

ХЛОРНАЯ КИСЛОТА

А. А. Зиновьев

ОГЛАВЛЕНИЕ

1. Введение	590
2. Краткий исторический очерк	590
3. Формы существования хлорной кислоты	593
4. Свойства гидратов хлорной кислоты	595
5. Структура молекул гидратов хлорной кислоты	597
6. Летучесть хлорной кислоты	599
7. Хлорная кислота как электролит	600
8. Хлорная кислота как участник образования ацидосолей	601
9. Хлорный ангидрид	606
10. Структура молекул хлорной кислоты и хлорного ангидрида	607
11. Диаграмма плавкости системы $\text{Cl}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$	608
12. Плотность в системе $\text{Cl}_2\text{O}_7-\text{HClO}_4$	609
13. Вязкость в системе $\text{Cl}_2\text{O}_7-\text{HClO}_4$	610
14. Интегральные теплоты растворения в системе $\text{Cl}_2\text{O}_7-\text{HClO}_4$	611
15. О термической устойчивости хлорной кислоты	612

1. ВВЕДЕНИЕ

Хлорная кислота HClO_4 существенно отличается от прочих кислородсодержащих неорганических кислот во многих отношениях, например, летучестью безводной хлорной кислоты, неустойчивостью ее при хранении, особенно при температурах выше комнатной, различием свойств безводной кислоты и ее гидратов.

Безводная хлорная кислота содержит более 63% активного кислорода, т. е. кислорода, который может быть израсходован на окисление различных восстановителей или выделен в свободном состоянии.

Это определяет значение хлорной кислоты как окислителя, причем окислительные свойства сохраняются и при незначительном разбавлении хлорной кислоты водой. Понижение концентрации хлорной кислоты гораздо более резко изменяет ее окислительно-восстановительный потенциал, чем в случае азотной кислоты.

Хлорная кислота находит разнообразное применение как в промышленности, так и в лаборатории, например, при электрополировке металлов, в качестве катализатора процессов гидролиза или этерификации и различных перегруппировок в органических соединениях. Хлорная кислота применяется также при мокром сожжении в количественном органическом анализе вместо азотной и серной кислот или в дополнение к ним; ее используют и при разложении сложных минералов и руд в количественном анализе их и т. п.

Несмотря на то, что хлорная кислота известна более 150 лет, она до сих пор еще изучена недостаточно.

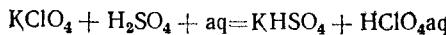
2. КРАТКИЙ ИСТОРИЧЕСКИЙ ОЧЕРК

Хлорная кислота была открыта Стадионом в 1816 г.^{1,2}. Обрабатывая концентрированной серной кислотой продукт, получавшийся при осторожном плавлении хлората калия, Стадион установил, что в остат-

ке после удаления избытка серной кислоты, кроме сульфата калия, содержалась еще калиевая соль новой, неизвестной до того, кислоты. Анализ этой соли показал содержание кислорода 45,92 %. Состав полученной соли соответствовал формуле $KClO_4$.

Стадион установил, что эта соль может быть получена также и окислением на аноде хлората калия. Окисление он осуществлял, применяя батарею из 20 гальванических пар. При нагревании этой новой соли с 3 весовыми частями серной кислоты, содержащей 30 % воды, Стадион получил в дистилляте фракцию, которая состояла из водного раствора новой кислоты, названной им оксихлорноватой; позднее эта кислота получила название хлорной. Стадион показал, что эта кислота может быть получена также электрохимическим окислением в водном растворе открытой им же двуокиси хлора.

Как видно, получение хлорной кислоты по способу Стадиона основано на реакциях:



Серюлля сообщил³, что попытки получить хлорную кислоту по методу Стадиона неизменно заканчивались взрывами, что он приписал взрывному в условиях эксперимента разложению хлорноватой кислоты, образовавшейся из хлората калия под действием серной кислоты.

По-видимому, Серюлля не заметил, что Стадион обрабатывал серной кислотой подвергнутый плавлению хлорат, т. е. фактически перхлорат, получавшийся из хлората. Это предположение подтверждается тем, что в другой статье⁴, а также в немецком переводе ее⁵, Серюлля сообщил об открытии им превращения хлората в перхлорат при осторожном плавлении.

Следовательно, Серюлля полагал, что в методе Стадиона хлорная кислота образуется не из перхлората под действием серной кислоты, а из хлорноватой кислоты. Можно думать, что именно это ошибочное толкование процесса Стадиона привело Серюлля к созданию им нового метода получения хлорной кислоты.

Метод основан на постепенном разложении хлорноватой кислоты в процессе концентрирования ее растворов путем упаривания в любых условиях. Разложение хлорноватой кислоты происходит по достижении ею критической концентрации, выше которой хлорноватая кислота не может существовать. Процесс заканчивается отгонкой присутствующей в системе воды и последующей перегонкой хлорной кислоты в виде азеотропа.

Серюлля удалось получить также и «твердую хлорную кислоту»⁶. Это было сделано при отгонке из смеси, в которой на одну объемную часть постоянно кипящей хлорной кислоты (азеотроп) было взято 4—5 объемов серной кислоты. В дистиллят переходила смесь твердой и жидкой форм хлорной кислоты. Выделить в чистом состоянии твердую кислоту из этой смеси Серюлля не смог, вследствие чего он и не установил состава твердой хлорной кислоты.

Серюлля принадлежит честь введения в аналитическую практику применения хлорной кислоты для количественного определения калия, находящегося в смеси с другими катионами⁷. Метод основан на чрезвычайно малой растворимости $KClO_4$ в спирте.

Для получения хлорной и хлорноватой кислот Генри⁸ предложил, следующий довольно громоздкий способ.

Сначала взаимодействием ZnO и H_2SiF_6 получают раствор $ZnSiF_6$, который затем нагревают с $KClO_4$ или соответственно $KClO_3$, получая в

растворе $Zn(ClO_4)_2$ или $Zn(ClO_3)_2$, далее действуют раствором $Ba(OH)_2$, получая в растворах $Ba(ClO_4)_2$ или соответственно $Ba(ClO_3)_2$. Наконец, действуя на эти растворы эквивалентным количеством разбавленной серной кислоты, получают растворы хлорной или хлорноватой кислот.

Нативель опубликовал⁹ более удобную пропись для получения хлорной кислоты по методу Стадиона. Кольбе¹⁰ сообщил о получении хлорной кислоты электрохимическим окислением соляной кислоты. Вскоре возможность этого была подтверждена Ришем¹¹. Позже, особенно в последние годы, этот метод получения хлорной кислоты явился предметом многих патентов, выданных в разных странах. В настоящее время этот способ находит применение при получении хлорной кислоты в промышленных условиях.

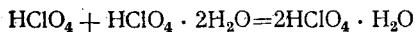
Наиболее важные результаты после Стадиона и Серюлля были получены Роско^{12, 13, 14}. Он установил, что хлорная кислота, получающаяся при упаривании разбавленных водных растворов до появления густого белого дыма, имеет постоянную т. кип. 203° и не меняющийся при перегонке состав.

Роско доказал, что твердая хлорная кислота, открытая Серюлля, представляет собой моногидрат хлорной кислоты $HClO_4 \cdot H_2O$.

Роско принадлежит также часть открытия безводной хлорной кислоты, которую он получал отгонкой из смеси одного объема постоянно кипящей хлорной кислоты и четырех объемов 98,5%-ной серной кислоты. При 110° , согласно Роско, в приемник начинает переходить желтоватая подвижная жидкость, а при продолжении перегонки температура постепенно возрастает до 200° , и в приемник начинает поступать густая маслянистая жидкость, которая при соприкосновении с более летучей частью дистиллята дает белую кристаллическую массу.

Было установлено, что легколетучая, подвижная жидкость — это безводная хлорная кислота, а труднолетучая маслянистая жидкость — это постояннокипящая кислота, состав которой близок к составу дигидрата хлорной кислоты $HClO_4 \cdot 2H_2O$. Взаимодействие же безводной кислоты и дигидрата дает моногидрат — твердое кристаллическое тело.

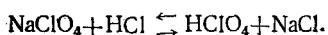
Образование моногидрата происходит, следовательно, по уравнению:



Роско установил, что при температуре выше 110° идет обратная реакция, т. е. из моногидрата образуются безводная кислота и дигидрат. Этот второй способ получения безводной хлорной кислоты Роско считал лучшим, так как вполне устойчивый при хранении моногидрат дает возможность в любой момент получить не выдерживающую хранения безводную хлорную кислоту.

Следует еще упомянуть указанную Шлезингом¹⁵ реакцию окисления перхлората аммония смесью азотной и соляной кислот. Получающуюся из NH_4ClO_4 свободную хлорную кислоту, не выделяя ее из раствора, Шлезинг предложил применять при выполнении количественного определения калия по Серюлля⁷. Позже эта реакция была применена Виллардом¹⁶ для получения азеотропа хлорной кислоты из перхлората аммония.

Получение азеотропа хлорной кислоты Крейдер¹⁷ предложил осуществлять обменным, разложением перхлората натрия и дымящей соляной кислоты:



Равновесие оказывается сдвинутым вправо, вследствие ограниченной растворимости NaCl в этой системе. Хлорная кислота, после отделения главной массы NaCl , выходит из реакции в виде водного раствора. Освобождение от солей и воды достигается перегонкой.

Форлендер и Шиллинг¹⁸ установили, что при нагревании в вакууме смеси, состоящей из KClO_4 и 96—97% -ной H_2SO_4 , отгоняется сразу безводная хлорная кислота, а не гидраты ее, как это было у Роско и его предшественников, которые отгонку хлорной кислоты вели под атмосферным давлением.

Применение вакуума при перегонке предложили также Майкл и Конн¹⁹.

Обезвоживание азеотропа хлорной кислоты при получении безводной кислоты Смит²⁰ предложил осуществлять с применением олеума. В результате образуется смесь, состоящая из безводной хлорной и серной кислот. Выделение хлорной кислоты из этой смеси производится отгонкой в вакууме. Эту небезопасную операцию Зиновьев²¹ предложил осуществлять в непрерывном потоке в приборе, существенная часть которого состоит из обогреваемой снаружи трубы, установленной слегка наклонно. С одного конца в трубу подается подлежащая разделению смесь, из другого конца трубы вытекает в приемник отработанная серная кислота, а пары хлорной кислоты уходят и поступают в хорошо охлаждаемый приемник через отводной патрубок, установленный в средней части трубы. Отгонка хлорной кислоты ведется в вакууме.

Процесс отгонки совершило безопасен, поскольку в горячей зоне прибора находится лишь ничтожное количество подлежащей разделению смеси, а также потому, что в нагретом состоянии она находится всего лишь несколько секунд, что значительно меньше индукционного периода разложения кислоты.

Хлорный ангидрид впервые был получен Майклом и Конном²².

3. ФОРМЫ СУЩЕСТВОВАНИЯ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Хлорная кислота, единственная из кислородных кислот хлора, может существовать в безводном состоянии, но и она в этой форме неустойчива. Даже при комнатной температуре, уже через несколько часов после получения, она начинает разлагаться, причем скорость разложения с течением времени возрастает. Будучи чрезвычайно гигроскопичной, хлорная кислота энергично присоединяет воду, образуя несколько гидратов. Моногидрат $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ был открыт Серюлля⁶, но состав его был установлен Роско¹². Роско же были получены данные, указывающие на существование и дигидрата $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, но главные свойства дигидрата были изучены Ван-Виком^{23, 24}, который, кроме того, открыл и охарактеризовал более высокие гидраты хлорной кислоты.

Построенная Ван-Виком диаграмма плавкости представлена на рис. 1 и в части высокого содержания воды в кислоте на рис. 2. Максимумы диаграммы рис. 1, отвечающие содержанию 50,0 и 33,3 мол.-% HClO_4 , показывают, что в системе $\text{HClO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ существуют моногидрат и дигидрат хлорной кислоты, причем эти гидраты при температуре плавления их (по данным Ван-Вика 50° и соответственно —17,8°) диссоциированы лишь в незначительной степени.

Диаграмма в области составов, более богатых водой (рис. 2), очень сложна.

Устойчивая кристаллизация дигидрата (33,3 мол.-% HClO_4) при

—17,8° наблюдается и у несколько более разбавленной хлорной кислоты, но при содержании HClO_4 ~29 мол.% характер кристаллизации зависит от глубины и условий охлаждения кислоты. Это видно уже из

того, что на нижней части правой ветви кристаллизации дигидрата (рис. 2) существуют три эвтектических точки, две из которых лежат в метастабильной области.

Гидрат $\text{HClO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ плавится при —29,8°, т. е. очень близко к эвтектической точке, составленной этим гидратом и дигидратом. Температура затвердевания эвтектической смеси их почти та же (—29,8°). Гидрат $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ может существовать в двух формах, причем β -форма во всей области существования ее метастабильна. α -форма устойчива лишь в очень узкой области составов, именно в пределах от 25,0 до 23,7 мол.% HClO_4 . В остальной области α -форма метастабильна.

$\alpha\text{-HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ образуется из β -формы при охлаждении. Температура плавления α -формы тригидрата равна —37°, а его эвтектика с дигидратом кристаллизуется при —39,4°.

Кривая $\beta\text{-HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ слева от ее максимума примыкает к кривой дигидрата в эвтектической точке —46,5°, что и является конечной температурой кристаллизации хлорной кислоты, содержание HClO_4 и

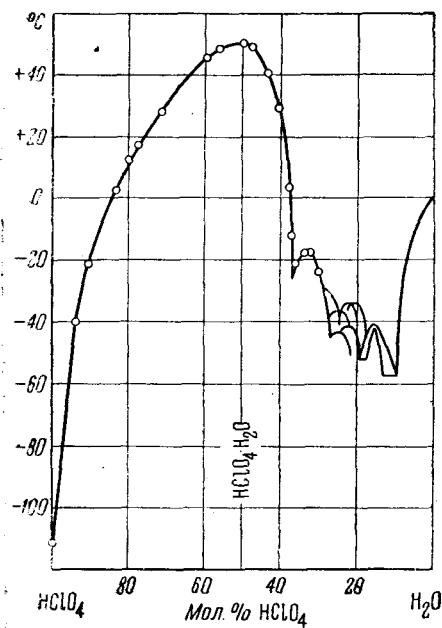


Рис. 1. Диаграмма плавкости в системе хлорная кислота — вода в области от 100% HClO_4 до 0% ²⁴

ке с температурой кристаллизации —46,5°, что и является конечной температурой кристаллизации хлорной кислоты, содержание HClO_4 и

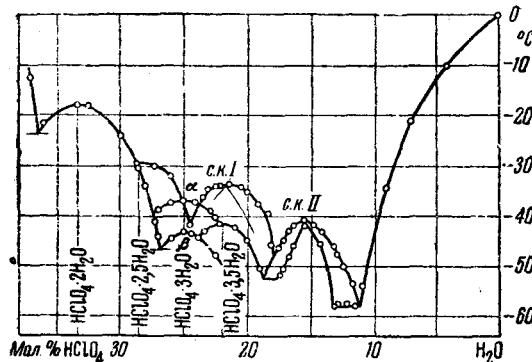


Рис. 2. Диаграмма плавкости в системе хлорная кислота — вода в области от 36 мол.% HClO_4 до 0% ²⁴

которой несколько меньше 29 мол.%. Вправо от крайней точки стабильного существования α -формы тригидрата кривая ее ликвидуса входит в область смешанных кристаллов I, в отношении которых $\alpha\text{-HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ метастабильна.

Гидрат $\text{HClO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ кристаллизуется плохо, лишь после длительного охлаждения, и всегда из стеклообразного состояния. По этой причине анализ гидрата $\text{HClO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ Ван-Виком выполнен не был. По той же причине температура плавления этого гидрата была определена неточно (около -41°).

Кривая ликвидуса $\text{HClO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ лежит в области составов от 23,8 до 18,8 мол. % HClO_4 , где она пересекается с ликвидусом смешанных кристаллов II при $-52,5^\circ$. Гидрат $\text{HClO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ образует эвтектику с гидратом $\beta\text{-HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, кристаллизующуюся при $-44,3^\circ$. Это, а также пребывание гидрата $\text{HClO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$ во всей области существования его в метастабильном состоянии под кривой смешанных кристаллов I не дает полной уверенности в существовании гидрата $\text{HClO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$, на что указал и сам Ван-Вик²⁴.

Смешанные кристаллы I отделить от жидкой фазы Ван-Вику не удалось, следовательно не удалось выполнить и анализ. Ликвидус этой фазы простирается от 24,6 до 17,7 мол. % HClO_4 , т. е. с левой стороны эта кривая подходит под кривую ликвидуса гидрата $\alpha\text{-HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Смешанные кристаллы II тоже были исследованы весьма ориентировочно. Ликвидус их простирается от 17,7 до 11,6 мол. % HClO_4 . Курнаков²⁵ отметил существование бертоллидных фаз для этих смешанных кристаллов.

При охлаждении кислоты, содержащей менее 11,3 мол. % HClO_4 , выпадают кристаллы льда. Линия кристаллизации воды пересекается с линией кристаллизации смешанных кристаллов II в точке с температурой $-58,0^\circ$.

Таким образом, гидраты хлорной кислоты характеризуются, по Ван-Вику, следующими температурами плавления:

$\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	50° (по Смиту ²⁶ 49,905°)
$\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$-17,8^\circ$
$\text{HClO}_4 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$	$-29,8^\circ$
$\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$:	
α-форма	-37°
β-форма	$-43,2^\circ$
$\text{HClO}_4 \cdot 3,5\text{H}_2\text{O}$.	$-41,4^\circ$

4. СВОЙСТВА ГИДРАТОВ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

По данным Бертло²⁷, теплота растворения безводной хлорной кислоты составляет $L_{800}^{13^\circ} = 20,3 \text{ ккал/моль}$. Это значение неточно, так как Бертло работал с не вполне безводной кислотой. Кривцов и другие²⁸ определили теплоты растворения хлорной кислоты в области концентраций от 100 до 21 мол. % HClO_4 . В их статье даны таблица и график, показывающие зависимость теплоты растворения от концентрации исходной кислоты (рис. 3).

Теплота растворения безводной кислоты, по данным²⁸, составляет $L_{800}^{25^\circ} = 21,15 \pm 0,04 \text{ ккал/моль}$, теплота растворения моногидрата $L_{800}^{25^\circ} = 7,81 \pm 0,04 \text{ ккал/моль}$ и дигидрата $L_{800}^{25^\circ} = 5,43 \pm 0,04 \text{ ккал/моль}$. Поэтому энталпия гидратации безводной хлорной кислоты до моногидрата составляет $\Delta H_{25} = -13,34 \pm 0,07 \text{ ккал/моль}$ и до дигидрата хлорной кислоты $\Delta H_{25} = -15,72 \pm 0,07 \text{ ккал/моль}$.

Теплота плавления моногидрата хлорной кислоты, по данным²⁸, составляет $2,48 \pm 0,08$ ккал/моль.

Плотность и вязкость хлорной кислоты до 70%-ной концентрации изучали многие исследователи, начиная с Роско¹² и Ван-Вика²⁴. В их числе были Рейхер²⁹, Ван-Эмстер³⁰, Бриквид³¹, Кларк и Патман³², Гаррет и Вудруф³³, Симон и Вейст³⁴, Симон и Рихтер³⁵, а также Смит и Гёлер²⁶.

Плотность во всей области концентрации определяли лишь Ван-Вик²⁴ (при 20 и 50°) и Зиновьев и Бабаева³⁶ (при 20, 55 и 75°). Результаты последней работы представлены на рис. 4.

Как видно из рис. 4, плотность хлорной кислоты при гидратации ее возрастает, достигая максимума у моногидрата. Поскольку это имеет место в жидком состоянии, приходится считать, что высокая плотность моногидрата зависит от особенностей строения его молекулы. В связи с этим следует отметить, что объем воды в моногидрате хлорной кислоты, найденный как разность мольных объемов моногидрата и безводной кислоты, составляет всего лишь $\sim 7,5 \text{ см}^3/\text{моль}$ против $12-15 \text{ см}^3/\text{моль}$ у гидратов прочих кислот и различных солей.

Следует иметь в виду, что свободной воды в высококонцентрированной хлорной кислоте нет. Если концентрация кислоты превышает 84,8%, то вся вода входит в состав моногидрата, и такой образец состоит

Рис. 3. Термодинамика растворения в системе хлорная кислота — вода²⁸

из безводной кислоты и моногидрата. При глубоком охлаждении высококонцентрированной хлорной кислоты содержащийся в ней моногидрат выпадает в виде твердой фазы.

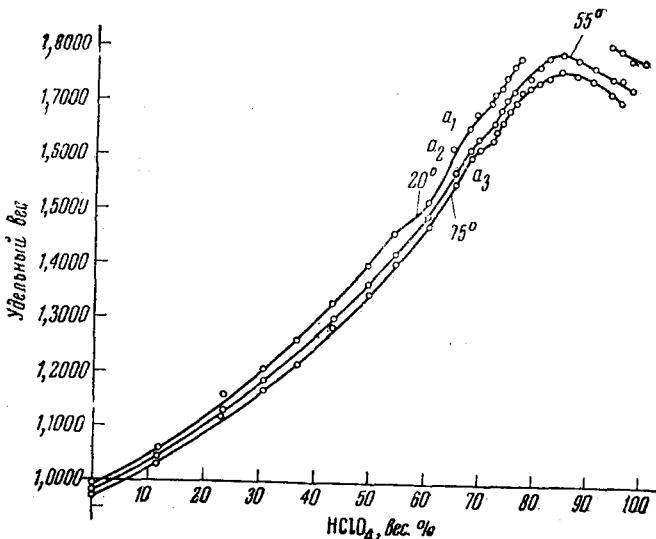


Рис. 4. Плотность в системе хлорная кислота — вода³⁶. Изотермы: 20, 55 и 75°

Определение вязкости хлорной кислоты во всей области концентраций было выполнено только Ван-Виком²⁴, Симоном и Вейстом³⁴ и Зиновьевым и Бабаевой³⁶.

Как показывают графики (рис. 5), максимум вязкости смещен от состава моногидрата в сторону более низких концентраций. Максималь-

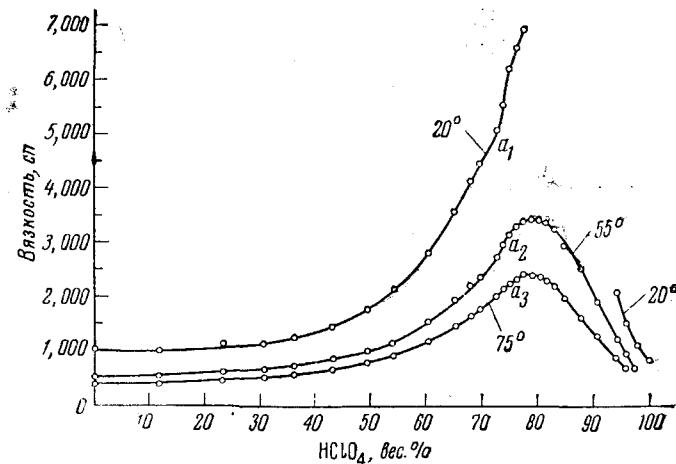


Рис. 5. Вязкость в системе хлорная кислота — вода³⁶.
Изотермы: 20, 55 и 75°

ная вязкость при 50° (по данным³⁵) приходится на 80%-ную кислоту, а по данным³⁶ при 55° на 79%-ную и при 75° на 78%-ную хлорную кислоту. Смещение максимума вязкости можно объяснить возрастающей при повышении температуры степенью диспропорционирования моногидрата:



5. СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ ГИДРАТОВ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Весьма значительная разница в свойствах безводной хлорной кислоты и ее моногидрата послужила причиной углубленного изучения структуры их молекул.

Фольмер³⁷ снял рентгенограмму кристаллов моногидрата хлорной кислоты и нашел, что она идентична рентгенограмме перхлората аммония NH_4ClO_4 . Это дало основание заключить, что моногидрат хлорной кислоты, подобно перхлорату аммония, имеет ионную структуру, т. е. представляет собой перхлорат оксония H_3OClO_4 .

Кристаллы перхлората оксония имеют ромбическую структуру с параметрами решетки: $a=9,065$; $b=5,569$ и $c=7,339$ Å.

В работах Фонтейна³⁸, Симона³⁹, Редлиха и сотрудников⁴⁰, Симона и Вейста³⁴, Миллена и Валя⁴¹, Малгаупа и Горнинга⁴² были исследованы спектры комбинационного рассеяния хлорной кислоты и найдены все основные частоты как перхлорат-иона, так и псевдоформы хлорной кислоты.

Для изучения структуры моногидрата хлорной кислоты Ричардс и Смит⁴³ и одновременно, но независимо, группа японских ученых^{44, 45, 46} применили протонный магнитный резонанс, Ли и Карпентер⁴⁷ для той же цели применили рентгенографический метод, а Бетел и Шепард⁴⁸ — инфракрасную спектроскопию.

По данным³⁴, в спектрах кислоты, концентрация которой ниже 77% HClO_4 , содержатся линии частот 460, 625, 928 и 1120 см^{-1} . Эти частоты совпадают с такими же линиями спектров комбинационного рассеяния растворов солей хлорной кислоты. Следовательно, указанные выше частоты относятся к перхлорат-иону ClO_4^- , и хлорная кислота концентрации ниже 77% HClO_4 находится полностью в аци-форме $\text{H}[\text{ClO}_4]$.

При повышении концентрации кислоты, начиная с 85% (содержание HClO_4 в моногидрате составляет 84,8%), в спектре появляются новые линии, интенсивность которых увеличивается при повышении концентрации кислоты. Одновременно интенсивность линий ClO_4^- уменьшается. У кислоты, концентрация которой выше 99%, линии ClO_4^- исчезают и в спектре остаются только линии псевдоформы хлорной кислоты: 284, 424, 577, 740, 1001, 1210 см^{-1} , а также линия 3300 см^{-1} .

Эти результаты Симона и Вейста были подтверждены в более поздних работах. Так, Миллен и Вааль⁴¹ опубликовали таблицу частот ClO_4^- , H_3OClO_4 и безводной HClO_4 . Спектры были сняты при -185° . Найденные ими частоты мало отличались от частот, полученных в³⁴.

Малгаул и Горнинг⁴² получили данные, показывающие, что в спектре моногидрата хлорной кислоты существуют две полосы, одна от 1500 до 1690 см^{-1} и другая от 2400 до 3600 см^{-1} . Эти полосы были отнесены к иону оксония (H_3O^+).

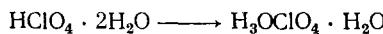
Более точные данные о частотах, относящихся к (H_3O^+), были опубликованы Тейлором и Видалем⁴⁹. Установленные ими частоты при 20° : 1175 ± 2 ; 1577 ± 5 ; 3100 ± 50 и $3285 \pm 10 \text{ см}^{-1}$ были отнесены к иону оксония. Как указано выше, среди частот, отнесенных Симоном и Вейстом³⁴ к безводной кислоте, находится и 3300 см^{-1} . Из работы Тейлора и Видала вытекает, что эта частота относится к иону оксония, содержащемуся, следовательно, в безводной хлорной кислоте. Это же было установлено Ричардсом и Смитом⁴³, а также группой японских ученых^{44, 45, 46}. Было найдено, что ион оксония имеет структуру пирамиды, в которой расстояния $\text{O}-\text{H}$ равны $1,02 \text{ \AA}$ и расстояния $\text{H}-\text{H}$ $1,72 \text{ \AA}$. Ниже -123° ион оксония фиксирован в решетке, выше -123° он получает дополнительную степень свободы.

Ли и Карпентер⁴⁷ подтвердили, что ион ClO_4^- , входящий в состав перхлората оксония, представляет собой почти точно тетраэдр, расстояние $\text{Cl}-\text{O}$ в котором в среднем равно $1,42 \text{ \AA}$. Каждый ион оксония в кристаллической решетке окружен 12 атомами кислорода.

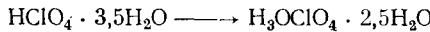
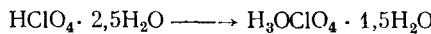
Росоловский и Зиновьев⁵⁰ сообщили о наличии полиморфизма у перхлората оксония. Ими было установлено, что температура энантиотропного превращения лежит при $-24,9^\circ$. Высокотемпературная модификация способна длительное время существовать в переохлажденном состоянии. Плотность высокотемпературной модификации $d_4^{25}=2,095$ и низкотемпературной модификации $d_4^{25}=2,040$. Зиновьев и Бабаева сообщили⁵¹, что в системе $\text{H}_3\text{OClO}_4-\text{CH}_3\text{COOH}$ существует соединение $\text{H}_3\text{OClO}_4 \cdot 2\text{CH}_3\text{COOH}$. Следовательно, в безводной уксусной кислоте моногидрат хлорной кислоты (перхлорат оксония) не теряет гидратной воды и ведет себя как индивидуальное вещество.

Структуру молекул гидратов хлорной кислоты, содержащих две и более молекул воды, изучал Михельсен⁵². По кривым распределения была определена длина связи $\text{Cl}-\text{O}$ в ионе ClO_4^- , находящемся в богатых водой гидратах. Длина этой связи оказалась в среднем $1,49 \text{ \AA}$, откуда следует, что расстояние между атомами кислорода составляет $2,43 \text{ \AA}$. Найдено, что между молекулами в расплавах гидратов существуют водородные связи.

Смит и Гёлер⁵³ обосновали точку зрения, согласно которой дигидрат хлорной кислоты представляет собой моногидрат перхлората оксония:



Эту точку зрения авторы распространяли и на остальные, богатые водой, гидраты. Следовательно:



По мнению Смита и Гёлера, различие между α - и β -формами тригидрата хлорной кислоты заключается в том, что одна из этих форм представляет собой обычный тригидрат $\text{HClO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, а другая форма — дигидрат перхлората оксония $\text{H}_3\text{OClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Однако достаточных оснований для подтверждения этой точки зрения авторы не привели.

6. ЛЕТУЧЕСТЬ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Безводная хлорная кислота — очень легко летучее соединение, но перегонка хлорной кислоты при атмосферном давлении невозможна, вследствие наступающего при этом разложения.

Ван-Вик²⁴ дал подробное описание перегонки хлорной кислоты как безводной, так и ее гидратов. Он установил, что хлорная кислота при длительной перегонке проходит через максимум температуры кипения, независимо от концентрации исходной кислоты. Если перегонке подвергается кислота, концентрация которой ниже 72,4% HClO_4 , то в дистиллят сначала переходит вода до тех пор, пока концентрация перегоняемой жидкости не достигнет 72,4%. По достижении этой концентрации кислоты, выделяемый ею пар имеет тот же состав, т. е. в итоге получается азеотроп хлорной кислоты и воды. То же самое, т. е. образование азеотропа, происходит и в тех случаях, когда перегонке подвергают высококонцентрированную хлорную кислоту, например, 100%-ную. Пар в этом случае представляет смесь $\text{HClO}_4 + \text{Cl}_2\text{O}_7$, температура кипящей кислоты постепенно возрастает, а концентрация ее постепенно понижается, стремясь к составу азеотропа.

Обсуждение результатов изучения процесса перегонки хлорной кислоты Ван-Вик заключил так: «Высококонцентрированную хлорную кислоту следует рассматривать как смесь, составленную из ангидрида хлорной кислоты и воды».

Поскольку в присутствии 100%-ной хлорной кислоты появившаяся вода переходит в моногидрат, указанный выше вывод Ван-Вика следует изложить так: «Высококонцентрированная хлорная кислота представляет собой смесь, в составе которой находятся ангидрид хлорной кислоты и моногидрат ее». Иначе говоря, высококонцентрированная хлорная кислота представляет собой равновесную систему:



Таблица 1
Температура кипения хлорной кислоты, по литературным данным

Давление, мм рт. ст.	т. кип., °С	Ссылки на ли- тературу
11	19	19
15—20	14—17,3	30
18	16	24
56	39	18

Систематического исследования зависимости давления пара хлорной кислоты от температуры до настоящего времени не производилось. Имеющиеся в литературе отдельные сведения даны в табл. 1.

Обработка этих данных с применением уравнения Клаузуса—Клапейрона дает возможность вывести уравнение зависимости логарифма давления пара от обратной абсолютной температуры:

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{1923}{T} + 7,91 \quad (2)$$

Расчет по этому уравнению дает для температуры кипения хлорной кислоты под атмосферным давлением 109° , а не 130° , как это, тоже экстраполяцией, нашел Ганч⁵⁴. Для теплоты испарения получается $8,80 \text{ ккал/моль}$, а для константы Трутоня $23,0$.

Следует подчеркнуть, что данные табл. 1 характеризуют хлорную кислоту лишь очень ориентировочно.

7. ХЛОРНАЯ КИСЛОТА КАК ЭЛЕКТРОЛИТ

Как в безводном состоянии, так и в виде гидратов хлорная кислота функционирует исключительно в качестве одноосновной кислоты, существенно отличаясь, например, от иодной кислоты, гидраты которой являются многоосновными кислотами.

На основе результатов, полученных при измерении электропроводности водных растворов хлорной кислоты Оствальд⁵⁵ отнес ее к числу сильнейших электролитов. Это неоднократно подтверждали и другие исследователи. Однако оценку силы кислоты по электропроводности ее водных растворов нельзя считать достаточной. Поэтому для оценки сильных кислот как электролитов неоднократно пытались применить вместо воды другие растворители и другие методы. Один из этих методов основан на измерении величин специальных функций, дающих оценку кислотных свойств, например, функции Гаметта H_0 ⁵⁶ или близкой к ней функции J_0 (другие символы ее C_0 и H_R).

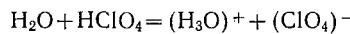
В статьях Лемера и Люка⁵⁷, Смита и других⁵⁸, Людвига и Адамса⁵⁹ были даны значения функции Гаметта для растворов хлорной кислоты в уксусной кислоте (безводной и содержащей до 5% воды). Было показано, что в уксусной кислоте хлорная кислота ведет себя как очень сильный электролит. Тот же вывод был сделан в работе Дана и других⁶⁰, которые определили значения функции J_0 для растворов хлорной кислоты в смешанном растворителе (диоксан — вода).

В работе Дено и других⁶¹ были определены функции H_0 и H_R для водных растворов хлорной и азотной кислот в пределах концентраций от 0 до 60%. Было показано, что хлорная кислота является более сильным электролитом, чем азотная. Такой же результат получили Бонер и Локарт⁶².

Общим для всех работ, в которых выполнялось определение значений функций H_0 , J_0 и др., является невысокая концентрация характеризуемых образцов хлорной кислоты. Так, Гаметт и Дийруп⁵⁶ ограничили свои исследования кислотой, содержащей 64% HClO_4 . В работе Боннера и Локарта⁶² концентрация исследуемой хлорной кислоты была повышена до 71,3% HClO_4 .

Сравнительная оценка хлорной и азотной кислот как электролитов была дана Редлихом⁶³ на основе результатов, полученных при исследовании спектров комбинационного рассеяния и ядерного магнитного резонанса. Было установлено, что вода, находящаяся в высококонцентрированной хлорной кислоте, является причиной диссоциации хлорной

кислоты, как следует из уравнения:



Гуд и другие⁶⁴ показали, что во всей области концентраций, включая 100%-ную хлорную кислоту, существуют три вида веществ, а именно кислота в псевдо-форме $[\text{O}_3\text{ClOH}]$ и ионы $(\text{H}_3\text{O})^+$ и $(\text{ClO}_4)^-$, что и является причиной электропроводности хлорной кислоты во всей области ее концентраций.

Редлих указывает⁶³, что азотная кислота ведет себя иначе. Именно, кислота состава $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ диссоциирована очень мало, а в более концентрированном состоянии азотная кислота практически недиссоциирована. Такое поведение азотной кислоты Редлих объяснил тем, что не только безводная кислота, но даже моногидрат азотной кислоты находятся в псевдо-форме $[\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}]$.

Следует отметить, что по данным Симона и Вейста³⁴ 100%-ная азотная кислота находится в псевдо-форме $[\text{O}_2\text{NOH}]$ только в жидким состоянии. Спектр комбинационного рассеяния безводной кислоты в твердом состоянии, по данным этих авторов, практически не содержит линии NO_2 , но содержит сильную линию NO_3 (частота $\sim 1050 \text{ см}^{-1}$), а также своюственную NO_3 линию с частотой 1400 см^{-1} .

Из результатов исследования ядерного магнитного резонанса Редлих⁶³ получил следующие значения констант диссоциации: HClO_4 38; HNO_3 22 и CF_3COOH 1,8. Согласно старым данным, константа диссоциации азотной кислоты составляет 21. И из этих данных видно, что хлорная кислота является более сильным электролитом, чем азотная кислота.

8. ХЛОРНАЯ КИСЛОТА КАК УЧАСТНИК ОБРАЗОВАНИЯ АЦИДОСОЛЕЙ

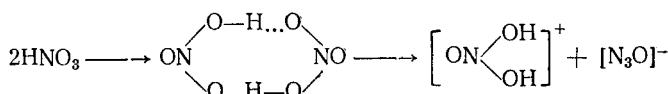
Изучение оптических свойств кислот, выполненное Шефером⁶⁵, показало, что безводная азотная кислота по оптическим свойствам сходна со своими сложными эфирами, но существенно отличается от солей со щелочными металлами и что при разбавлении водой азотная кислота и ее соли становятся идентичными по оптическим свойствам.

Развивая это открытие Шефера, Ганч и сотрудники⁶⁶⁻⁷⁰ показали, что указанное свойство не является специфической особенностью только азотной кислоты, но что сходные отношения наблюдаются и у других кислот, за исключением тех, которые оптически не активны.

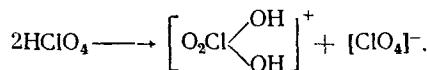
Полученные результаты привели Ганча к созданию теории, которая допускает существование кислот в двух формах: в так называемой псевдо-форме и в истинной, или аци-форме.

Измерения показали, что азотная, серная и хлорная кислоты способны проводить электрический ток даже в безводном состоянии, т. е. находясь в псевдо-форме. Это указывает на то, что в составе безводных кислот находятся ионы, а это свидетельствует о наличии солей в составе безводных кислот.

Образование солей Ганч объяснил тем, что часть молекул безводной кислоты реагирует в качестве акцепторов протонов, получая их от другой части молекул той же кислоты, которые функционируют в качестве доноров протонов. Согласно этой точке зрения, указанные кислоты подвергаются автопротонизации, например, в случае азотной кислоты:

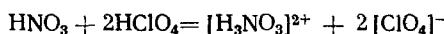
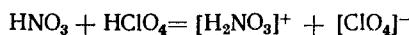


и в случае хлорной кислоты:



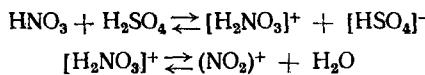
Уравнение для хлорной кислоты написано Ганчем по аналогии, так как хлорная кислота спектров поглощения в ультрафиолетовой области не дает, но электропроводностью обладает.

Для случая смеси азотной и хлорной кислот Ганч⁶⁶ предложил следующие уравнения:

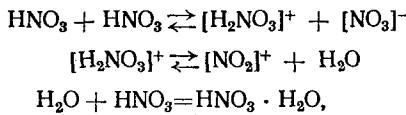


В подкрепление этих уравнений Ганч и Бергер⁶⁸ сообщили, что электропроводность вещества, полученного по первому уравнению, соответствует электропроводности двойных, а вещества, полученного по второму уравнению, — электропроводности тройных электролитов. Кроме того, они нашли, что при электролизе этих ацидосолей азотная кислота идет к катоду.

В работе Хьюза и других⁷¹, посвященной изучению кинетики и механизма нитрования ароматических соединений, приведены данные в пользу того, что нитрующая смесь содержит NO_2^+ в больших концентрациях. Однако авторы допускают существование также и иона, указанного Ганчем $[\text{H}_2\text{NO}_3]^+$, но только в качестве промежуточной стадии, как это следует из их уравнений:



Таким образом, Хьюз и другие⁷¹ считают, что ион $[\text{H}_2\text{NO}_3]^+$ неустойчив и в среде H_2SO_4 легко переходит в $(\text{NO}_2)^+$, отщепляя воду. В этой же работе отмечена возможность образования иона $[\text{H}_2\text{NO}_3]^+$ даже в отсутствие серной кислоты:



т. е. признается автопротонизация азотной кислоты, что было указано Ганчем.

Развивая критику результатов Ганча в части ацидосолей, Годдард и другие⁷² синтезировали различные ацидосоли, в составе которых был катион $(\text{NO}_2)^+$: $(\text{NO}_2)(\text{ClO}_4)$; $(\text{NO}_2)(\text{HS}_2\text{O}_7)$; $(\text{NO}_2)_2(\text{S}_2\text{O}_7)$ и другие.

Существование иона $(\text{NO}_2)^+$ в этих солях было доказано многочисленными спектроскопическими исследованиями Годдарда и других⁷³, Ингольда и других^{74, 75}, Миллена⁷⁶⁻⁷⁸.

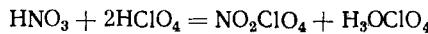
Джиллеспи опубликовал серию исследований, посвященных криоскопическим измерениям систем, образованных на основе концентрированной серной кислоты. В одной из шести опубликованных им на эту тему статей⁷⁹ приведены результаты криоскопических измерений растворов перхлората аммония NH_4ClO_4 и нитроперхлората NO_2ClO_4 в серной кислоте.

В противоречии с изложенными выше и излагаемыми ниже результатами, Джиллеспи нашел, что серная кислота значительно сильнее хлорной кислоты, а хлорная — сильнее пиросерной кислоты, т. е., что

сила этих кислот может быть охарактеризована следующим рядом:



Существенное отличие воззрений Ингольда, Годдарда и других цитированных выше английских ученых от воззрений Ганча заключается в том, что в системах из безводных кислот, способных к образованию ацидосолей, существуют не гидратированные ионы $(\text{H}_2\text{NO}_3)^+$, $(\text{H}_3\text{NO}_3)^{2+}$ и др., а получающийся из них в результате потери воды ион NO_2^+ . Второе отличие заключается в том, что образование ацидосолей сопровождается возникновением перхлората оксония, как это видно, например, из уравнения:



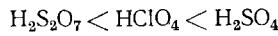
Возникновение перхлората оксония уравнениями Ганча не предусматривается.

Наличие перхлората оксония H_3OClO_4 в реакционных смесях было доказано Ингольдом и другими экспериментально, путем извлечения перхлората оксония нитрометаном.

Симон и Вейст³⁴, обстоятельно изучившие спектры комбинационного рассеяния хлорной кислоты в области концентраций от 41 до 100 вес. % HClO_4 , в спектре 100%-ной кислоты не нашли никаких частот, которые бы указывали на существование иона ClO_4^- . Спектр 100%-ной кислоты показывал только линии, относящиеся к псевдоформе хлорной кислоты. На этом основании Симон и Вейст³⁴ отвергли как уравнения Ганча, так и уравнения Ингольда. Что же касается электропроводности безводной хлорной кислоты, то, по мнению Симона и Вейста, электропроводность ее зависит от возможного увлажнения хлорной кислоты при выполнении с ней экспериментов, причем это увлажнение настолько незначительно, что образующийся моногидрат $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ не удается зафиксировать спектроскопически, хотя электропроводность он обеспечивает.

Однако Симон и Вейст указали также и другую возможную причину электропроводности, наблюдающейся у хлорной кислоты. Эта причина, по их мнению, заключается в том, что хлорная кислота очень легко распадается на Cl_2O_7 и воду, которая приводит к возникновению диссоциированного в кислоте перхлората оксония. В итоге, предположение Ганча об автопротонизации хлорной кислоты Симон и Вейст³⁴ считают неправильным.

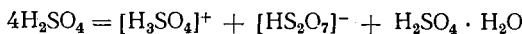
Следует отметить, что и в смесях с разнообразными кислотами хлорная кислота вступает в образование ацидосолей не в виде акцептора протонов, а только в виде донора протонов. Это свидетельствует о том, что хлорная кислота как электролит оказывается сильнее осталльных кислот. Возможное исключение из этого положения представляет пиросерная кислота, которая, как это нашел Спрысков⁸⁰, дает соединение $(\text{ClO}_3)^+(\text{HS}_2\text{O}_7)^-$. Оно было получено взаимодействием безводной хлорной кислоты и серного ангидрида. Впрочем, это единственное указание на возможность функционирования хлорной кислоты в качестве акцептора протонов никем до сих пор не было подтверждено. Более того, оно противоречит ряду Джиллеспи⁷⁹:



В системе $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ Усанович⁸¹ доказал существование соединений $\text{HNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$ и $\text{HNO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{SO}_4$. По данным⁷², эти соединения

легко перегруппировываются в ацидосоли пиросерной кислоты: $[\text{NO}_2] \cdot [\text{HS}_2\text{O}_7]$ и $(\text{NO}_2)_2[\text{S}_2\text{O}_7]$.

Изучая электропроводность смесей $\text{HClO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ при разных соотношениях компонентов, Усанович и другие⁸² не смогли установить существования соединения. Очевидно, хлорная и серная кислоты к образованию из них ацидосолей не способны. Между тем автопротонизация серной кислоты, например, по уравнению:



является доказанной.

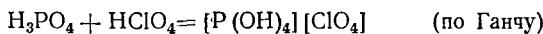
Все же, несмотря на ряд Джиллеспи⁷⁹, можно думать, что сила серной и хлорной кислот оценивается величинами одного и того же порядка, а сила пиросерной кислоты, вероятно, несколько выше.

Представляет интерес посмотреть, как ведет себя хлорная кислота в отношении значительно более слабых кислот.

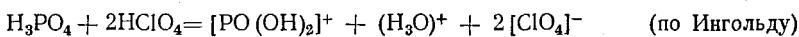
Ганч и Лангбейн⁶⁹ сообщили о получении соединения $\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{HClO}_4$, а Усанович и Сумарокова⁸³ нашли, что в этой системе образуется также соединение $2\text{CH}_3\text{COOH} \cdot \text{HClO}_4$.

Симон и Вейст³⁴ обнаружили в системе $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{HClO}_4$ существование при комнатной температуре кристаллического соединения состава 1:1. Температура плавления этого соединения равна 41°. В спектре расплавленного и находящегося при 50° соединения проявились линии безводных фосфорной и хлорной кислот и вместе с тем также и перхлорат-иона.

В результате анализов спектров Симон и Вейст пришли к выводу, что из двух возможных схем процесса:



и



более вероятна схема Ганча.

Усанович и сотрудники исследовали системы: $\text{HClO}_4 - \text{CH}_2\text{ClCOOH}$ ⁸⁴; $\text{HClO}_4 - \text{CHCl}_2\text{COOH}$ ⁸⁵ и $\text{HClO}_4 - \text{CCl}_3\text{COOH}$ ⁸⁶. Они показали, что CH_2ClCOOH и CHCl_2COOH с хлорной кислотой образуют эквимолярные соединения, а также соединения, составленные в мольном отношении — хлорная кислота: замещенная уксусная кислота = 1:2. Но CCl_3COOH и H_2SO_4 с хлорной кислотой соединений не образуют.

Изложенные выше факты показывают, что электропроводность безводной хлорной кислоты зависит не от автопротонизации ее, а от наличия в хлорной кислоте ионов ClO_4^- , образующихся в безводной кислоте самопроизвольно и существующих в ней как составная часть. Это легко объясняется допущением, что хлорная кислота представляет собой систему:



Как указано выше, к этому же выводу приводит и поведение хлорной кислоты при перегонке.

Наличие Cl_2O_7 в хлорной кислоте доказали Миссан и Сухотин⁸⁷ методом снятия поляризационных кривых. Они установили, что содержание Cl_2O_7 в кислоте возрастает при приближении концентрации ее к 100%.

9. ХЛОРНЫЙ АНГИДРИД

Получение и свойства. Впервые хлорный ангидрид был получен Майклом и Конном²², которые медленно приливали хлорную кислоту к охлажденному до -10° фосфорному ангидриду. Через сутки образовавшийся ангидрид отгоняли под атмосферным давлением и повторно перегоняли при 82° .

Мейер и Кесслер²³ получали хлорный ангидрид взаимодействием при 75° трех частей перхлората калия с пятью частями хлорсульфоновой кислоты. После очистки неоднократной вакуумной перегонкой получался слегка окрашенный хлорный ангидрид 98—99%-ной степени чистоты с выходом $\sim 50\%$.

Гудив и Пауни²⁴ постепенно вводили фосфорный ангидрид в охлажденную до -78° хлорную кислоту. Смеси давали возможность приобрести комнатную температуру, после чего нагревали до 40° и под вакуумом отгоняли образовавшийся ангидрид, проводя его пары через фосфорный ангидрид и над активной медью.

Зиновьев и Росоловский²⁵ приливали безводную хлорную кислоту, спуская ее тонким слоем по стенке реактора к распределенному на стеклянной вате и охлажденному до -78° фосфорному ангидриду. Затем температуру реакционной смеси поднимали до -38° , в дальнейшем повышая до -34° .

Процесс выполняли при давлении 1—2 мм рт. ст. Образовавшийся хлорный ангидрид отгонялся в приемник, охлажденный до -78° . Получавшийся таким образом ангидрид был совершенно бесцветным, т. е. свободным от низших окислов хлора, не содержал он также хлорной кислоты, кислорода и других посторонних веществ. Позже те же авторы²⁶ разработали способ, отличавшийся тем, что на фосфорный ангидрид подавалась не жидккая хлорная кислота, а ее пар, который образовывался в вакууме при комнатной температуре из жидкой кислоты. Росоловский и другие²⁷ разработали также оригинальный способ получения хлорного ангидрида. Способ основан на взаимодействии олеума (например, 60%-ного) и 70—75%-ной хлорной кислоты.

При правильно выбранном соотношении реагентов олеум не только связывает гидратную воду, но отнимает также и конституционную воду хлорной кислоты. Образовавшийся ангидрид, будучи практически нерастворимым в серной кислоте, отделяется при стоянии в верхний слой. Он может быть слит с серной кислоты и перегнан.

Авторы отмечают, что все эксперименты с хлорным ангидридом требуют особой аккуратности вследствие склонности хлорного ангидрида взрываться с огромной силой по неизвестной причине. В частности, они указывают, что применение делительных воронок с пришлифованными кранами исключено.

Хлорный ангидрид является тяжелой бесцветной, очень подвижной, не смешивающейся с водой жидкостью. Поэтому взаимодействие хлорного ангидрида с водой происходит медленно. Несмотря на это хлорный ангидрид дымит на воздухе вследствие взаимодействия его с водой, находящейся в воздухе, и образования при этом моногидрата хлорной кислоты.

Теплота растворения хлорного ангидрида в воде, по данным Гудива и Марша²⁸, составляет $50,0 \pm 0,5$ ккал/моль (количество воды до получения 0,01 N раствора HClO_4). По данным Росоловского и других²⁹, теплота растворения хлорного ангидрида при конечном разведении 1 моль Cl_2O_7 на 1758 молей H_2O составляет $50,4 \pm 0,3$ ккал/моль. Теплота реакции $\text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{HClO}_4$, по тем же данным, составляет 8,1 ккал/моль.

Гудив и Пауни⁹⁹ сообщили значения температуры плавления ($-91,5^\circ$) и температуры кипения (80°) хлорного ангидрида. Они измерили давление пара в интервале температур от $-2,9$ до $30,0^\circ$.

Полученные данные позволили вывести уравнение:

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{1818}{T} + 8,03$$

Теплота испарения ангидрида, рассчитанная по данным Гудива и Пауни, равна $8,29 \text{ ккал/моль}$, а константа Труттона $23,4$. Температура кипения ангидрида, по данным Майкла и Конна, составляет 82° . Давление пара при 0° , рассчитанное по приведенному выше уравнению, составляет $23,7 \text{ мм рт. ст.}$ Это значительно выше давления пара хлорной кислоты при 0° , $P=7,4 \text{ мм рт. ст.}$ (Рассчитано по приведенному выше для хлорной кислоты уравнению)

$$\lg P_{\text{мм}} = -\frac{1923}{T} + 7,91$$

Энталпия образования хлорного ангидрида, по данным Гудива и Марша⁹³, составляет $\Delta H_{17^\circ} = -63,4 \pm 3 \text{ ккал/моль}$, а энталпия образования хлорной кислоты, по данным Воробьева и других⁹⁵, составляет $\Delta H = 8,62 \text{ ккал/моль}$.

По данным Зиновьева и Росоловского⁹⁰, температура плавления хлорного ангидрида составляет $-90 \pm 2^\circ$. По тем же данным, хлорный ангидрид имеет две полиморфные модификации энантиотропного типа с точкой перехода $-100 \pm 2^\circ$. В работе⁹⁰ было установлено, что выше -23° хлорный ангидрид и четыреххлористый углерод смешиваются во всех отношениях.

О плотности хлорного ангидрида в литературе имеется только одно упоминание. В статье Гудива и Ричардсона⁹⁶ приведено значение, найденное Маршем: $d_4^0 = 1,86$.

Плотность хлорного ангидрида, по данным Росоловского и других⁹⁷, составляет

Температура, $^\circ\text{C}$	20	10	0	-10	-20	-30	-40	-50
d_4^0	1,811	1,834	1,855	1,878	1,900	1,922	1,945	1,967

Из этих данных выведено уравнение, описывающее изменение плотности хлорного ангидрида в зависимости от температуры:

$$d_4^T = 2,4632 - 0,0022243 T$$

где T выражена в $^\circ\text{К}$.

Вязкость хлорного ангидрида впервые была определена Зиновьевым и Росоловским⁹⁸. Были получены следующие данные:

Температура, $^\circ\text{C}$	20	10	0	-10	-20	-30
Вязкость, сн	0,698	0,776	0,867	0,975	1,087	1,200

Эти данные показывают, что вязкость хлорного ангидрида немногоменьше вязкости безводной хлорной кислоты. Действительно, по данным³⁶, вязкость безводной хлорной кислоты при 20° составляет 0,859 *сн* против 0,698 *сн* у хлорного ангидрида.

10. СТРУКТУРА МОЛЕКУЛ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ И ХЛОРНОГО АНГИДРИДА

Симон³⁹ в результате изучения спектров комбинационного рассеяния пришел к заключению, что 100%-ная хлорная кислота в жидким состоянии содержит только мономерные молекулы, находящиеся в псевдо-форме $[\text{O}_3\text{ClOH}]$. По его данным, молекулы хлорной кислоты имеют следующую структуру: группа ClO_3 образует тригональную пирамиду, на протяжении высоты которой расположена гидроксильная группа. Эта модель относится к группе симметрии C_{3v} .

Акишин и другие⁹⁹ изучали структуру молекулы хлорной кислоты методом дифракции быстрых электронов. Было найдено, что пары хлорной кислоты состоят из мономерных молекул. Установлено, что молекула представляет тригональную пирамиду с атомом хлора в вершине ее и атомами кислорода в вершинах треугольного основания. Группа OH лежит на продолжении высоты пирамиды.

Основные параметры молекулы:

Длина связи $\text{Cl}=\text{O}$ $1,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$

Длина связи $\text{Cl}-\text{O}$ $1,64 \pm 0,02 \text{ \AA}$

Угол $\text{O}-\text{Cl}-\text{O}$ $100^\circ \pm 2^\circ$

Положение водорода не было определено.

В результате изучения спектра комбинационного рассеяния раствора хлорного ангидрида в четыреххлористом углероде, Фонтейн¹⁰⁰ пришел к заключению, что хлорный ангидрид имеет структуру, состоящую из двух тригональных пирамид (группы атомов ClO_3), связанных атомом кислорода. Группы атомов ClO_3 обладают симметрией C_v .

Акишин и другие⁹⁹ изучали структуру хлорного ангидрида методом дифракции быстрых электронов. Были получены данные, позволившие предложить модель молекулы хлорного ангидрида, приведенную на рис. 6.

При таком строении молекулы любой атом кислорода одной группы ClO_3 расположен между двумя атомами кислорода другой группы ClO_3 , что дает минимальное значение для потенциала отталкивания несвязанных атомов кислорода.

Основные геометрические параметры молекулы характеризуются следующими данными:

Расстояния: $(\text{Cl}=\text{O})$ $1,42 \pm 0,01 \text{ \AA}$; $(\text{Cl}-\text{O}')$ $1,725 \pm 0,03 \text{ \AA}$; $\angle \text{ClO}'\text{Cl} = 115^\circ \pm 5^\circ$; $\angle \text{OCIO}' = 97^\circ \pm 3^\circ$, где O' — атом кислорода, связывающий обе тригональные пирамиды. Длина диполя молекулы Cl_2O_7 равна $0,15 \text{ \AA}$, а дипольный момент $\mu = 0,72 \pm 0,02 \text{ D}$.

Основные параметры молекул HClO_4 и Cl_2O_7 именно расстояние $(\text{Cl}=\text{O})$ и $\angle \text{OCIO}'$ у них одинаковы. Однако между расстояниями $(\text{Cl}-\text{O})$ в хлорной кислоте ($1,64 \text{ \AA}$) и в ангидриде ($1,73 \text{ \AA}$) имеет место

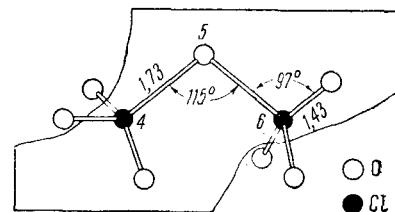


Рис. 6. Модель молекулы хлорного ангидрида⁹⁹

разница, значительно превышающая экспериментальную ошибку определения.

Несвязанные атомы кислорода в молекуле Cl_2O_7 находятся на расстоянии $\sim 2,50$ Å, меньшем суммы межмолекулярных радиусов ($\sim 2,80$ Å), что препятствует свободному вращению группы ClO_3 .

11. ДИАГРАММА ПЛАВКОСТИ В СИСТЕМЕ Cl_2O_7 — H_2O

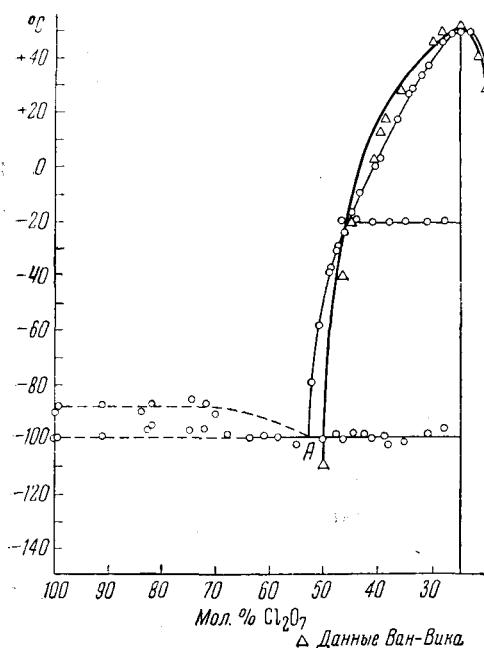
Полная диаграмма плавкости хлорной кислоты в области концентраций от 0 до 100% HClO_4 , данная Ван-Виком²⁴, не обнаруживает линии кристаллизации хлорной кислоты (рис. 1). Следовательно, ни максимум, который отвечал бы HClO_4 , ни эвтектика ее с моногидратом $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ Ван-Вик не обнаружил, хотя он считал, что и максимум и эвтектика существуют, но кривая кристаллизации хлорной кислоты так мала, что аналитические средства, обеспечивающие получение данных для ее построения, недостаточны.

Этот вопрос был подвергнут экспериментальной проверке Зиновьевым и Росоловским⁹¹. Плавкость в системе Cl_2O_7 — H_2O изучалась ими термографическим и визуально-политермическим методами; результаты приведены в виде таблицы и диаграммы (рис. 7). Точки, помеченные на диаграмме кружками, отложены по данным работы⁹¹, а треугольниками — по данным Ван-Вика²⁴. Существенная разница в результатах обеих работ заключается в следующем. Нижний участок кривой кристаллизации моногидрата, построенный Ван-Виком всего по двум точкам, заканчивается в точке, отвечающей температуре -112° и составу точно 100% HClO_4 или что то же, 50 мол. % Cl_2O_7 . Нижний участок кривой кристаллизации моногидрата хлорной кислоты, построенный по семи экспериментальным точкам по данным работы⁹¹, пересекает эвтектическую линию в точке, отвечающей $-100 \pm 2^\circ$ и составу 53 мол. % Cl_2O_7 , т. е. смеси, состоящей из $\text{HClO}_4 + \text{Cl}_2\text{O}_7$.

Рис. 7. Диаграмма плавкости в системе хлорный ангидрид — вода⁹¹

вается в точке, отвечающей температуре -112° и составу точно 100% HClO_4 или что то же, 50 мол. % Cl_2O_7 . Нижний участок кривой кристаллизации моногидрата хлорной кислоты, построенный по семи экспериментальным точкам по данным работы⁹¹, пересекает эвтектическую линию в точке, отвечающей $-100 \pm 2^\circ$ и составу 53 мол. % Cl_2O_7 , т. е. смеси, состоящей из $\text{HClO}_4 + \text{Cl}_2\text{O}_7$.

Но и на диаграмме, построенной по данным работы⁹¹, тоже нет линии кристаллизации безводной хлорной кислоты. Одним компонентом эвтектики (точка *A* на рис. 7) является моногидрат хлорной кислоты, а природа другого компонента оказалась не вполне ясной, так как при увеличении содержания хлорного ангидрида от 53 мол. % до примерно 72 мол. %, вместо выпадения кристаллов при понижении температуры происходило нарушение гомогенности растворов, что визуально отмечали авторы как появление муты. Это следует считать вполне естественным, поскольку моногидрат хлорной кислоты является веществом, построенным из ионов, а ангидрид хлорной кислоты — малополярное ве-



щество (длина диполя $\sim 0,15$ Å), нарушение же гомогенности происходит выше температуры плавления хлорного ангидрида, т. е. выделение его из системы происходит в жидком состоянии.

Было установлено, что при увеличении содержания ангидрида в смесях муть появляется при более высоких температурах. Это указывает на прогрессирующую с повышением содержания ангидрида уменьшение стабильности системы. Но смеси, содержащие более 72 мол. % Cl_2O_7 , при охлаждении выделяли кристаллы. Поскольку ангидрид хлорной кислоты плавится при -90° , линию на диаграмме рис. 7, идущую на уровне $-90^\circ \pm 2^\circ$, авторы считали отвечающей кристаллизации хлорного ангидрида. Поэтому, на основании того, что сначала происходит расслоение, а потом кристаллизация хлорного ангидрида, авторы пришли к заключению, что именно ангидрид является вторым компонентом эвтектики. Поскольку все же точки кристаллизации в области составов от 53 до 72 мол. % не были получены, эта часть диаграммы рис. 7 показана авторами пунктиром.

Прямая линия, идущая на уровне $-100^\circ \pm 2^\circ$ вправо и влево от точки, отвечающей 53 мол. % Cl_2O_7 , является эвтектической линией. Случайно оказалось, что полиморфное превращение ангидрида хлорной кислоты происходит тоже при $-100^\circ \pm 2^\circ$ ⁹⁰. Поэтому эвтектическая линия и линия полиморфного превращения на диаграмме рис. 7 слились в одну.

Таким образом, и диаграмма плавкости, построенная по данным работы⁹¹, тоже не вывела существования HClO_4 в системе $\text{Cl}_2\text{O}_7-\text{H}_2\text{O}$. Ветвь кристаллизации моногидрата хлорной кислоты пересекла ординату, отвечающую 100 %-ной хлорной кислоте, и вошла в область составов, содержание ангидрида хлорной кислоты в которой составляет 53 мол. % Cl_2O_7 . Авторы отмечают, что при охлаждении составов, содержащих несколько меньше 50 мол. % Cl_2O_7 , кристаллизуется не безводная хлорная кислота, а моногидрат хлорной кислоты.

Эти особенности хлорной кислоты авторы⁹¹ объяснили, допустив, что высококонцентрированная хлорная кислота является не химическим индивидуумом, а представляет собой смесь, характеризуемую равновесием $3\text{HClO}_4 \rightleftharpoons \text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{OClO}_4$ (1), которое при очень низких температурах оказывается сильно сдвинутым вправо, т. е. в сторону перхлората оксония.

12. ПЛОТНОСТЬ В СИСТЕМЕ $\text{Cl}_2\text{O}_7-\text{HClO}_4$

Для проверки степени обоснованности равновесия (1) Росоловский и другие⁹⁷ изучили зависимость изменения некоторых физических свойств от состава, в частности плотности смесей $\text{Cl}_2\text{O}_7+\text{HClO}_4$ при изменении температуры. Плотность была измерена для смесей в пределах состава от 100 до 43 мол. % Cl_2O_7 при температурах от 20 до -50° .

Данных о плотности смесей $\text{Cl}_2\text{O}_7+\text{HClO}_4$ до опубликования работы⁹⁷ в литературе не было. Как указано выше, в литературе было только одно указание на плотность чистого хлорного ангидрида (частное сообщение Марша⁹⁵): $d_4^0 = 1,86$.

Результаты измерения плотности смесей $\text{Cl}_2\text{O}_7+\text{HClO}_4$ представлены в статье⁹⁷ в виде сводной таблицы и серии изотерм (рис. 8). Изотермы показывают, что плотность смесей почти линейно увеличивается от HClO_4 к Cl_2O_7 . Никаких особых точек на изотермах плотности в интервале концентраций от 50 мол. % до 100% Cl_2O_7 нет. Отклонений от аддитивности практически нет. Все это указывает на отсутствие взаи-

модействия между компонентами. С понижением концентрации от HClO_4 , т. е. в сторону перхлората оксония, плотность быстро увеличивается. Максимальная плотность в системе Cl_2O_7 — H_2O приходится на состав $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Составу HClO_4 соответствует острый минимум на изотермах 20 и 10°. С понижением температуры характер минимума меняется, исчезает ярко выраженная при более высоких температурах сингулярность.

Авторы пришли к заключению, что эти факты тоже свидетельствуют в пользу равновесия (1), которое с понижением температуры сдвигается вправо, т. е. в сторону хлорного ангидрида и моногидрата хлорной кислоты. Так как и хлорный ангидрид и моногидрат представляют собой вещества более плотные, чем безводная хлорная кислота, то увеличение содержания Cl_2O_7 и $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ должно сопровождаться увеличением плотности, что имеет место в действительности.

Сдвигом равновесия и, следовательно, изменением состава при понижении температуры и объясняется причина уменьшения остроты минимумов на изотермах плотности рис. 8.

13. ВЯЗКОСТЬ В СИСТЕМЕ Cl_2O_7 — HClO_4

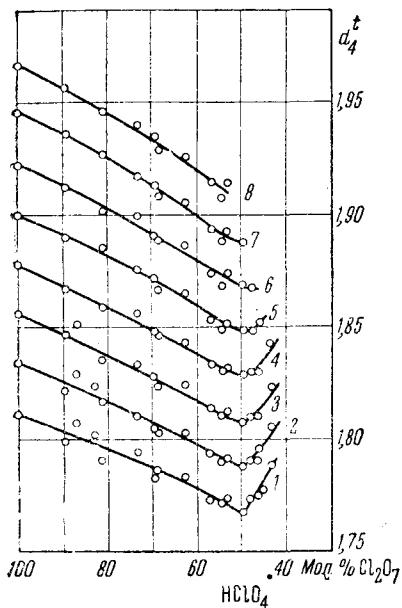


Рис. 8. Плотность в системе хлорный ангидрид — безводная хлорная кислота⁹⁷. Изотермы (от 1 до 8): 20, 10, 0, -10, -20, -30, -40 и -50°

таблицы и шести изотерм, показанных на рис. 9. Каждая изотерма состоит из двух ветвей. Левые ветви изотерм при уменьшении содержания Cl_2O_7 идут с незначительным подъемом до состава ~ 54 — 52 мол. % Cl_2O_7 , после чего изотермы (правые ветви их) начинают подниматься очень круто, обрываясь на границе с гетерогенной областью (твердый моногидрат хлорной кислоты).

Максимальная величина вязкости, как и максимальная величина плотности, приходится на состав, близкий к моногидрату хлорной кислоты. С понижением температуры форма изотерм меняется незначительно, причем на участке 55 мол. % — 100% Cl_2O_7 форма изотерм указывает на отсутствие взаимодействия между Cl_2O_7 и HClO_4 .

Как видно из рис. 9, изгиб на изотермах вязкости, отвечающий образованию соединения HClO_4 , несколько сдвинут в сторону хлорного ангидрида, особенно при низких температурах. Такой ход изотерм подтверждает равновесие (1). Действительно, так как вязкость моногидрата хлорной кислоты существенно выше вязкости и безводной хлорной кислоты и ее ангидрида, то с увеличением содержания моногидрата

хлорной кислоты величина вязкости должна увеличиваться. Это и имеет место в действительности. Подъем изотерм вязкости, как видно из рис. 9, начинается тем раньше, чем ниже температура. Это, в свою очередь, свидетельствует о сдвиге равновесия (1) в сторону моногидрата с понижением температуры.

На рис. 10, по данным работы⁹⁸, приведены политефты вязкости хлорного ангидрида и хлорной кислоты. Политефты показывают, что

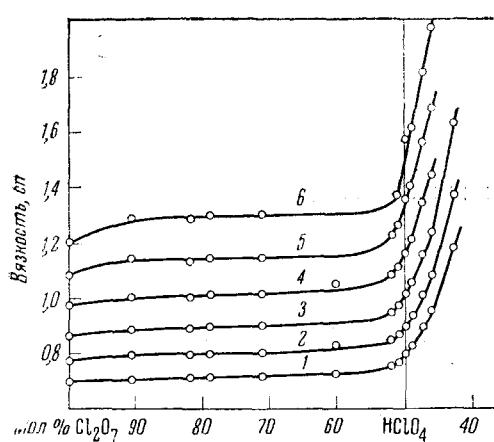


Рис. 9. Вязкость в системе хлорный ангидрид — безводная хлорная кислота⁹⁸. Изотермы (от 1 до 6): 20, 10, 0, -10, -20, -30°

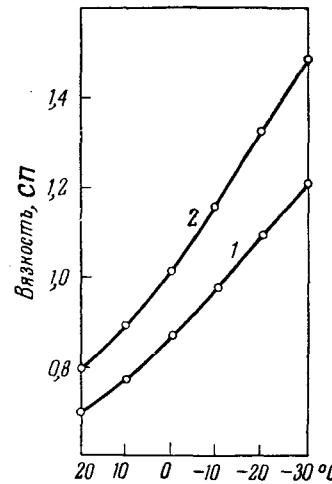


Рис. 10. Политефты вязкости⁹⁸: 1 — хлорный ангидрид, 2 — хлорная кислота

возрастание вязкости хлорной кислоты с понижением температуры значительно больше, чем вязкости ангидрида. Это тоже указывает на смещение равновесия (1) при понижении температуры в сторону перхлората оксония, повышение содержания которого влечет за собой увеличение вязкости.

14. ИНТЕГРАЛЬНЫЕ ТЕПЛОТЫ РАСТВОРЕНИЯ В СИСТЕМЕ $\text{Cl}_2\text{O}_7-\text{HClO}_4$

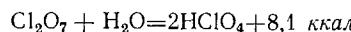
Интегральные теплоты растворения в системе $\text{HClO}_4-\text{H}_2\text{O}$ были указаны выше^{27, 28}. Кроме этих работ, опубликована работа Гудива и Марша⁹³, посвященная измерению теплоты растворения хлорного ангидрида, которая, по данным авторов, составляет $50,0 \pm 0,5$ ккал/моль.

Росоловский и другие⁹⁴ выполнили систематическое исследование теплот растворения смесей, составленных из хлорной кислоты и ее ангидрида.

Было установлено, что кислота переходит в раствор очень быстро (1—2 мин.), а освободившийся от кислоты ангидрид растворяется с присущей ему небольшой скоростью, зависящей от объема капель ангидрида, т. е. от интенсивности размешивания. Результаты измерения теплот растворения смесей ангидрида и кислоты в работе⁹⁴ представлены таблицей и графиком (рис. 11).

Аддитивность теплот растворения дает основание считать, что Cl_2O_7 и HClO_4 не взаимодействуют, а дают растворы, которые можно считать истинными. На отсутствие взаимодействия указывают также независимое растворение компонентов смесей и результаты изучения плотности

и плавкости в системе Cl_2O_7 — HClO_4 . Полученные результаты позволили авторам найти тепловой эффект реакции:



На основе полученных авторами термохимических данных был найден также и тепловой эффект реакции:



Положительный тепловой эффект этой реакции подтверждает высказанное выше положение о сдвиге равновесия при понижении температуры в сторону хлорного ангидрида и моногидрата хлорной кислоты. Содержание HClO_4 в этой смеси при $\sim 100^\circ$, очевидно, настолько мало, что кристаллизация HClO_4 не происходит. По этой причине на диаграмме плавкости отсутствует линия кристаллизации кислоты, о чем было сказано выше.

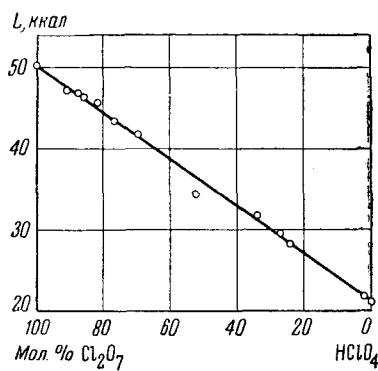


Рис. 11. Термодинамические данные в системе хлорный ангидрид — безводная хлорная кислота 94%

ка усиливается, становится темной и, наконец, почти черной, а кислота — непрозрачной. В таком состоянии хлорная кислота может взорваться.

При несколько повышенных температурах (не выше 100°) хлорная кислота проходит указанные стадии изменения значительно быстрее в сроки, измеряемые минутами, а около 100° — даже секундами. Однако при всех температурах (до 95 — 99°) есть такой отрезок времени, на протяжении которого разложение хлорной кислоты еще не происходит, т. е. разложению предшествует индукционный период. Кинетические кривые разложения хлорной кислоты имеют S-образную форму, а изотермы скорости разложения проходят через максимум. Это, а также возможность задерживать на некоторое время разложение кислоты действием ингибиторов, дает основание считать, что термическое разложение хлорной кислоты происходит по цепному механизму. Если разложение происходит при температуре не выше 100° , то в остатке от разложения бывает моногидрат, который получается в теоретическом количестве при условии расчета выхода по уравнению (1).

В работе Зиновьева и Бабаевой¹⁰¹ приведены данные, показывающие, что разложение хлорной кислоты начинается с образования и последующего разложения хлорного ангидрида. В ходе разложения можно отметить следующие стадии:

1. Энергичное, происходящее в короткое время (1—2 мин.) выделение небольшого количества (10 — $15 \text{ см}^3/\text{г}$ кислоты) кислорода. Выход кислорода колеблется от образца к образу. Очевидно, это выделение растворенного в кислоте кислорода.

15. О ТЕРМИЧЕСКОЙ УСТОЙЧИВОСТИ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ

Безводная хлорная кислота принадлежит к числу неустойчивых соединений. Уже по истечении нескольких часов после получения хлорная кислота показывает признаки явного разложения: сначала кислота желтеет (от образующихся низших окислов хлора), потом окраска усиливается, становится темной и, наконец, почти черной, а кислота — непрозрачной. В таком состоянии хлорная кислота может взорваться.

2. Вторая стадия, на протяжении которой в кислоте происходят лишь незначительные изменения: бесцветная вначале кислота приобретает окраску, происходит незначительное выделение кислорода (с постоянной скоростью, так как изотерма имеет линейный ход). Объем кислорода, выделившегося за время этой стадии, не превышает 10—12% от всего количества получающегося из данной навески кислорода.

3. Следующая стадия разложения характеризуется большой скоростью и значительной сложностью развивающихся реакций. Скорость разложения кислоты на этой стадии с течением времени быстро возрастает, стремясь к максимуму.

4. Стадия разложения, происходящего по минованию максимума скорости, идет в затухающем темпе.

Длительность второй стадии в присутствии ингибиторов возрастает в несколько сот раз и отрезки изотерм на этой стадии в присутствии ингибиторов становятся более четкими, приобретая вполне линейный характер. Это значит, что реакция на протяжении второй стадии идет в соответствии с нулевым порядком, а энергия активации процесса этой стадии, по данным¹⁰¹, составляет ~ 33 ккал/моль, что совпадает с энергией активации разложения хлорного ангидрида, найденной Фиджини и другими¹⁰². Найденная ими величина составляет $E = 32 \pm 1,5$ ккал/моль. Поскольку это совпадение едва ли случайно, а также на основании того, что в хлорной кислоте всегда находится несвязанный Cl_2O_7 , Зиновьев и Бабаева заключили, что разложение хлорной кислоты начинается с разложения Cl_2O_7 , образующегося из хлорной кислоты.

Что касается разложения хлорного ангидрида, то, по данным¹⁰², это происходит через образование свободных радикалов: $\text{Cl}_2\text{O}_7 = \text{ClO}_3 + \text{ClO}_4$ с последующими очень сложными и пока еще невыясненными реакциями при их участии. Твердо установленными можно считать следующие конечные продукты разложения хлорной кислоты при условии, что температура разложения не превышает 100°: моногидрат хлорной кислоты $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, двуокись хлора ClO_2 и свободный хлор Cl_2 . Вероятным продуктом разложения кислоты следует считать Cl_2O_6 .

Образующаяся при реакции вода полностью связывается с неразложенной еще хлорной кислотой, что и является причиной образования моногидрата хлорной кислоты.

При температурах выше 110°, по данным Роско¹², начинает разлагаться и моногидрат хлорной кислоты. Это подтвердили Зиновьев и Ценципер¹⁰³.

* * *

Изложенная выше характеристика хлорной кислоты дает основание считать, что эта кислота существенно отличается от прочих неорганических кислот. Наиболее примечательно, что хлорная кислота не представляет собой индивидуальное вещество, а при всех условиях существует в качестве составной части смеси $\text{HClO}_4 + \text{Cl}_2\text{O}_7 + \text{H}_3\text{OClO}_4$. Состав этой смеси при изменении условий, особенно температуры, подвержен существенным изменениям, в частности, при очень низких температурах Cl_2O_7 и H_3OClO_4 весьма значительно преобладают над HClO_4 .

Другая особенность хлорной кислоты заключается в том, что из всех форм существования ее, только моногидрат, лучше сказать, перхлорат оксония H_3OClO_4 , удовлетворяет требованиям, предъявляемым к индивидуальным веществам. В системе $\text{Cl}_2\text{O}_7 - \text{H}_2\text{O}$ этим требованиям удовлетворяет еще хлорный ангидрид.

Значительный интерес представляет существенно неодинаковая летучесть различных форм хлорной кислоты. Безводная хлорная кисло-

та чрезвычайно летучая, но при атмосферном давлении она не способна перегоняться без разложения. Перегонка ее легко осуществима лишь при пониженном давлении. Моногидрат хлорной кислоты не перегоняется без разложения ни при атмосферном давлении, ни в вакууме, а азеотроп, состав которого близок к дигидрату хлорной кислоты, способен перегоняться почти без разложения даже при атмосферном давлении (испарение азеотропа из чашки происходит без каких-либо признаков разложения, а перегонка из колбы с холодильником сопровождается незначительным разложением).

Следует отметить существенное увеличение плотности при переходе от безводной кислоты к моногидрату ее и в несколько раз более высокую вязкость моногидрата по сравнению с вязкостью безводной хлорной кислоты.

Примечательно, что вязкость безводной кислоты меньше вязкости воды при одинаковых условиях.

Хлорная кислота принадлежит к числу кислот, в составе которых содержится так называемый активный кислород. По сравнению с другими кислотами (азотная, хлорноватая и др.) содержание активного кислорода в хлорной кислоте (63,7%) выше, однако окислительная способность весьма сильно зависит от содержания в хлорной кислоте воды. Так, ион ClO_4^- в водных растворах окислительных свойств не проявляет. Однако выше 100° свободная хлорная кислота, взятая в виде азеотропа, легко окисляет многие металлы, руды и особенно органические соединения. При переходе от дигидрата хлорной кислоты к моногидрату окислительная активность хлорной кислоты возрастает значительно и моногидрат очень легко окисляет разнообразные восстановители даже при температурах ниже 100°.

Окислительная активность хлорной кислоты весьма резко возрастает при приближении ее состава к 100% HClO_4 . Такая кислота мгновенно воспламеняет все способные окисляться органические вещества, энергичнейшим образом окисляет почти все металлы (за исключением благородных и способных пассивироваться в результате окисления), причем обыкновенно тепла реакции оказывается достаточно для мгновенного разложения кислоты, сопровождающегося мощным взрывом.

Бесцветная хлорная кислота, т. е. не содержащая низших окислов хлора, вне контакта с восстановителями не взрывается и потому при осторожном обращении с нею безопасна.

Несмотря на большое количество исследований, посвященных хлорной кислоте, свойства ее выявлены еще недостаточно. Прежде всего это относится к зависимости давления пара от температуры, затем к зависимости устойчивости кислоты от температуры и других условий, в связи с чем все еще остается нерешенным вопрос о стабилизации хлорной кислоты, неустойчивость которой является серьезным препятствием не только для широкого промышленного применения, но и для применения в лабораторном эксперименте.

Несмотря на работы многих исследователей, природа хлорной кислоты требует дальнейшего изучения. В частности, необходимо внести ясность в вопрос о том, почему хлорная кислота ведет себя как смесь и как изменяются свойства этой смеси в зависимости от внешних условий, особенно от температуры.

Изучению солей хлорной кислоты (перхлоратов) посвящено много работ, но многообразные свойства этих солей и смесей, составленных из них, изучены совсем недостаточно; даже синтезированы не все возможные перхлораты, что особенно относится к перхлоратам редких и рассеянных металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- Fr. Stadion, Gilb. Anal., **1816**, 197.
- Fr. Stadion, Annal. chim. et phis., **8**, 406 (1818).
- G. S. Sérullas, Там же, **45** (2), 270 (1830).
- G. S. Sérullas, Там же, **46** (2), 323 (1831).
- G. S. Sérullas, Annal. phis. chem. (Poggend. Ann.), **1831** 301.
- G. S. Sérullas, Annal. chim. et phis., **46** (2), 294 (1831).
- G. S. Sérullas, Там же, **46** (2), 297 (1831).
- O. Henry, J. prakt. Chem., **17**, 486 (1839).
- A. D. Nativelle, Там же, **26**, 405 (1842).
- H. Kolbe, Ann., **64** (1), 237 (1847).
- A. Riche, Compt. rend. hebdom., **46**, 348 (1853).
- H. E. Roscoe, Proc. Roy. Soc., **11**, 493 (1860—1862).
- H. E. Roscoe, J. Chem. Soc., **16**, 82 (1863).
- H. E. Roscoe, Lieb. Ann., **121**, 346 (1862).
- Th. Schloesing, Compt. rend. hebdom., **73**, 1269 (1871).
- H. H. Willard, J. Am. Chem. Soc., **34**, 1480 (1912).
- D. A. Kreider, Ztschr. anorg. Chem., **9**, 343 (1895).
- D. Vorländer, R. von Schilling, Lieb. Ann., **310**, 369 (1900).
- A. Michael, W. T. Cohnn, Amer. Chem. J., **23**, 444 (1900).
- G. Fr. Smith, J. Am. Chem. Soc., **75**, 184 (1953).
- А. А. Зиновьев, Ж. неорг. химии, **3**, 1205 (1958).
- A. Michael, W. T. Cohnn, Amer. Chem. J., **25**, 92 (1901).
- H. J. Van Wyk, Ztschr. anorg. Chem., **32**, 115 (1902).
- H. J. Van Wyk, Там же, **48**, 1 (1906).
- Н. С. Курнаков, Введение в физико-химический анализ, изд. 3-е, Л., 1935.
- G. Fr. Smith, O. E. Goehler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 61 (1931).
- M. Berthelot, Annal. chim. et phys., **27** (5), 214 (1882).
- Н. В. Кривцов, В. Я. Родоловский, А. А. Зиновьев, Ж. неорг. химии, **5**, 772 (1960).
- R. Reyher, Ztschr. phys. Chem., **2**, 774 (1888).
- K. Van Emster, Ztschr. anorg. Chem., **52**, 270 (1907).
- L. H. Brückwedde, J. Res. Nat. Bur. Stand., **42**, 309 (1949).
- L. H. Clark, G. L. Puttmann, J. Am. Chem. Soc., **11**, 3445 (1949).
- A. Garret, S. A. Woodruff, J. Phys. Chem., **55**, 477 (1951).
- A. Simon, M. Weist, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **268**, 301 (1952).
- A. Simon, H. Richter, Там же, **297**, 137 (1958).
- А. А. Зиновьев, В. П. Бабаева, Ж. неорг. химии, **2**, 2188 (1957).
- M. Volmer, Lieb. Ann., **440**, 200 (1924).
- R. Fonteyne, Nature, **138**, 886 (1936).
- A. Simon, Ztschr. anorg. allgem. Chem., **239**, 329 (1938).
- O. Redlich, E. K. Holt, J. B. Geleisen, J. Am. Chem. Soc., **66**, 13 (1944).
- D. J. Millen, E. G. Vaa, J. Chem. Soc., **1956**, 2913.
- J. T. Mullhaup, D. F. Horning, J. Chem. Phys., **24**, 169 (1956).
- R. E. Richards, J. A. S. Smith, Trans. Faraday Soc., **47**, 1261 (1951).
- Y. Kakiuchi, H. Shono, H. Komatsu, J. Chem. Phys., **19**, 1069 (1951).
- H. Komatsu, K. Kigoshi, J. Phys. Soc. Japan, **7**, 102 (1952).
- Y. Kakiuchi, H. Komatsu, Там же, **7**, 380 (1952).
- Fr. S. Lee, G. B. Carpenter, J. Phys. Chem., **63**, 279 (1959).
- D. E. Bethell, N. Sheppard, J. Chem. Phys., **21**, 1421 (1953).
- R. C. Taylor, G. L. Vidale, J. Am. Chem. Soc., **78**, 5999 (1956).
- В. Я. Родоловский, А. А. Зиновьев, Ж. неорг. химии, **3**, 1589 (1958).
- А. А. Зиновьев, В. П. Бабаева, Там же, **3**, 1428 (1958).
- K. Michelson, Acta Chem. Scandin., **6**, 1289 (1952).
- G. Fr. Smith, O. E. Goehler, Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., **3**, 58 (1931).
- A. Hantzsch, Ber., **60**, B, 11, Abt. B, 1933—50 (1927).
- W. Ostwald, J. prakt. Chem., **31** (2), 433 (1885).
- L. P. Hammett, A. J. Deyrup, J. Am. Chem. Soc., **54**, 2721 (1932).
- H. Lemaire, H. J. Lucas, Там же, **73**, 5498 (1951).
- T. L. Smith, L. Thor, J. H. Elliott, Там же, **75**, 3566 (1953).
- F. J. Ludwig, K. H. Adams, Там же, **76**, 3853 (1954).
- H. Dahn, L. Loewe, G. Rotzler, Ber. **93**, 1572 (1960).
- N. C. Deno, H. E. Berkheimer, W. Z. Evans, H. J. Peterson, J. Am. Chem. Soc., **81**, 2344 (1959).
- T. G. Bonner, J. C. Lockart, J. Chem. Soc., **1957**, 2840.
- O. Redlich, Monatsh. f. Chem., **86**, 329 (1955).
- G. C. Hood, O. Redlich, C. A. Reilly, J. Chem. Phys., **22**, 2067 (1954).

65. K. Schäfer, *Ztschr. anorg. Chem.*, **97**, 285 (1916).
66. A. Hantzsch, *Ber.*, **58**, 958 (1925).
67. A. Hantzsch, *Ber.*, **60**, 1933 (1927).
68. A. Hantzsch, K. Berger, *Ber.*, **61**, 1327 (1928).
69. A. Hantzsch, W. Langbein, *Ztschr. anorg. allgem. Chem.*, **204**, 193 (1932).
70. A. Hantzsch, *Там же*, **205**, 163 (1932).
71. E. D. Hughes, C. K. Ingold, R. J. Reed, *J. Chem. Soc.*, **1950**, 2400.
72. D. R. Goddard, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *Там же*, **1950**, 2559.
73. D. R. Goddard, E. D. Hughes, C. K. Ingold, *Там же*, **1950**, 509.
74. C. K. Ingold, D. J. Millen, H. G. Poole, *Там же*, **1950**, 2576.
75. C. K. Ingold, D. J. Millen, H. G. Poole, *Там же*, **1950**, 2612.
76. D. G. Millen, *Там же*, **1950**, 2589.
77. D. G. Millen, *Там же*, **1950**, 2600.
78. D. G. Millen, *Там же*, **1950**, 2606.
79. R. J. Gillespie, *Там же*, **1950**, 2537.
80. А. А. Спрысков, *ДАН*, **100**, 937 (1955).
81. М. Усанович, *ЖФХ*, **6**, 923 (1935).
82. М. Усанович, Т. Сумарокова, В. Удовенко, *ЖФХ*, **9**, 1967 (1939).
83. М. Усанович, Т. Сумарокова, *ЖХ*, **17**, 1415 (1947).
84. М. Усанович, Т. Сумарокова, *ЖХ*, **17**, 163 (1947).
85. Т. Сумарокова, М. Усанович, *ЖХ*, **17**, 157 (1947).
86. Т. Сумарокова, З. Гришкун, *ЖХ*, **16**, 1991 (1946).
87. А. Е. Миссан, А. М. Сухотин, *Ж. неорг. химии*, **4**, 606 (1959).
88. F. Meyle, H. G. Kesler, *Ber.*, **54**, 567 (1921).
89. C. F. Goodeve, J. Powney, *J. Chem. Soc.*, **1932**, 2078.
90. А. А. Зиновьев, В. Я. Росоловский, *Ж. неорг. химии*, **1**, 2596 (1956).
91. А. А. Зиновьев, В. Я. Росоловский, *Там же*, **3**, 2382 (1958).
92. В. Я. Росоловский, А. А. Зиновьев, В. А. Прохоров, *Там же*, **5**, 2148 (1960).
93. C. F. Goodeve, A. E. Marsh, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 1816.
94. В. Я. Росоловский, Н. В. Кривцов, А. А. Зиновьев, *Ж. неорг. химии*, **5**, 778 (1960).
95. А. Ф. Воробьев, Н. М. Привалова, А. С. Монаенкова, С. М. Скуратов, *ДАН*, **135**, 1388 (1960).
96. C. F. Goodeve, F. D. Richardson, *J. Chem. Soc.*, **1937**, 294.
97. В. Я. Росоловский, А. А. Зиновьев, В. А. Прохоров, *Ж. неорг. химии*, **5**, 692 (1960).
98. А. А. Зиновьев, В. Я. Росоловский, *Там же*, **5**, 2564 (1960).
99. П. А. Акишин, Л. В. Вилков, В. Я. Росоловский, *Кристалл.*, **4**, 353 (1959).
100. R. Fonteijne, *Natuurwet. tijdschr.*, **20**, 275 (1938).
101. А. А. Зиновьев, В. П. Бабаева, *Ж. неорг. химии*, **6**, 271 (1961).
102. R. V. Figin, E. Colloccia, H. J. Schumacher, *Ztschr. phys. Chem.*, N. F., **14**, 32 (1958).
103. А. А. Зиновьев, А. Б. Ценципер, *Ж. неорг. химии*, **4**, 724 (1959).

Институт общей и неорганической
химии АН СССР
им. Н. С. Курнакова