

УДК 546.137

**МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ КРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ ФАЗЫ  $D_5O_2^+ClO_4^-$  :  
ИЗБИРАТЕЛЬНАЯ СТАБИЛИЗАЦИЯ ДОБАВКАМИ ЛЕГКОГО ИЗОТОПА ВОДОРОДА****А.И. Карелин, З.К. Никитина***Институт проблем химической физики РАН, Черноголовка, Россия*

E-mail: karelin@icp.ac.ru

*Статья поступила 2 ноября 2013 г.**С доработки — 22 января 2014 г.*

Продукты кристаллизации жидкой фазы  $DClO_4 \cdot 2D_2O$  (99 ат.% D) на подложке из хлорида серебра были исследованы методом ИК спектроскопии поглощения. Условия кристаллизации и термической обработки сформировавшейся кристаллической пленки  $D_5O_2^+ClO_4^-$  (I) варьировались с целью обнаружения признаков полиморфизма. Результаты исследования свидетельствуют о существовании четырех метастабильных кристаллических фаз для I. Показано, что цепочка превращений метастабильных фаз, инициированная термическим воздействием, сопровождается возмущениями симметрии катиона  $D_5O_2^+$ . Зарегистрированные фазовые превращения необратимы. Наиболее устойчивая метастабильная фаза является изоструктурной с известной орторомбической фазой  $H_5O_2^+ClO_4^-$ . Метастабильный характер орторомбической фазы подтверждается наличием монотропного перехода, при этом резко понижается симметрия катиона  $D_5O_2^+$ . Свойственный I полиморфизм исчезает под влиянием добавки легкого изотопа водорода в количестве  $\geq 10$  ат.% H. Вместо прежних четырех метастабильных фаз кристаллизуется только одна — орторомбическая. Экстраординарная стабилизация добавкой изотопа противя предотвращает полиморфный переход.

**Ключевые слова:** метастабильные фазы, стабилизация.**ВВЕДЕНИЕ**

Кристаллизация фазы  $H_5O_2^+ClO_4^-$  с  $T_{пл} = 20,65$  °C представлена на диаграмме плавкости системы  $HClO_4-H_2O$  открытым максимумом [ 1, 2 ]. По данным РСА [ 3 ], кристаллы относятся к пространственной группе симметрии  $R\bar{3}m$ , в орторомбической элементарной ячейке содержатся две формульные единицы. Катион  $H_5O_2^+$  занимает в кристаллической структуре частную позицию  $C_i$ . Находящиеся в составе катиона молекулы  $H_2O$  являются кристаллографически эквивалентными, причем каждая из них деформирована двумя неравноценными водородными связями (ВС) с анионами  $ClO_4^-$ . Расстояния кислород—кислород различаются незначительно:  $O(4)-H...O(1)$  2,784(6) Å и  $O(4)-H...O(3)$  2,788(7) Å. Координаты атомов водорода при рентгеноструктурном исследовании найдены не были. С другой стороны, сделанный в работе [ 3 ] выбор пространственной группы исключает все возможные варианты со смещением протона относительно центра сильной ВС ( $O...O$  2,42 Å). Протон может находиться либо в центре, как показано на рис. 1, либо с обеих сторон от центра (при равновероятном распределении между двумя минимумами потенциальной энергии).

Фазовые превращения кристаллов  $H_5O_2^+ClO_4^-$  не известны. Данные ИК спектроскопии поглощения свидетельствуют, однако, о наличии фазового перехода у изоструктурных кристал-

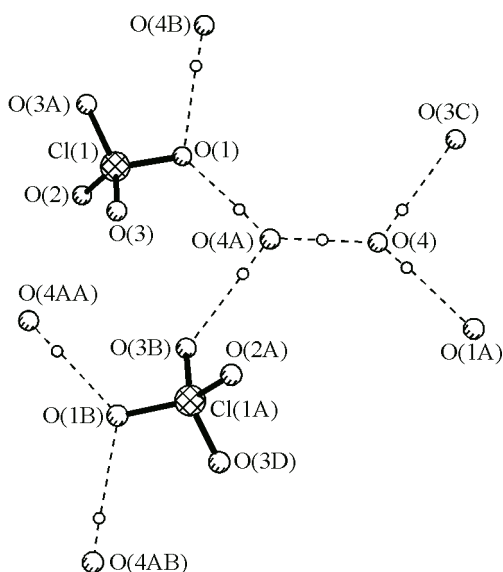


Рис. 1. Фрагмент кристаллической структуры  $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$  с обозначением вероятных позиций атомов водорода — компьютерное изображение по данным [3] о координатах тяжелых атомов. Основанием для размещения  $\text{H}^+$  в центре сильной водородной связи является структурная информация о реализации пространственной группы симметрии  $Pnma$

лов  $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$  [4]. Этот фазовый переход возникает в процессе термообработки и является монотропным. При образовании более устойчивой кристаллической фазы симметрия катиона понижается в очень большой степени со смещением  $\text{D}^+$  из центра сильной ВС к атому кислорода одной из двух молекул тяжелой воды. Понижение симметрии описывается схемой  $\text{D}_2\text{O} \dots \text{D}^+ \dots \text{OD}_2 \rightarrow \text{D}_2\text{O} \dots \text{D}^+ \text{—OD}_2$ . Переход к более устойчивому состоянию означает, что орторомбическая фаза  $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$  является метастабильной.

В настоящей работе исследована зависимость термической устойчивости орторомбической фазы и некоторых других метастабильных фаз  $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$  от содержания примеси легкого изотопа водорода.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Растворы состава  $\text{DClO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  с 99 ат.% D, приготовленные стандартным способом [4, 5], а также их жидкие смеси с  $\text{HClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  различного состава подвергались кристаллизации в азотном вакуумном ИК криостате с внешними окошками из КВг. Исследуемый образец (пленка жидкости между окошек из  $\text{AgCl}$ , изолированных от контакта с атмосферной влагой) плотно прижимался с применением тонкой свинцовой прокладки к медному охлаждающему блоку. Температуру контролировали термопарой медь—константан, рабочий спай которой был закреплен на охлаждающем блоке. В начале охлаждения криостат заполняли сухим азотом. После быстрого охлаждения образца на  $60\text{—}80^\circ$  азот откачивали форвакуумным насосом через азотную ловушку. С целью кристаллизации неравновесной фазы образец охлаждали жидким азотом с максимально высокой скоростью ( $50\text{—}60$  град./мин). В случае стеклования образец нагревали до первых признаков кристаллизации, после чего вновь охлаждали жидким азотом. Вследствие низкой теплопроводности хлорида серебра и нагревания ИК радиацией в кюветном отделении спектрофотометра возникал значительный градиент температур между блоком и образцом. При заливке жидкого азота в криостат температуру образца понижали максимум до  $-160^\circ\text{C}$ . Монотропное превращение кристаллической метастабильной фазы инициировали посредством вариации температуры. Если простого нагревания кристаллического образца для начала процесса было недостаточно, термообработку продолжали. Она сводилась к многократному циклическому понижению температуры образца жидким азотом и повышению до начала плавления, а также в полуторачасовой выдержке вблизи температуры плавления. После появления первых признаков кристаллизации новой фазы образец охлаждали жидким азотом и затем регистрировали ИК спектр. Критерием фазового превращения служили сдвиги частоты, исчезновение исходных полос и появление новых. Дополнительные сведения, касающиеся техники эксперимента, приводятся в [4, 5].

ИК спектры поглощения регистрировали на спектрофотометре UR-20 в диапазоне  $400\text{—}4000\text{ см}^{-1}$ . Спектральную ширину щели варьировали в пределах  $3\text{—}6\text{ см}^{-1}$ , скорость сканирования — от  $160$  до  $40\text{ см}^{-1}/\text{мин}$ .

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 приводятся ИК спектры поглощения четырех метастабильных кристаллических фаз  $D_5O_2^+ClO_4^-$  с 99 ат.% D. Далее в тексте эти фазы будут обозначаться теми же буквенными символами, что и соответствующие рисунки спектров. Относительная термическая устойчивость этих фаз возрастает в направлении:  $a \geq b > v > z$ . В том же направлении, вероятно, увеличивается энергия активации фазового перехода. Чтобы вызвать образование минимально устойчивых фаз, требуется предельно высокая скорость охлаждения жидкой пленки: 50—60 град./мин. В конструкции криостата имеются стеклянные детали, поэтому охлаждение с более высокой скоростью не проводили вследствие опасности его разрушения. На указанной предельно высокой скорости часто наблюдается стеклование жидкой фазы, хотя кристаллизация также наблюдается достаточно часто. Наименее устойчивая метастабильная фаза  $z$  была закристаллизована двумя способами: 1) при нагревании стеклообразной пленки  $DClO_4 \cdot 2D_2O$  до  $\sim -80$  °C и 2) при охлаждении жидкой пленки с указанной выше предельно высокой скоростью. В опыте 1 по изменению спектра наблюдали цепочку монотропных превращений  $z \rightarrow v \rightarrow a$ . Фаза  $v$  из  $z$  образуется в процессе нагревания образца после испарения жидкого азота при  $\sim -75$  °C, а фаза  $b$  из  $v$  — при  $\sim -70$  °C. В опыте 2 наблюдали переход  $z \rightarrow b$  при  $\sim -65$  °C. Превращение  $a$ , равно как превращение  $b$  в одну и ту же стабильную фазу, фрагмент спектра кото-

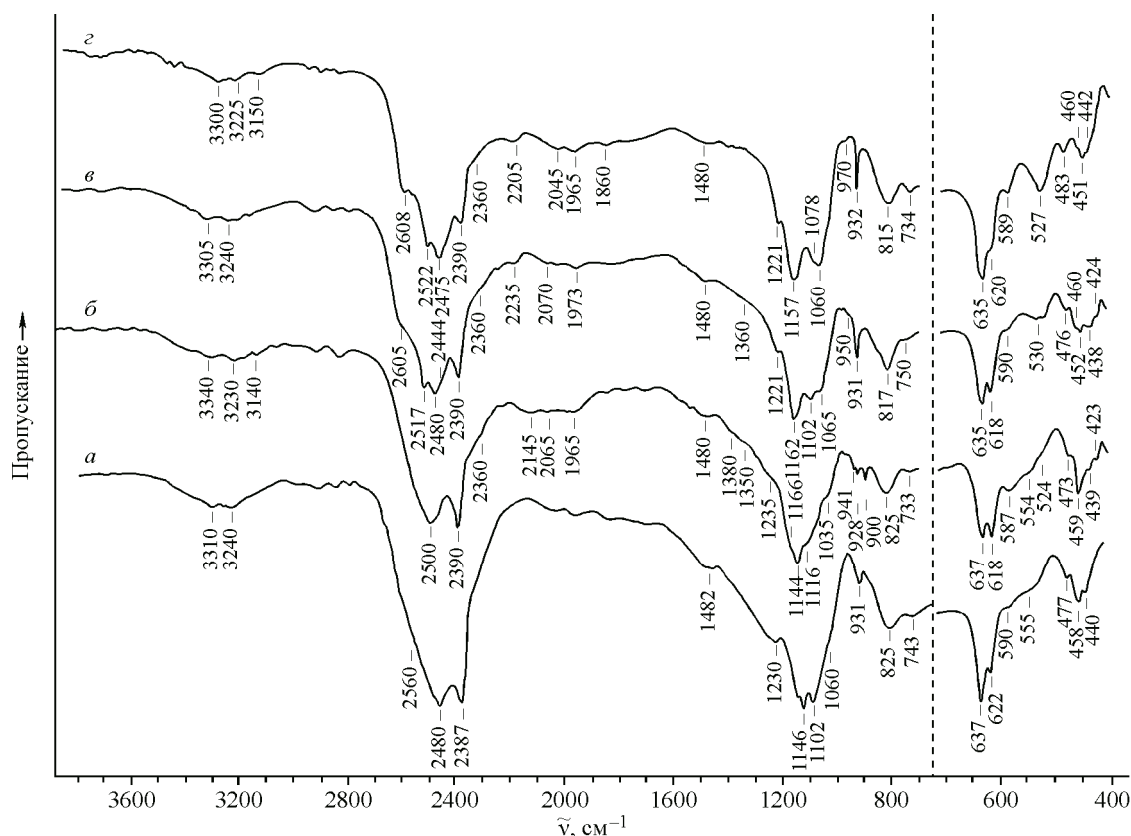


Рис. 2. ИК спектры поглощения четырех различных образцов метастабильной кристаллической фазы  $D_5O_2^+ClO_4^-$  (99 ат.% D): фаза (*a*) получена в процессе охлаждения ( $\leq 10$  град./мин) жидкой фазы состава  $DClO_4 \cdot 1,95D_2O$ , (*b*) получена в процессе охлаждения (60 град./мин) жидкой фазы состава  $DClO_4 \cdot 1,95D_2O$ , (*v*) получена в процессе охлаждения (50 град./мин) жидкой фазы состава  $DClO_4 \cdot 1,95D_2O$ , (*z*) — продукт кристаллизации стеклообразной фазы состава  $DClO_4 \cdot 1,95D_2O$ . Термическая устойчивость последовательно уменьшается от фазы (*a*) к (*z*)

рой показан на рис. 2, наблюдали в интервале температур от  $-40$  до  $-50$  °С. Здесь приведены всего лишь ориентировочные значения температуры монотропного перехода, которая в действительности фиксированной не является, но для каждой метастабильной фазы варьируется от образца к образцу. К тому же, как показывают вышеприведенные примеры, монотропный фазовый переход возникает не в каждом опыте. Так, в опыте 1 отсутствовала фаза *б*, а в опыте 2 отсутствовали фаза *а* и фаза *в*. Следует отметить, что при самых благоприятных для кристаллизации фазы *г* условиях охлаждения жидкой пленки  $\text{DClO}_4 \cdot 2\text{D}_2\text{O}$  существует отличная от нуля вероятность кристаллизации не ее, но других, более устойчивых, метастабильных фаз. В отдельных случаях вместо *г* кристаллизовалась фаза *в*.

Если понизить скорость охлаждения на порядок (до 5—6 град./мин.), то стеклования пленки жидкости или же кристаллизации *в*—*г*, как правило, не происходит. Кристаллизуется преимущественно фаза *а*. Среди метастабильных фаз  $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$  она термически наиболее устойчива. Сведения о ее существовании приводятся также в [4, 5]. Эта же фаза была выделена также при монотропном превращении фазы *б*. Спектр *а* аналогичен спектру известной кристаллической фазы  $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ . Следовательно, кристаллы *а* должны быть построены по типу кристаллов  $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ .

Во введении было отмечено, что  $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$  кристаллизуется в орторомбической элементарной ячейке. Кристаллографическая эквивалентность двух молекул  $\text{H}_2\text{O}$  сочетается с образованием каждой из них неравноценных ВС с анионами  $\text{ClO}_4^-$ . Различия параметров ВС приводят к развязке осцилляторов ОН. Данные ИК спектроскопии [5] свидетельствуют о том, что в этом случае наблюдается интенсивный дублет  $\nu(\text{OH})$  3232, 3340  $\text{cm}^{-1}$ , характеризующий валентные колебания двух по существу независимых осцилляторов ОН молекулы  $\text{H}_2\text{O}$ . Еще одним характерным признаком кристаллизации орторомбической фазы служит наличие континуальной полосы поглощения в области  $\sim 1200$   $\text{cm}^{-1}$ , хотя она частично маскируется полосой  $\nu_3$   $\text{ClO}_4^-$  и некоторыми другими дискретными полосами.

В ИК спектре изоструктурной с  $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$  фазы  $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$  (см. рис. 2, *а*) наблюдается аналогичный дублет  $\nu(\text{OD})$  2391, 2484  $\text{cm}^{-1}$ . Максимум континуальной полосы  $\nu_{\text{as}}(\text{OD}^+\text{O})$  находится в области  $\sim 800$   $\text{cm}^{-1}$ , где частично маскируется расположенной поблизости полосой средней интенсивности  $\nu_4$   $\text{ClO}_4^-$  и некоторыми другими дискретными полосами.

Строение фазы *б* подобно строению фазы *а*, судя по общему сходству ИК спектров поглощения. Отличительный признак фазы *б* — наличие рельефной широкой полосы средней интенсивности в области 1900—2200  $\text{cm}^{-1}$ . Этой полосы нет у *а*. Поглощение в данной области спектра возникает вследствие нарушения симметрии сильной ВС  $\text{O} \dots \text{D}^+ \dots \text{O}$ .

У *в* и *г* данная полоса имеет максимум при  $\sim 1970$   $\text{cm}^{-1}$ . Ее интенсивность возрастает и контур более широк, чем у *а*, что также является следствием нарушения симметрии сильной ВС  $\text{O} \dots \text{D}^+ \dots \text{O}$ . Факт нарушения симметрии сильной ВС в данном случае подтверждается преобразованием дублета  $\nu(\text{OD})$  в квартет 2390, 2480, 2520, 2608  $\text{cm}^{-1}$  при переходе от *б* к *в* и *г*. Квартетное расщепление обусловлено нарушением кристаллографической эквивалентности молекул  $\text{D}_2\text{O}$ . Хотя полоса  $\nu_{\text{as}}(\text{OD}^+\text{O})$  с максимумом при  $\sim 800$   $\text{cm}^{-1}$ , характерная для симметричной ВС, полностью не исчезает при переходе от *а* к *б*, *в* и *г*. Из этого следует, что в кристаллах *б*—*г* симметрия сильной ВС  $\text{O} \dots \text{D}^+ \dots \text{O}$  нарушается сравнительно в небольшой степени.

Метастабильный характер изоструктурной с  $\text{H}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$  фазы *а* проявляется далеко не в каждом опыте, что установлено в [4, 5]. Будучи термически относительно устойчивой, она легко может быть расплавлена без полиморфного превращения. Чтобы инициировать монотропный фазовый переход, часто требуется активная термическая обработка. Конечный продукт — более устойчивая фаза  $\text{D}_5\text{O}_2^+\text{ClO}_4^-$ , в области частот  $\nu(\text{OD})$  спектр конечного продукта резко отличается от спектра исходной метастабильной фазы *а* [4]. Соответствующий участок спектра показан на рис. 3. Аналитическим признаком образования стабильной фазы служит интенсивная широкая и вместе с тем дискретная полоса поглощения  $\nu(\text{OD})$  с максимумом при

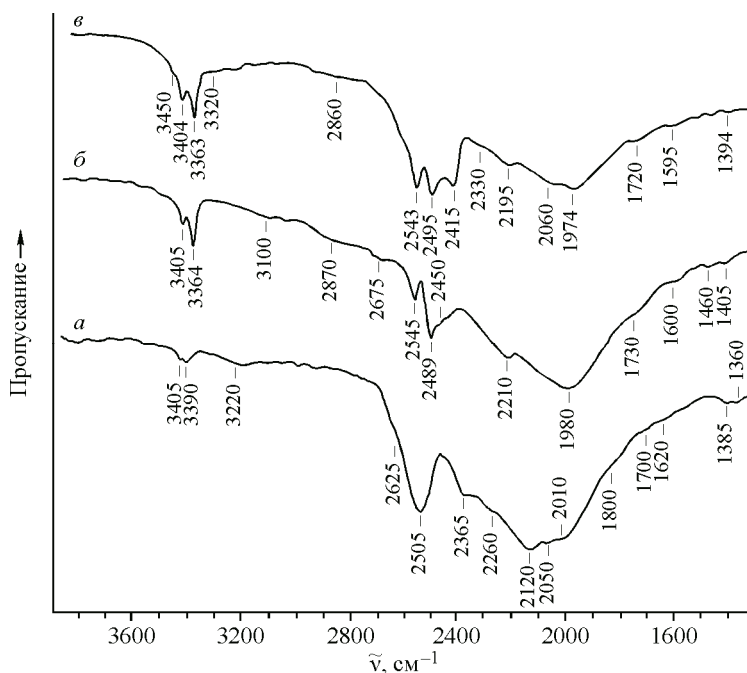


Рис. 3. Контуры аналитических полос ИК поглощения стабильной кристаллической фазы  $D_5O_2^+ClO_4^-$  — по материалам работы [4]: 99 ат.% D (а); 90 ат.% D (б, в)

$2120\text{ см}^{-1}$  в ИК спектре поглощения. В то время как такой полосы нет у фазы *a*. Причем появление данной полосы сопровождается исчезновением континуальной полосы  $\nu_{as}(OD^+O)$  в области  $800\text{ см}^{-1}$  [4].

Точки плавления обеих фаз (метастабильной орторомбической и стабильной) различаются очень мало — в пределах 1—2 град., однако спектральные различия чрезвычайно велики. Из-за большого понижения симметрии  $D_5O_2^+$  возникает определенная аналогия между спектром стабильной фазы и спектром  $D_3O^+ClO_4^-$ . Кристаллическая структура стабильной фазы не чувствительна к термообработке [4]. Теоретический расчет [6] предсказывает понижение симметрии катиона  $H_5O_2^+$  для кристаллической структуры  $H_5O_2^+ClO_4^-$ , соответствующей минимуму энергии. Так что выделение стабильной фазы, структура которой отличается от всех других предельно низкой симметрией катиона  $D_5O_2^+$ , может указывать на достижение системой термодинамического равновесия. Такое предположение, разумеется, нуждается в дополнительной проверке.

Мы не беремся утверждать, что список реально существующих метастабильных кристаллических фаз  $D_5O_2^+ClO_4^-$  полностью исчерпывается установленными в нашей работе примерами. Вероятно, он может быть расширен за счет приготовления новых образцов с очень низкой термической устойчивостью. Хотя для оценки степени влияния полиморфизма на параметры ВС и на симметрию катиона в кристаллической структуре  $D_5O_2^+ClO_4^-$  вполне достаточно уже имеющихся данных. В частности, они показывают, что симметрия катиона в цепочке фазовых превращений может меняться не только в сторону повышения, но и понижения благодаря смещению  $D^+$ . Небольшое смещение  $D^+$  из центра сильной ВС происходит у всех более или менее устойчивых метастабильных кристаллических фаз, кроме *a*. В то время как смещение  $D^+$  из центра особенно велико у стабильной фазы  $D_5O_2^+ClO_4^-$ , о чем можно судить по опубликованным [4] и частично воспроизведенным на рис. 3 данным ИК спектроскопии. В центре сильной ВС  $D^+$  должен находиться только у метастабильной фазы *a*, учитывая подобие ее спектра характерному спектру образцов  $H_5O_2^+ClO_4^-$ .

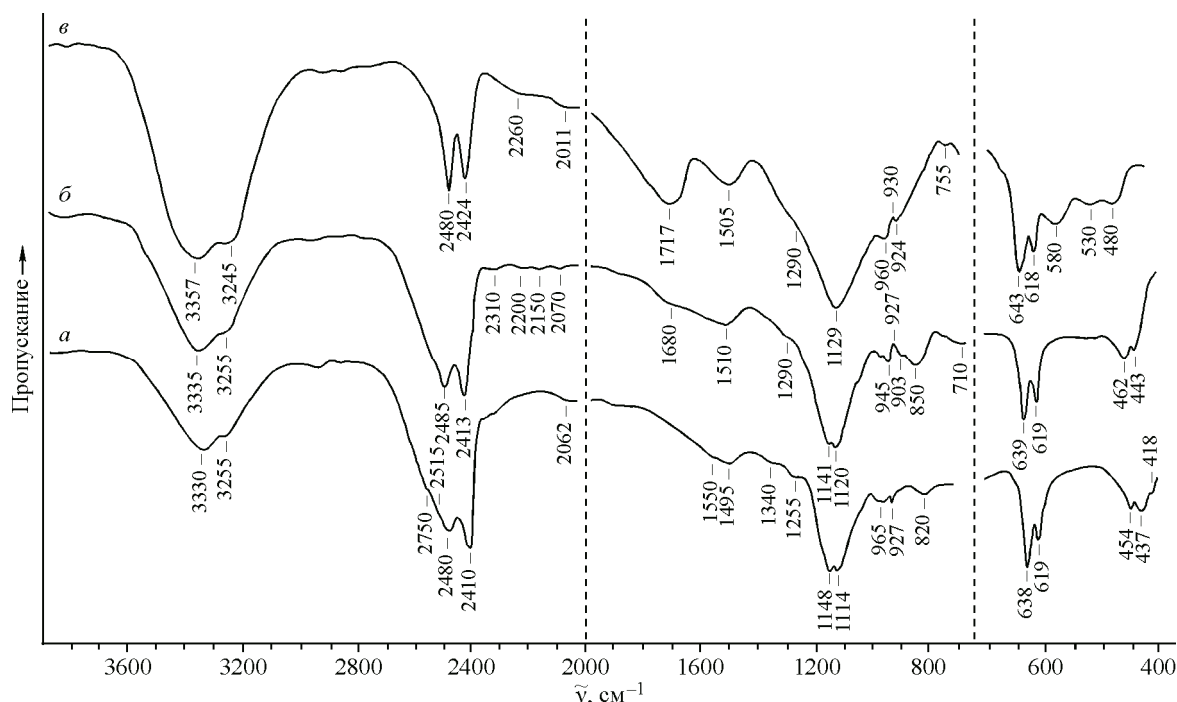


Рис. 4. ИК спектры поглощения образцов  $(H_{1-x}D_x)_5O_2^+ClO_4^-$ , выделившихся при кристаллизации стеклообразной фазы:  $x = 0,87$  (а),  $0,7$  (б) и  $0,17$  (в)

Теоретически число метастабильных фаз у  $D_5O_2^+ClO_4^-$  и  $H_5O_2^+ClO_4^-$  должно быть одинаковым при прочих равных условиях. Чтобы их обнаружить у  $H_5O_2^+ClO_4^-$ , были поставлены специальные опыты, в которых жидкую фазу  $HClO_4 \cdot 2H_2O$  подвергали охлаждению со скоростью до 60 град./мин. Однако ни в [ 5 ], где такие опыты проводились, ни в настоящей работе ни одна метастабильная фаза найдена не была, кроме общеизвестной орторомбической фазы, строение которой аналогично строению а. В поисках причины мы проанализировали состав твердых фаз, выделяющихся при кристаллизации частично дейтерированных стеклообразных образцов дигидрата хлорной кислоты. Продукты кристаллизации  $(H_{1-x}D_x)_5O_2^+ClO_4^-$  с  $x = 0,17, 0,70$  и  $0,87$  исследовали методом ИК спектроскопии. Результаты приведены на рис. 4. Спектры, характерные для метастабильной фазы а, наблюдаются при всех исследованных значениях  $x$ . Фазы б—г отсутствуют несмотря на то, что условия для их кристаллизации были вполне благоприятными. Оказалось, что существует определенное пороговое значение  $x = 0,9$ , выше которого кристаллизуются все четыре метастабильные фазы, а ниже — только одна метастабильная фаза а, структурная с  $H_5O_2^+ClO_4^-$ . Таким образом, характер процесса кристаллизации резко меняется при  $x < 0,9$ .

Справедливость заключения о том, что изотопически смешанные кристаллические образцы а с указанными выше значениями  $x$  обладают орторомбической структурой, подтверждается данными, полученными [ 7 ] при исследовании кристаллов  $HD_4O_2^+ClO_4^-$  ( $x = 0,8$ ) методом спектроскопии неупругого рассеяния нейтронов, из которых следует, что  $H^+$  находится в центре сильной ВС  $D_2O \dots H^+ \dots OD_2$ .

Примечательно, что при  $x < 0,9$  фаза а приобретает новое качество, которое отсутствует у нее при  $x > 0,9$ . Речь идет о стабилизации добавкой легкого изотопа водорода. Данное качество проявляется в интервале значений  $0 \leq x < 0,9$ . В частности, все кристаллические образцы, спектры которых приводятся на рис. 4, были подвергнуты термообработке, но ни в одном случае инициировать фазовый переход не удалось. Тот факт, что все, кроме а, термически менее устойчивые метастабильные фазы б—г исчезают при  $x < 0,9$ , свидетельствует о том, что стаби-

лизация добавкой изотопа Н имеет избирательный характер. Наличие орторомбической структуры является необходимым условием для этого.

Способность изотопа D к стабилизации проявляется в очень узкой области концентраций  $1 \geq x > 0,9$ , причем распространяется на все метастабильные фазы. Избирательность сводится в данном случае к некоторому понижению устойчивости фазы *a*, вследствие чего при термообработке наблюдается полиморфный переход.

Монотропный переход можно уподобить необратимой химической реакции первого порядка. Судя по температурам превращений и термическим свойствам  $D_5O_2^+ClO_4^-$ , энергия активации должна увеличиваться при переходе от минимально устойчивой фазы *z* к максимально устойчивой фазе *a*. Вероятно, значения энергии активации соизмеримы с энергиями ВС, хотя измерения их не проводились.

Причина отсутствия метастабильных фаз *v—z* у  $H_5O_2^+ClO_4^-$  не вполне понятна. Кристаллизация *v—z* требует некоторого понижения симметрии катиона  $H_2O...H^+...OH_2$ . Такое понижение может оказаться энергетически менее выгодным по сравнению с понижением симметрии  $D_2O...D^+...OD_2$ , наблюдающимся при выделении кристаллов *v—z*.

Учитывая возможность влияния естественных примесей на результаты, состав жидких образцов при кристаллизации дигидрата хлорной кислоты намеренно варьировали в пределах  $HClO_4$  ( $2,00 \pm 0,03$ ), но в каждом случае нашли только орторомбическую фазу. Ее также идентифицировали при изучении эвтектических смесей  $H_5O_2^+ClO_4^-$  с  $H_3O^+ClO_4^-$  и  $D_5O_2^+ClO_4^-$  с  $D_3O^+ClO_4^-$  методом ИК спектроскопии поглощения.

В заключение отметим, что изотопные эффекты, сопровождающиеся перестройкой кристаллической структуры, не наблюдались, например, у метастабильных фаз безводной хлорной кислоты  $HClO_4$  и  $DClO_4$ , о чем свидетельствуют результаты ИК спектроскопического исследования [8]. Тот факт, что эти эффекты появляются у  $H_5O_2^+ClO_4^-$  и  $D_5O_2^+ClO_4^-$ , указывает на участие  $H^+$  и  $D^+$  в их происхождении. Работы, в которых были бы представлены аналогичные данные о некотором избирательном влиянии изотопных эффектов на процессы кристаллизации метастабильных фаз, нам не известны. Выигрыш в энергии при понижении симметрии фрагмента  $D_2O...D^+...OD_2$  можно объяснить кооперативным эффектом, в котором принимают участие все ВС кристаллической структуры, причем не только сильные, образующиеся между парами молекул  $D_2O$ , но и сравнительно слабые, образующиеся между молекулами  $D_2O$  и анионами  $ClO_4^-$ .

У сегнетоэлектриков изотоп D вызывает увеличение температуры фазового перехода (точки Кюри) [9, 10]. Изотопные эффекты, такие как увеличение расстояния между кислородными атомами при дейтерировании, принято объяснять различиями в энергии ВС и амплитуде колебаний, обусловленных разной величиной нулевой энергии связей O—H и O—D [9]. Этот так называемый геометрический изотопный эффект объясняется [10] в рамках модели потенциальной функции с двумя минимумами, расстояние между которыми увеличивается с увеличением расстояния между атомами кислорода.

## ВЫВОДЫ

Методом ИК спектроскопии поглощения исследовано строение четырех метастабильных фаз  $D_5O_2^+ClO_4^-$ . Установлено, что одна из них, наиболее устойчивая, является изоструктурной с известной кристаллической фазой  $H_5O_2^+ClO_4^-$  (*Pnma*). Изоструктурность дает основания предположить, что орторомбическая фаза  $H_5O_2^+ClO_4^-$  (термически вполне устойчивая — единственная, выделяющаяся при кристаллизации дигидрата хлорной кислоты) в действительности метастабильна. Три из четырех обнаруженных фаз  $D_5O_2^+ClO_4^-$  исчезают при частичной замене D на H. Четвертая, изоструктурная с  $H_5O_2^+ClO_4^-$ , не только не исчезает, но, напротив, ее термическая устойчивость существенно увеличивается от введения примеси легкого изотопа водорода. Резкая диспропорция между числом обнаруженных метастабильных фаз  $H_5O_2^+ClO_4^-$

и  $D_5O_2^+ClO_4^-$  объясняется избирательным стабилизирующим действием изотопов водорода. Для того чтобы неустойчивые метастабильные фазы  $D_5O_2^+ClO_4^-$  при низких температурах могли существовать, требуется высокая степень обогащения дейтерием ( $> 88$  ат.% D). Хотя термическая устойчивость именно четвертой метастабильной фазы, которая является изоструктурной с  $H_5O_2^+ClO_4^-$ , в этом случае не только не возрастает, но, напротив, становится минимальной, вследствие чего термообработка переводит ее в стабильную кристаллическую фазу с понижением симметрии катиона  $D_5O_2^+$ .

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Росоловский В.Я.* Химия безводной хлорной кислоты. – М.: Наука, 1966. – С. 54, 60.
2. *Masherpa G.* // *Rev. Chim. Miner.* – 1965. – **2**. – Р. 379 – 433.
3. *Olovsson I.* // *J. Chem. Phys.* – 1968. – **49**, N 3. – Р. 1063 – 1067.
4. *Карелин А.И., Никитина З.К.* // *Журн. неорганической химии.* – 2006. – **51**, № 11. – С. 1916 – 1922.
5. *Карелин А.И., Никитина З.К.* // *Журн. структурной химии.* – (в печати).
6. *Vener M.V., Sauer J.* // *Phys. Chem. Chem. Phys.* – 2005. – **7**. – Р. 258 – 263.
7. *Hudson B.S.* // *Vibrat. Spectroscopy.* – 2006. – **42**. – Р. 25 – 32.
8. *Karelin A.I., Grigorovich Z.I.* // *Spectrochim. Acta.* – 1976. – **32A**. – Р. 851 – 857.
9. *Пиментел Дж., Мак-Клеллан О.* Водородная связь. – М.: Мир, 1964.
10. *Ichikawa M.* // *Acta Crystallogr.* – 1978. – **B34**. – Р. 2074 – 2080.