

А. А. СПРЫСКОВ

О ВЗАИМОДЕЙСТВИИ ХЛОРНОЙ КИСЛОТЫ С СЕРНЫМ АНГИДРИДОМ

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 11 XII 1954)

Ряд исследователей полагает ⁽¹⁾, что в реакции сульфирования ароматических соединений активной сульфлирующей формой серной кислоты является ион SO_3H^+ . Нами была предпринята попытка изучить взаимодействие серного ангидрида с хлорной кислотой с целью выяснения возможности равномолярного взаимодействия компонентов с образованием соединения $[\text{HSO}_3]^+[\text{ClO}_4]^-$, т. е. такого, где хлорная кислота играет роль кислоты, а серный ангидрид — основания. Получение такого соединения послужило бы доказательством существования иона SO_3H^+ .

С этой целью безводная хлорная кислота соединялась с равномолярным количеством серного ангидрида. Сначала компоненты растворялись в сухом хлороформе и хлороформенные растворы соединялись. При смешивании растворов происходило значительное разогревание с бурным испарением части хлороформа, а затем жидкость разделялась на два несмешивающихся слоя.

В другом опыте к 1,530 г свежеперегнанного еще жидкого серного ангидрида было прибавлено без растворителя из микробюретки в течение 2—3 мин. 1,09 мл хлорной кислоты, что соответствует равномолярным количествам. Температура смеси поднялась до 70° , и смесь разделилась на два слоя. Верхний слой был бесцветен, нижний слабо коричневого цвета, прозрачен. Оба слоя были проанализированы титрованием навески, взятой в ампуле, 0,1 *N* раствором щелочи и путем осаждения серной кислоты хлористым барием по растворении в воде.

Таблица 1

	Навеска, г	Пошло 0,1 и щелочи, мл	Вес сульфата ба- рия, г	Эквива- лент	S, %
Верхний слой . . .	0,0890	9,36	0,0084	95,1	1,30
Нижний слой . . .	0,0346	6,74	0,0634	51,3	25,17
Вычислено для . . .	HClO_4	—	—	100,46	—
" " . . .	$\text{HClO}_4 \cdot \text{SO}_3$	—	—	60,18	17,76
" " . . .	$\text{HClO}_4 \cdot 2\text{SO}_3$	—	—	62,12	24,61

Результаты опыта, приведенные в табл. 1, показывают, что верхний слой представляет собой хлорную кислоту, содержащую небольшое количество растворенного или эмульгированного нижнего слоя. Нижний слой представляет собой соединение 2 мол. серного ангидрида с 1 мол.

хлорной кислоты. Это соединение можно рассматривать как продукт межкислотного взаимодействия хлорной кислоты с ангидридом пироксерной кислоты. По данным некоторых авторов (²), пироксерная кислота является кислотой, превосходящей по силе хлорную, и поэтому при их взаимодействии последняя явилась бы акцептором протона. Поэтому полученному соединению следует, по видимому, приписать формулу $[\text{ClO}_3]^+[\text{HS}_2\text{O}_7]^-$.

Из свойств этого соединения отмечаем его нерастворимость в хлорной кислоте. Несколько небольших, но неожиданных взрывов, происшедших во время работы с хлорной кислотой и при анализе реакционной смеси, побудили нас прекратить дальнейшие исследования. Соединение хлорной кислоты с серным ангидридом в литературе не описано и получено нами впервые. Вопрос о прямом доказательстве существования иона SO_3H^+ остается открытым.

Применявшаяся в опытах хлорная кислота готовилась путем отгонки ее в вакууме из смеси перхлората калия и 98% серной кислоты. Полученная кислота перегонялась второй раз с серной кислотой в вакууме. По анализу полученной хлорной кислоты титрованием 0,1 *N* щелочью найден эквивалент, равный 102,5. Серный ангидрид гнался из чистого 70% олеума непосредственно перед употреблением в сосуд для опыта.

В работе принимала участие П. Т. Пестова.

Ивановский химико-технологический институт

Поступило
23 IV 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ C. C. Price, Chem. Rev., 29, 37 (1941); W. A. Cowdrey, D. S. Davies, J. Chem. Soc., 1871 (1949); J. C. D. Brand, *ibid.*, 1004 (1950). ² A. Kossiakoff, D. Harker, J. Am. Chem. Soc., 60, 2047 (1938); J. C. D. Brand, J. Chem. Soc. 1004 (1950); R. J. Gillespie, *ibid.*, 2541 (1950).