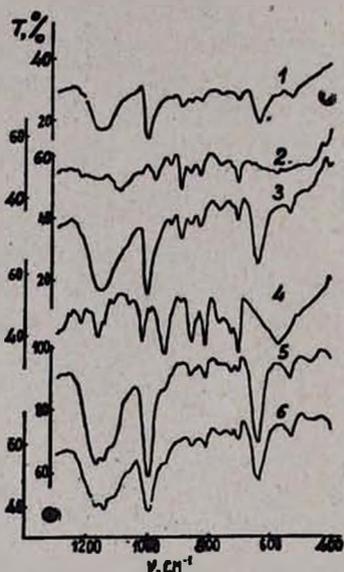


Рис. 2. Инфракрасные спектры поглощения: а — тиосульфатного комплекса серебра на анионитах 1 — АМ, 3 — АВ-17, 5 — АМ-2Б, 6 — АН-18-10П. б — чистых анионитов в  $\text{Cl}^-$ -форме. 2 — АВ-17, 4 — АМ-2Б.

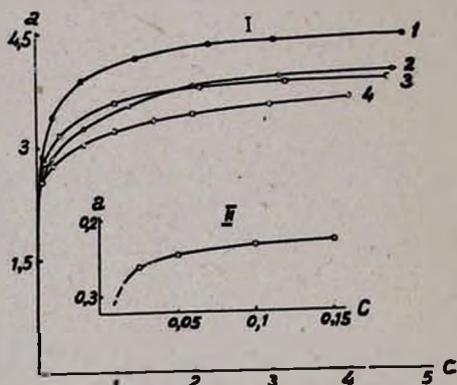


Рис. 3. Изотермы сорбции тиосульфатного комплекса серебра (1) на анионитах в  $\text{Cl}^-$  (1, 2, 3) и  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  (4) формах. 1 — АВ-17, 2 — АН-18-10П, 3 — АМ-2Б, 4 — АМ-2Б. II — в увеличенном масштабе по оси абсцисс в случае сорбции на анионите АМ-2Б в  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -форме.

Константы ионообменного равновесия были определены также в динамических условиях с применением метода элютивной хроматографии, предложенной в работе [4], на основании уравнения, полученного в [5]. Для этого в верхнюю часть колонки со скоростью 1 капля в 2—3 мин вводили раствор тиосульфатного комплекса серебра, приготовленного из соли  $\text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$  в количестве, отвечающем 1,5% от емкости анионита в колонке. Затем колонку промывали 20 мл дистиллированной воды со скоростью 1 мл/мин. Далее через колонку с той же скоростью пропускали 2,0 н раствор  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Опыты проводили

как на различных анионитах, так и на различных зернениях анионита АМ-2Б. По результатам опытов строили выходные кривые, отражающие изменения концентрации ионов  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$  в отдельных порциях фильтратов.

Таблица 3

Результаты расчета  $\tilde{K}_{об}$  по данным статических опытов на анионите АМ-2Б в  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ -форме

$\bar{C}_{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}$ мг-экв/мл	$C_{[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}}$ мг-экв/мл	$\bar{C}_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ мг-экв/мл	$C_{\text{S}_2\text{O}_3^{2-}}$ мг-экв/мл	$\tilde{K}_{об}$	$N$
0,864	0,0000139	0,696	0,0036	2,85	0,55
1,064	0,00010	0,496	0,0044	2,08	0,68
1,196	0,00057	0,364	0,0050	1,50	0,76
1,328	0,00150	0,232	0,0055	1,47	0,85
1,380	0,00257	0,180	0,0057	1,44	0,88

Таблица 4

Равновесная сорбция  $[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}$ -иона на анионитах АВ-17, АМ-2Б и АН-18-10П в динамических условиях

$C_0$ мг-экв/мл	$a$ , мг-экв/г		
	АВ-17	АМ-2Б	АН-18-10П
0,0005	—	3,25	—
0,0036	3,55	3,48	3,35
0,0055	3,81	3,62	3,73
0,0083	4,35	3,80	3,85
0,0110	4,29	3,85	3,90
0,0150	—	3,88	3,93

Как следует из рис. 4, полученные кривые вымывания не являются симметричными гауссовскими кривыми во всех диапазонах концентраций. Однако, как было показано в работах [6, 7], гауссовская форма сохраняется только для средней части пика. В области малых концентраций проявляется влияние кинетики сорбции, которое приводит к отклонению от гауссовского распределения, как это показано на рис. 4. Поэтому полученные кривые вымывания отражают распределение, характерное для линейной изотермы сорбции, и могут использоваться для определения  $\tilde{K}_{об}$  по методу [4]. Значение  $V_{\text{макс}}$  независимо от зернения и основности смолы имело постоянное значение и составляло 25 мл. Далее величину константы обмена рассчитывали по уравнению:

$$\tilde{K}_{об} = \frac{(V_{\text{макс}} - V_{\text{своб}}) A^2}{V_a \cdot E^2}$$

где  $A$  — концентрация промывающего раствора, мг-экв/мл;  $V_a$  — объем, занимаемый навеской анионита в опыте, мл;  $E$  — полная обменная емкость анионита, мг-экв/мл;  $Z$  — отношение зарядов вытесняемого и вытесняющего ионов;  $V_{\text{своб}}$  — свободный объем колонки, определенный путем умножения высоты колонки на площадь ее поперечного сечения и на соответствующее значение, приведенное в [8].

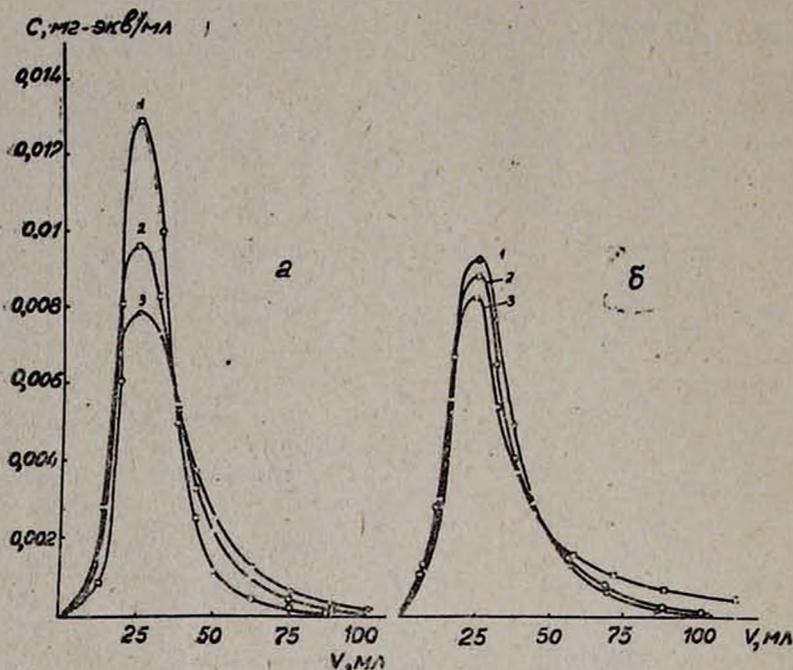


Рис. 4. Выходные кривые вымывания  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$ -ионов 2,0 н раствором  $NH_4NO_3$  в зависимости: *a* — от зернения анионита АМ-2Б ( $NO_3^-$ -форма), *d* (см): 1 —  $(5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$ , 2 —  $(8 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$ , 3 —  $(13 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$ . *б* — от типа анионита ( $NO_3^-$ -форма). 1 — АН-18-10П, 2 — АМ-2Б, 3 — АВ-17.

Результаты расчета константы ионообменного равновесия при постоянном объеме анионита в колонке во всех опытах сведены в табл. 5.

Таблица 5  
Константа обмена иона  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  на ион  $NO_3^-$

Марка анионита	Диаметр набухшего анионита, см	$E$ , мг-экв/мл	$\tilde{K}_{об}$
АМ-2Б	$(5 \pm 0,5) \cdot 10^{-2}$	1,54	2,8
АМ-2Б	$(8 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	1,53	2,8
АМ-2Б	$(13 \pm 0,9) \cdot 10^{-2}$	1,53	2,8
АН-18-10П	$(8 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	1,44	3,4
АВ-17	$(8 \pm 0,8) \cdot 10^{-2}$	1,72	2,0

Погрешность величин концентрационной константы обмена, определенная как из данных статических, так и из данных динамических опытов, составляла  $\sim 10\%$ .

Предварительные расчеты показали, что в исследованных системах диссоциация комплекса не влияет на величины констант обмена.

Если предположить, что в исследованной области концентраций тиосульфатного комплекса серебра в растворе ( $1,4 \cdot 10^{-5} - 4,4 \cdot 10^{-3}$   $\mu$ ) коэффициент активности комплекса существенно не изменяется, то уменьшение  $K_{об}$  при увеличении заполнения ионита (табл. 3) может быть вызвано дополнительными энергетическими затратами, необходимыми при взаимодействии трехзарядного тиосульфатного комплекса серебра с тремя функциональными группами сорбента, значительная часть которых уже занята сорбированным комплексом.

Изменение  $K_{об}$  в исследованной системе, по-видимому, связано также с полифункциональным характером применяемого анионита [9].

Как видно из табл. 5, величины констант обмена в системе  $RNO_3 - [Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  при уменьшении основности анионитов увеличиваются, что свидетельствует о более высокой селективности анионита АН-18-10П к тиосульфатному комплексу серебра.

### ԻՈՆԱՓՈԽԱՆԱԿՄԱՆ ՀԱՎԱՍԱՐԱԿՇՌՈՒԹՅՈՒՆԸ ԱՐՇԱԹԻ ԹԻՍՍՈՒԼՖԱՏԱՏԻՆ ԿՈՄՊԼԵՔՍԻ ՍՈՐՔՅԻԱՅԻ ԺԱՄԱՆԱԿ

Ա. Ե. ԱՂԱԶԱՆՅԱՆ, Ն. Ն. ԶՈՒԼՈՒՄՅԱՆ, Կ. Ա. ՏԵՐ-ԱՌԱՔԵԼՅԱՆ և Հ. Գ. ԲԱԲԱՅԱՆ

*Ուսումնասիրված է տարբեր բնույթի անիոնափոխանակիչներով արծաթի թիոսուլֆատային կոմպլեքսի սորքցիայի մեխանիզմը և ցույց է տրված, որ բոլոր դեպքերում 1 մգ-էկվ [Ag(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>3-</sup> - իոնի սորքցիան ուղեկցվում է խեժից 1 մգ-էկվ անիոնի դուրս մղումով:*

*Իկ սպեկտրոսկոպիական եղանակով ստացված և իդենտիֆիկացված են ինչպես կլանված կոմպլեքսների, այնպես էլ մաքուր աղերի սպեկտրները:*

*Պարզված է, որ իոնափոխանակման հավասարակշռության հաստատունը խեժի հիմնայնության մեծացումով փոքրանում է:*

### ION-EXCHANGE EQUILIBRIUM DURING THE SORPTION PROCESS OF SILVER THIOSULPHATE COMPLEXES

A. E. AGAJANIAN, N. O. ZULUMIAN, K. A. TER-ARAKELIAN  
and G. G. BABAYAN

The mechanism of the sorption of silver thiosulphate complexes with ion-exchange resins of different nature has been studied. It has been shown that in all cases the sorption of one mg-equiv. ion of  $[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}$  is followed by the exclusion of one mg-equiv. of  $Cl^-$  ion from the resin.

The spectra of the sorbed complexes as well as those of the pure salts have been obtained and identified by IR spectroscopy.

It has been found that the ion-exchange equilibrium constant of anionite base decrease as its basic properties increase.

#### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. М. М. Сенявин, Ионный обмен в технологии и анализе неорганических веществ, Изд. «Химия», М., 1980, стр. 59.
2. А. N. Fredman, В. P. Straughan, J. Spectrochim. Acta, 27A, T-8, 1455 (1971).
3. А. М. Голуб, Л. П. Добрянская, С. С. Буцко, Коорд. хим., 1, 1237 (1975).
4. Г. М. Колосова, М. М. Сенявин, ЖАХ, 18, 1179 (1963).
5. С. Ю. Елович, В. Н. Прусаков, ЖФХ, 31, 2012 (1957).
6. Я. В. Шевелев, ЖФХ, 31, 960 (1957).
7. В. А. Каминский, С. Ф. Тимашев, Н. Н. Туницкий, ЖФХ, 39, 2540 (1965).
8. В. Римап, Г. Уолтон, Ионообменная хроматография в аналитической химии, Изд. «Мир», М., 1973, стр. 177.
9. Ю. А. Кокотов, Некоторые вопросы теории изотермы ионного обмена, в кн. «Термодинамика ионного обмена», Изд. «Наука и техника», Минск, 1968, стр. 92.

*Армянский химический журнал, т. 37, № 10, стр. 624—648 (1984 г.)*

#### ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

*Статья посвящается столетию  
со дня рождения  
Дмитрия Ивановича Менделеева*

### *d*-ОРБИТАЛИ И ПЕРИОДИЧЕСКАЯ СИСТЕМА ЭЛЕМЕНТОВ

Д. А. БОЧВАР, Н. П. ГАМБАРЯН

Институт элементоорганических соединений им. А. Н. Несмеянова АН СССР, Москва

Поступило 30 XII 1983

Несколько слов по поводу названия статьи. Периодическая система была открыта как обобщение громадного эмпирического материала химии. Она получила всеобщее признание, и химикам периодичность в изменении свойств элементов кажется естественной. Ощущение дискомфорта, потребность в объяснении вызывается отклонениями от периодичности. Следует подчеркнуть, что сам Менделеев, сделавший с такой научной смелостью выводы из открытого им периодического закона, предсказав существование и свойства новых элементов, исправив ошибки в атомных весах, объяснить строение своей таблицы и не пытался.

Это естественно, т. к. объяснить свойства элементов можно только зная строение атомов. Строение атомов приближенно описывается последовательным заполнением атомных орбиталей электронами. Атомные орбитали характеризуют возможные состояния электронов в атоме и заполняются в порядке возрастания энергии, начиная с самой низкой по энергии орбитали, причем в соответствии с запретом Паули на одной орбитали может находиться не больше двух электронов. Атом-