

Քեմիլյումինեսցենցիոն մեթոդով ցույց է տրված, որ էթիլբենզոլի հա-
րուցված օքսիդացման դեպքում, նախքան պրոցեսի հակահարուցումը, տեղի է
ունենում քեմիլյումինեսցենցիայի ֆիզիկական մարում ամինոսպիրտով:

THE INHIBITORY ACTION OF DIETHYLETHANOLAMINE ON THE OXIDATION OF ETHYLBENZENE AND CUMENE

V. A. BELIAKOV, J. M. NALBANDIAN and N. M. BEILERIAN

The inhibitory action of diethylethanolamine (DEEoLA) has been studied using initiated oxidation of cumene as a model reaction. Simultaneously oxygen absorption and chemiluminescence kinetics have been studied. The interaction rate constant of the amino alcohol and cumene peroxide radicals at 60° was found to be $100 M^{-1} \cdot sec^{-1}$. It has been shown that at high DEEoLA concentrations the oxidation is a radical-chain process.

A physical quenching of chemiluminescence by the amino alcohol has been shown to occur prior to the inhibition of the oxidation process in the case of the initiated oxidation of ethylbenzene.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. М. Согомонян, Н. М. Бейлерян, А. А. Тумагян, Арм. хим. ж., 28, 451 (1975).
2. Ж. А. Погосова, Г. А. Мармарян, Н. М. Бейлерян, Арм. хим., 31, 782 (1978).
3. Н. М. Бейлерян, С. Л. Мхитарян, Арм. хим. ж., 27, 1011 (1974).
4. О. А. Чалтыкян, С. А. Акопян, Н. М. Бейлерян, Э. Р. Саруханян, Уч. зап. ЕГУ, ест. науки, № 2, 40 (1972).
5. Н. М. Эмануэль, Е. Т. Денисов, Э. К. Майзус, Цепные реакции окисления углеводородов в жидкой фазе, Изд. «Наука», М., 1965 г.
6. В. А. Беляков, Е. Л. Шанина, В. А. Рогинский, В. Б. Миллер, Изв. АН СССР, сер. хим., 12, 2685 (1975).
7. В. А. Беляков, Р. Ф. Васильев, Г. Ф. Федорова, ДАН СССР, 239, 344 (1978).
8. J. P. Blanchi, A. R. Watkins, J. Chem. Soc., Chem. Commun., 1974, 265.

Армянский химический журнал, т. 35, № 7, стр. 440— (1982 г.).

НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.87.2131

ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ СИСТЕМ $NaBiCl_4-KBiCl_4$, $NaBiCl_4-K_2BiCl_6$, $KBiCl_4-RbBiCl_4$ И $KBiCl_4-Rb_3BiCl_6$

А. К. ТЕБИЕВ

Северо-Осетинский государственный университет
им. К. Л. Хетагурова, Орджоникидзе

Поступило 12 II 1981

Методами дифференциально-термического, дериватографического, рентгенофазового анализов и электропроводности изучены разрезы в тройных системах $NaCl-KCl-BiCl_3$ и $KCl-RbCl-BiCl_3$. Построены фазовые диаграммы разрезов $NaBiCl_4-KBiCl_4$, $NaBiCl_4-K_2BiCl_6$, $KBiCl_4-RbBiCl_4$ и $KBiCl_4-Rb_3BiCl_6$. Установ-

лено, что компоненты систем образуют химические соединения $\text{NaBiCl}_4 \cdot \text{KBiCl}_4$, $3\text{NaBiCl}_4 \cdot 7\text{K}_2\text{BiCl}_6$, $3\text{KBiCl}_4 \cdot \text{RbBiCl}_4$, $2\text{KBiCl}_4 \cdot 3\text{RbBiCl}_4$ и $3\text{KBiCl}_4 \cdot 2\text{Rb}_2\text{BiCl}_6$, конгруэнтно плавящиеся при 204, 405, 220, 320 и 480°, соответственно. На диаграммах плавкости систем отмечены эффекты полиморфных превращений при 70, 138, 220, 118, 162 и 310°.

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 4.

Исследование висмутсодержащих солевых расплавов щелочных металлов целесообразно в связи с необходимостью разработки новых технологических процессов очистки висмута и разделения щелочных металлов. Тетрахлорвисмутаты натрия, калия, рубидия, а также гексахлорвисмутаты калия и рубидия относятся к числу недостаточно изученных соединений. Сведения о химическом взаимодействии компонентов в тройных системах $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{BiCl}_3$ и $\text{KCl}-\text{RbCl}-\text{BiCl}_3$ в литературе отсутствуют. Настоящая работа является продолжением исследований [1—4].

Экспериментальная часть

Исходные двойные галогениды MeBiCl_4 и Me_3BiCl_6 (где $\text{Me} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$) получали сплавлением соответствующих хлоридов натрия, калия и рубидия с хлоридом висмута в стехиометрическом соотношении 1 : 1 и 3 : 1. Сплавление смесей солей двойной системы и термографирование осуществляли в сосудах Степанова из кварцевого стекла. Температуру измеряли с помощью хромель-алюмелевой термопары, градуированной по общепринятым реперным точкам. Кривые нагревания с дифференциальной записью снимали на пирометре Курнакова (ФРУ-64). Навески солей составляли 3 г, скорость изменения температуры при работе на пирометре 7—10 град/мин. Исследование вели только методом отдельных навесок. Для подтверждения результатов термического анализа были сняты дифрактограммы исходных компонентов и различных сплавов системы на дифрактометре типа УРС-5 (ДРОН-1) на медном излучении с никелевым фильтром. Дифрактограммы соединений записывались в атмосфере аргона со скоростью нагрева 10 град/мин. Метод электропроводности применяли для выяснения характера изменения проводимости на фазовых переходах кристалл—расплав, температурной зависимости электропроводности и установления точных температур фазовых превращений. Электропроводность расплава соли определяли при помощи стандартного моста переменного тока типа Р-568 при частоте 10 кГц. Источником тока служил звуковой генератор ЗГ-10. Удельную электропроводность κ —вычисляли по известной формуле $\kappa = C/R$, где C —константа ячейки, см^{-1} ; R —измеряемое сопротивление, Ом. Энергию активации ионной миграции рассчитывали по уравнению
$$E\kappa = -R \frac{d(\ln \kappa)}{d\left(\frac{1}{T}\right)}$$
.

Обсуждение результатов

Система $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{BiCl}_3$. Результаты исследования разреза $\text{NaBiCl}_4-\text{KBiCl}_4$ представлены на рис. 1. В системе образуется кон-

груэтно плавящееся соединение с температурой плавления 204°. При 70° соединение претерпевает полиморфное превращение. Электропроводность $\text{NaBiCl}_4 \cdot \text{KBiCl}_4$ измеряли в интервале 135—312°. Проводимость кристалла до 190° составляет $0,096 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, а затем скачкообразно увеличивается до $0,130 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при переходе соли в расплавленное состояние при 202°, которую следует считать температурой плавления данного соединения.

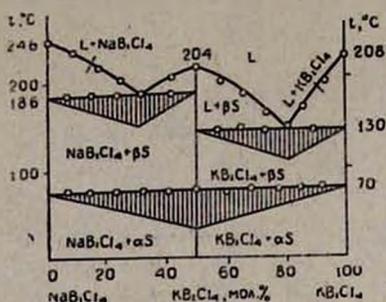


Рис. 1. Фазовая диаграмма бинарной системы $\text{NaBiCl}_4 - \text{KBiCl}_4$.

Рентгенограмма (табл.) $\text{NaBiCl}_4 \cdot \text{KBiCl}_4$ не содержит линий, отвечающих исходным веществам.

Таблица

Межплоскостные расстояния и относительные интенсивности соединений

$2\text{KBiCl}_4 \cdot 3\text{Rb}_2\text{BiCl}_6$		$3\text{NaBiCl}_4 \cdot 7\text{K}_2\text{BiCl}_9$		$\text{NaBiCl}_4 \cdot \text{KBiCl}_4$	
I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$	I/I_0	$d, \text{Å}$
80	7,238	15	7,258	1	14,289
100	6,326	75	9,759	5	11,809
40	5,872	50	6,296	5	8,564
72	4,756	15	5,962	80	8,340
8	3,822	15	5,444	1	7,264
5	3,716	15	4,392	1	6,672
10	3,484	15	4,306	100	6,062
5	2,884	12	3,993	15	5,832
2	2,525	75	3,634	2	5,432
10	2,045	25	3,582	3	5,098
2	1,548	20	3,490	3	4,880
8	1,462	6	3,340	10	4,604
20	1,372	15	3,167	60	3,134
2	1,268	5	3,078	45	3,097
2	1,218	20	2,921	1	3,041
5	1,116	25	2,774	20	2,953
5	1,028	50	2,654	25	2,774
2	1,012	5	2,511	15	2,694
		15	2,396	1	2,606
		10	2,358	30	2,466
		8	2,316	20	2,418
		12	2,242	25	2,388
		12	2,190	15	2,138
		20	2,152	2	2,008
		15	2,098	3	1,965
		12	1,973	20	1,848

Результаты исследования разреза $\text{NaBiCl}_4\text{—K}_3\text{BiCl}_6$ представлены на рис. 2. Система характеризуется образованием одного конгруэнтно плавящегося при 450° соединения $3\text{NaBiCl}_4 \cdot 7\text{K}_3\text{BiCl}_6$. Эвтектика, образованная соединением и тетрахлорвисмутатом натрия, соответствует температуре плавления 180° и составляет 32 мол. % K_3BiCl_6 . Соединение $3\text{NaBiCl}_4 \cdot 7\text{K}_3\text{BiCl}_6$ имеет обратимое полиморфное превращение при 220° и образует эвтектику с гексахлорвисмутатом калия 83 мол. % K_3BiCl_6 , плавящуюся при 380° . В процессе нагревания $3\text{NaBiCl}_4 \cdot 7\text{K}_3\text{BiCl}_6$ на дифференциальной кривой наблюдаются четыре эндотермических эффекта с минимумами при 140 , 220 , 448 и 586° . Первые два эффекта обусловлены полиморфными превращениями $3\text{NaBiCl}_4 \cdot 7\text{K}_3\text{BiCl}_6$, третий—плавлением соединения, а четвертый—плавлением исходных компонентов.

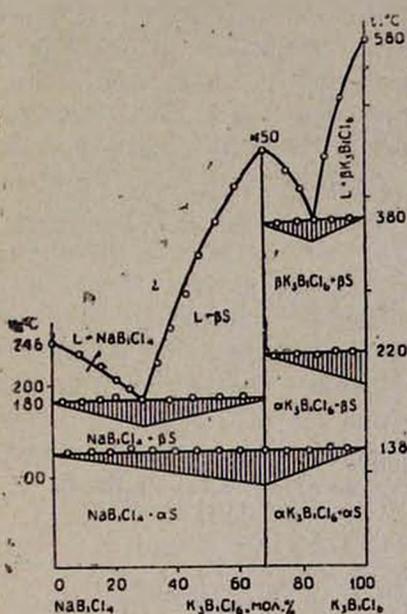


Рис. 2. Фазовая диаграмма бинарной системы $\text{NaBiCl}_4\text{—K}_3\text{BiCl}_6$.

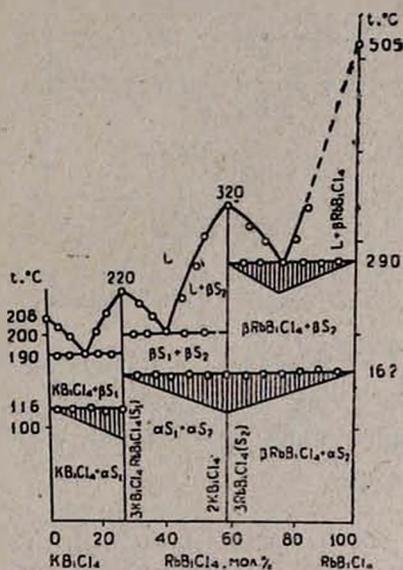


Рис. 3. Фазовая диаграмма бинарной системы $\text{KBiCl}_4\text{—RbBiCl}_4$.

Электропроводность $3\text{NaBiCl}_4 \cdot 7\text{K}_3\text{BiCl}_6$ измеряли в интервале $370\text{—}590^\circ$. В результате плавления соли электропроводность увеличивается от $0,05$ до $0,18 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. С ростом температуры расплава энергия активации электропроводности падает от $56,8$ до $30,9 \text{ кДж/моль}$ при 670° . Рентгенограмма $3\text{NaBiCl}_4 \cdot 7\text{K}_3\text{BiCl}_6$ (табл.) является характерной для данного соединения, т. к. не содержит линий, отвечающих исходным веществам.

Система KCl—RbCl—BiCl_3 . Результаты исследования разреза $\text{KBiCl}_4\text{—RbBiCl}_4$ представлены на рис. 3. В данной системе наблюдается образование двух конгруэнтно плавящихся соединений: $3\text{KBiCl}_4 \cdot \text{RbBiCl}_4$ (220°) и $2\text{KBiCl}_4 \cdot 3\text{RbBiCl}_4$ (320°). $3\text{KBiCl}_4 \cdot \text{RbBiCl}_4$ образует эвтектическую смесь с KBiCl_4 , которая плавится при 190° и содержит 17 мол. % RbBiCl_4 . Полиморфное превращение $3\text{KBiCl}_4 \cdot \text{RbBiCl}_4$ в си-

стеме зарегистрировано при 116° . Для $2\text{KBiCl}_4 \cdot 3\text{RbBiCl}_4$ отмечено обратимое полиморфное превращение при 162° . В процессе нагревания $3\text{KBiCl}_4 \cdot \text{RbBiCl}_4$ на дифференциальной кривой наблюдаются два эндотермических эффекта с минимумами 118 и 224° . Эндозэффект при 224° соответствует температуре плавлений $3\text{KBiCl}_4 \cdot \text{RbBiCl}_4$.

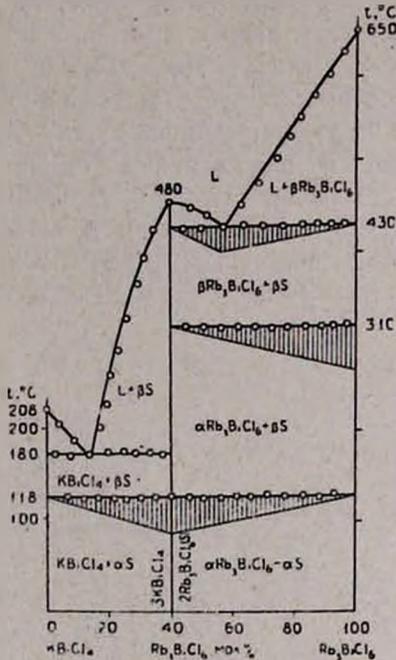


Рис. 4. Фазовая диаграмма бинарной системы $\text{KBiCl}_4\text{—Rb}_3\text{BiCl}_6$.

В системе $\text{KBiCl}_4\text{—Rb}_3\text{BiCl}_6$ (рис. 4) установлено образование одного конгруэнтно плавящегося при 480° соединения $2\text{KBiCl}_4 \cdot 3\text{Rb}_3\text{BiCl}_6$ с полиморфным превращением при 310° . Оно образует эвтектические смеси с Rb_3BiCl_6 (65 мол. % Rb_3BiCl_6) и с KBiCl_4 (18 мол. % KBiCl_4), плавящиеся соответственно при 430 и 180° . Электропроводность $2\text{KBiCl}_4 \cdot 3\text{Rb}_3\text{BiCl}_6$ измеряли в интервале $173\text{—}435^\circ$. Проводимость кристалла до 300° составляет $0,019 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, затем заметно возрастает до температуры плавления и скачкообразно увеличивается до $0,284 \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ при 502° , которую следует считать температурой плавления

данного соединения. Рентгенограмма $2\text{KBiCl}_4 \cdot 3\text{Rb}_3\text{BiCl}_6$ (табл.) является характерной для данного соединения, поскольку не содержит линий, отвечающих исходным веществам KBiCl_4 и Rb_3BiCl_6 .

$\text{NaBiCl}_4\text{—KBiCl}_4$, $\text{NaBiCl}_4\text{—K}_2\text{BiCl}_6$, $\text{KBiCl}_4\text{—RbBiCl}_4$
 եւ $\text{KBiCl}_4\text{—Rb}_3\text{BiCl}_6$ սիստեմի ֆերմիւսի անալիզը

Ա. Կ. ՔԵՐԻՆՎ

ԴԹԱ, ԴԹԳ, էլեկտրահաղորդականության և ռենտգենոֆազային անալիզի մեթոդներով ուսումնասիրված է NaCl—KCl—BiCl_3 և KCl—RbCl—BiCl_3 երրորդային սիստեմներում: Կտրվածքները կառուցված են $\text{NaBiCl}_4\text{—KBiCl}_4$, $\text{NaBiCl}_4\text{—K}_2\text{BiCl}_6$, KBiCl_4 և $\text{KBiCl}_4\text{—RbBiCl}_4$ կտրվածքների ֆազային դիագրամներից: Ապացուցված է, որ սիստեմների բաղադրիչ մասերը առաջացնում են $\text{NaBiCl}_4 \cdot \text{KBiCl}_4$, $3\text{NaBiCl}_4 \cdot 7\text{K}_2\text{BiCl}_6$, $3\text{KBiCl}_4 \cdot \text{RbBiCl}_4$, $2\text{KBiCl}_4 \cdot 3\text{RbBiCl}_4$ և $3\text{KBiCl}_4 \cdot 2\text{Rb}_3\text{BiCl}_6$ քիմիական միացությունները, որոնք համապատասխանաբար համընկնող հալվում են 204 , 405 , 220 , 320 և 480°— ում: Հալման դիագրամների վրա ցույց է տրված պոլիմորմ փոխարկումները 70 , 138 , 220 , 118 , 162 և 310°— ում:

THERMAL ANALYSIS OF THE SYSTEMS $\text{NaBiCl}_4\text{—KBiCl}_6$, $\text{NaBiCl}_4\text{—K}_3\text{BiCl}_8$, $\text{KBiCl}_4\text{—RbBiCl}_4$ AND $\text{KBiCl}_4\text{—Rb}_3\text{BiCl}_8$

A. K. TABIEV

The cross-sections of the ternary systems NaCl—KCl—BiCl_3 and KCl—RbCl—BiCl_3 have been investigated by means of DTA, DTG methods, electro conductivity and X-ray phase analysis. The phase diagrams of the binary systems $\text{NaBiCl}_4\text{—KBiCl}_6$, $\text{NaBiCl}_4\text{—K}_3\text{BiCl}_8$, $\text{KBiCl}_4\text{—RbBiCl}_4$ and $\text{KBiCl}_4\text{—Rb}_3\text{BiCl}_8$ have been plotted.

It has been established that the components of the systems form the following chemical combinations: $\text{NaBiCl}_4\cdot\text{KBiCl}_6$, $3\text{NaBiCl}_4\cdot7\text{K}_3\text{BiCl}_8$, $3\text{KBiCl}_4\cdot\text{RbBiCl}_4$, $2\text{KBiCl}_4\cdot3\text{RbBiCl}_4$ and $3\text{KBiCl}_4\cdot2\text{Rb}_3\text{BiCl}_8$ melting congruently at 204, 405, 220, 320 and 480°C respectively. All combinations have fixed polyform transformations at 70, 138, 220, 118, 162 and 310°C, respectively.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Б. Г. Коршунов, Н. И. Калоев, ЖНХ, 13, 2547 (1968).
2. Н. И. Калоев, А. К. Тебиев, ЖНХ, 18, 852 (1973).
3. А. К. Тебиев, ЖНХ, 22, 2549 (1977).
4. А. К. Тебиев, Укр. хим. ж., 43, 1163 (1977).

Армянский химический журнал, т. 35, № 7, стр. 445—447 (1982 г.).

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 543.272.72.004.67. 547.291 : 66.094.173

ВОССТАНОВЛЕНИЕ НЕПРЕДЕЛЬНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МУРАВЬИНОЙ КИСЛОТОЙ, КАТАЛИЗИРУЕМОЕ ВОДОРАСТВОРИМЫМИ КОМПЛЕКСАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Г. А. ЧУХАДЖЯН, Н. А. БАЛЮШИНА и В. П. КУКОЛЕВ

Научно-производственное объединение «Наирят», Ереван

Поступило 22 VII 1981

Найдено, что водорастворимые фосфиновые комплексы металлов платиновой группы типа Lm—M—Xl , где $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\cdot\text{SO}_2\text{Na}$; $\text{M} = \text{Rh, Pt, Pd}$; $\text{X} = \text{Cl}$, катализируют восстановление непредельных соединений муравьиной кислотой в воде. Исследовано влияние различных добавок на характер процесса восстановления.

Табл. 1, библи. ссылок 2.

В недавно опубликованных работах было показано, что водорастворимые фосфиновые комплексы металлов платиновой группы катализируют восстановление олефинов и ацетиленов молекулярным водородом в водной среде [1, 2]. В то же время катализ отрыва и переноса водорода от органических соединений к непредельным субстратам в водной среде в настоящее время в литературе не описан. В этой связи представлялось интересным исследовать возможность каталитического вос-