

Академик В. Г. ХЛОПИН

**ОБЩИЙ МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА И МОЛЕКУЛЯРНОЙ  
СТРУКТУРЫ ХИМИЧЕСКОГО СОЕДИНЕНИЯ ЭЛЕМЕНТОВ,  
НАХОДЯЩИХСЯ В РАДИОХИМИЧЕСКИХ, Т. Е. НЕВЕСОМЫХ,  
КОЛИЧЕСТВАХ**

Открытый еще около 1820 г. закон изоморфизма Митчерлиха гласит: два химических соединения изоморфны между собой, если они имеют сходный химический состав и молекулярную структуру, и в этом случае они могут образовывать при кристаллизации общие кристаллы — смешанные кристаллы или изоморфные смеси. И, действительно, этот закон служил до начала девятисотых годов прошлого века надежным средством для проверки химического состава и молекулярной структуры химических соединений, состав и структура которых были установлены на основании химического анализа. Но если этот закон уже неоднократно применялся для установления химического состава и молекулярной структуры химических соединений, то почему же требуется вновь рассматривать этот вопрос применительно к радиохимическим количествам вещества?

Дело в том, что в настоящее время после развития кристаллохимии и работ Гримма (1), В. М. Гольдшмидта (2) и их сотрудников и последователей понятие изоморфизма очень усложнилось и различается изоморфизм I, II и III рода, причем только лишь для изоморфизма I рода закон Митчерлиха сохраняет свою силу, к случаю же изоморфизма II и III рода этот закон уже неприложим. Поэтому возможность использования закона Митчерлиха в целях определения химического состава и молекулярной структуры химических соединений в настоящее время упиралась в отсутствие метода, который позволял бы надежно отличать изоморфизм I рода от других случаев изоморфизма. До наших работ по изучению распределения микрокомпонента между твердой кристаллической фазой и раствором такого метода не существовало, и даже наиболее точный метод определения структуры кристаллов — рентгенографический анализ — никакой разницы между смешанными кристаллами, образованными двумя соединениями, изоморфными между собой по I роду, и смешанными кристаллами, образованными соединениями, изоморфными между собой по II и III роду, не обнаруживал. Во всех этих случаях при образовании смешанных кристаллов наблюдалось изменение постоянной кристаллической решетки в соответствии с законом Вегарда, что считалось верным признаком изоморфной смеси.

Так дело обстояло до 1929 г., когда, применив радиоэлементы как индикаторы к определению возможности образования и структуры смешанных кристаллов нового рода Гримма (изоморфизм II рода), мне в сотрудничестве с Б. А. Никитиным (3) удалось впервые показать, что эти смешанные кристаллы принципиально отличаются от смешанных

кристаллов, образованных веществами, изоморфными в духе Митчерлиха, т. е. в соответствии с законом Митчерлиха (изоморфизм I рода). Принципиальное отличие истинных изоморфных смешанных кристаллов, как мы будем далее называть смешанные кристаллы, образованных веществами, изоморфными между собой по I роду (изоморфизм по Гольдшмидту), от изоморфизма II и III рода, по классификации В. М. Гольдшмидта, заключается в том, что при совместной кристаллизации двух веществ, истинно изоморфных между собой, образование смешанных кристаллов происходит всегда, как бы мала ни была концентрация одного из кристаллизующихся веществ, лишь бы концентрация раствора по отношению к другому веществу была достаточна для того, чтобы могла начаться его кристаллизация. Напротив, в случае изоморфизма II и III рода всегда наблюдается нижняя граница смешиваемости<sup>(3, 4)</sup>, т. е. образование смешанных кристаллов совсем не происходит, если концентрация одного из веществ в растворе становится меньше концентрации, соответствующей нижней границе смешиваемости. Концентрация, соответствующая нижней границе смешиваемости, должна зависеть от степени сложности элементарной кристаллической ячейки кристаллизующегося вещества; следует ожидать, что эта концентрация будет тем выше, чем сложнее элементарная кристаллическая ячейка кристаллизующегося вещества, т. е. чем больше число частиц, необходимое для ее построения.

Таким образом, принципиальное различие между истинным изоморфизмом и всеми другими случаями кажущегося изоморфизма сравнительно легко обнаруживается не при изучении готовых смешанных кристаллов в статическом их состоянии, как это обычно делается, а лишь в динамике, при изучении способа или механизма образования смешанных кристаллов, при совместной кристаллизации двух веществ из раствора. Я объясняю это различие тем, что при сокристаллизации истинно изоморфных веществ, к которым приложим закон Митчерлиха, при образовании смешанных кристаллов происходит замещение в кристаллической решетке одного соединения — ион за ион, атом за атом или молекула за молекулу — другим соединением, в зависимости от типа решетки.

При всех других случаях сокристаллизации при образовании смешанных кристаллов происходит более сложный процесс замещения, а именно: в случае изоморфизма II и III рода замещение происходит готовыми элементарными кристаллическими ячейками обоих кристаллизующихся веществ, в случае же образования типичных аномальных смешанных кристаллов — даже еще более крупными участками готовой кристаллической решетки обоих кристаллизующихся веществ. Мне и моим ученикам удалось с несомненностью показать, что закон распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями строго приложим только к случаю распределения между твердой кристаллической и жидкой фазой только истинно изоморфных веществ<sup>(4, 5-8)</sup>.

Напомним, что при строгой приложимости закона распределения между двумя несмешивающимися растворителями коэффициент кристаллизации или константа распределения  $K_{\phi}$  ( $D$ ) не должна зависеть от концентрации распределяющегося вещества, пока эта концентрация не делается больше 0,005 молекулярной, т. е. пока присутствие микрокомпонента еще не сказывается на составе фаз.

Теперь мы можем сформулировать следующее правило: Если распределение микрокомпонента (радиоэлемента) между твердой кристаллической фазой и раствором происходит строго по закону распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями и коэффициент кристаллизации  $K_{\phi} = (D)$  остается величиной постоянной при изменении в широких пределах (несколько порядков) концентрации распреде-

ляющегося вещества, то это может служить доказательством, что на данную пару веществ (солей) можно распространять закон Митчерлиха, т. е. делать заключение о сходстве химического состава и молекулярной структуры макро- и микрокомпонента.

Это правило позволяет пользоваться изучением распределения микрокомпонента между твердой кристаллической фазой и раствором и законом Митчерлиха в химии радиоэлементов, т. е. во всей области химии носителей, для установления химического состава соединений и их молекулярной структуры у радиоэлементов естественных или искусственных, которые мы не можем иметь в весомых количествах и которые не имеют устойчивых изотопов, т. е. во всех тех случаях, когда для этого мы не можем прибегнуть к химическому анализу.

Этим правилом автор воспользовался впервые в 1934 г. в совместной с А. Г. Самарцевой работе для доказательства двухвалентности полония в производных полонистого водорода. Позднее этим же правилом воспользовался Б. А. Никитин при открытии им гидратов и других молекулярных соединений радона, для чего Б. А. Никитин предвзительно доказал, что закон распределения вещества между двумя несмешивающимися растворителями приложим также и к случаю распределения микрокомпонента между твердой кристаллической и газообразной фазами при сокристаллизации микрокомпонента с макрокомпонентом из газовой фазы. Вообще, начиная с 1934 г. как сам Б. А. Никитин, так и ученики и сотрудники В. Г. Хлопина неоднократно и с успехом пользовались этим правилом без ссылок на него. Поэтому мы считаем вполне необходимым, хотя и с некоторым опозданием, опубликовать это правило в настоящее время, когда химия носителей получила такое развитие и значение.

Радиевый институт  
Академии наук СССР

Поступило  
25 I 1950

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> H. G. Grimm, Zs. phys. Chem., **98**, 353 (1924); Zs. Elektrochem., **28**, 75 (1922); **30**, 467 (1924); Zs. Kristallogr., **57**, 574 (1923); Naturwissensch., **Н. 27** и **28**, 535, 557 (1929); **17**, 540 (1929); H. G. Grimm u. G. Wagner, Zs. phys. Chem., **132**, 131 (1928); <sup>2</sup> V. M. Goldschmidt, Norsk. Akad. Oslo, Skr. Mat. Kl., I bis VIII (1923—1926); Kristallchemie, Handwörterbuch d. Naturwissensch., 2 Aufl., **5** (1934) (есть рус. пер. Химтеоретизд., 1936). <sup>3</sup> В. Хлопин и Б. Никитин, Zs. phys. Chem., **145**, Abt. A, 137 (1929); Б. А. Никитин, Тр. Гос. Радиевого ин-та, **1** (1930). <sup>4</sup> В. Г. Хлопин и М. С. Меркулова, ДАН, **65**, № 6 (1949); **71**, № 3 (1950). <sup>5</sup> В. Хлопин и А. Полесицкий, Zs. anorg. allgem. Chem., **172**, 310 (1928). <sup>6</sup> А. Полесицкий, Тр. Гос. радиевого ин-та, **2**, стр. 86 (1933). <sup>7</sup> В. Г. Хлопин и М. А. Толстая, ЖФХ, **14**, в. 7, 541 (1940). <sup>8</sup> Б. А. Никитин и Э. М. Иоффе, Изв. АН СССР, ОХН, **6**, 383 (1942).