

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

A. K. TABIEV

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

It has been established that the components of the systems form the following chemical combinations:  $\text{NaBiCl}_4\cdot\text{KBiCl}_6$ ,  $3\text{NaBiCl}_4\cdot 7\text{K}_3\text{BiCl}_6$ ,  $3\text{KBiCl}_4\cdot\text{RbBiCl}_4$ ,  $2\text{KBiCl}_4\cdot 3\text{RbBiCl}_4$  and  $3\text{KBiCl}_4\cdot 2\text{Rb}_3\text{BiCl}_6$  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  $\text{Lm—M—Xn}$ , где  $\text{L} = (\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{—SO}_2\text{Na}$ ;  $\text{M} = \text{Rh, Pt, Pd}$ ;  $\text{X} = \text{Cl}$ , 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-

становления неопределенных соединений муравьиной кислотой (атом водорода в которой обладает заметной гидридной подвижностью) в воде, в присутствии водорастворимых фосфиновых комплексов переходных металлов. Выбор именно фосфиновых комплексов обусловлен их заметной устойчивостью к действию водорода, что обусловлено стабилизирующим действием фосфиновых лигандов.

Нами исследована реакция восстановления 1-гептена и стирола в присутствии водорастворимых фосфиновых комплексов родия, платины и палладия в воде. Вышеуказанные комплексы  $\text{RhCl}(\text{dpm})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ,

$\text{Pt}(\text{dpm})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{PdCl}_2(\text{dpm})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ , где  $\text{dpm} = \begin{matrix} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{matrix} \text{PC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{Na}$ ,

были получены обменной реакцией соответствующих фосфиновых комплексов с водорастворимыми фосфиновыми лигандами [1]. Результаты проведенных экспериментов приведены в таблице.

Таблица

Восстановление 1-гептена муравьиной кислотой в воде

Катализатор	Т, °С	Выход гептана, %		
		$\text{HCOOH}$	$\text{HCOOH} + \text{HCOONa}$	$\text{HCOONa}$
I $\text{RhCl}(\text{dpm})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	80	10	31	20
	100	21	90	30
II $\text{PdCl}_2(\text{dpm})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	100	5	40	10
III $\text{Pt}(\text{dpm})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	100	8	45	17

Как видим, из всех использованных нами комплексов наибольшая каталитическая активность наблюдается в случае водорастворимого комплекса родия (I). На примере этого комплекса было изучено влияние различных факторов на выход продукта восстановления. Так, выход гептана заметно возрастает с увеличением температуры реакции. Существенное влияние на степень восстановления 1-гептена оказывает применение формиатных добавок. Использование формиата натрия вместо муравьиной кислоты приводит к более полному восстановлению. При использовании же смеси муравьиной кислоты и формиата натрия происходит практически полное восстановление 1-гептена.

Нами также исследовано влияние различных добавок типа ПАВ (диметилалкилбензиламмоний хлористый (катамин АБ), оксиэтилированный цетиловый спирт (ОС-20), и некоторых краун-эфиров—15-краун-5, 18-краун-6, дибензо-18-краун-6 на восстановление 1-гептена. Использование 0,1% растворов вышеуказанных соединений не приводит к заметному увеличению выхода гептана. Результаты оказались приблизительно такими же, как в воде. Водорастворимый родиевый комплекс оказался также активным при восстановлении стирола муравьиной кислотой. Выход этилбензола в данном случае составляет 20%.

## Экспериментальная часть

а) В стеклянную дегазированную ампулу помещают 0,1 г катализатора, муравьиную кислоту (формиат натрия) и 1-гептен в молярном соотношении 1 : 10 : 20 в 2—4 мл дистиллированной воды.

б) В стеклянную дегазированную ампулу помещают 0,1 г катализатора, муравьиную кислоту, формиат натрия и 1-гептен в молярном соотношении 1 : 50 : 50 : 20. Запаянную ампулу нагревают 1,5 ч, после чего охлаждают, вскрывают, вводят внутренний стандарт (гексан) и анализируют хроматографически. Хроматографию проводят на колонке, содержащей  $\beta, \beta'$ -оксидипропинитрил на хромосорбе W с ионизационным детектором.

### ԶԶԱԳԵՑԱԾ ՄԻԱՑՈՒԹՅՈՒՆՆԵՐԻ ՎԵՐԱԿԱՆԳՆՈՒՄԸ ՄՐՋՆԱԹՔՎՈՎ ՓՈՓՈԽԱԿԱՆ ՄԵՏԱԳՆԵՐԻ ԶՐՈՒՄ ԼՈՒԾՎՈՂ ԿՈՄՊԼԵՔՍԵՆԵՐԻ ՆԵՐԿԱՑՈՒԹՅԱՄԲ

Գ. Ա. ԶՈՒԽԱՋՅԱՆ, Ն. Ն. ԲԱԼՅՈՒՇԻՆԱ և Վ. Պ. ԿՈՒԿՈԼԵՎ

Յույց է տրվել, որ պլատինային խմբի մետաղների ջրում լուծվող  $Lm \cdot M \cdot X_n$ , որտեղ  $L = (C_6H_5)_2PC_6H_4SO_3Na$ ,  $M = Rh, Pd, Pt$ ,  $X = Cl$  տիպի ֆոսֆինային կոմպլեքսները կատալիզում են շահագրգիռ միացությունների վերականգնումը ջրում: Հետազոտվել է տարբեր հավելույթների ազդեցությունը վերականգնման պրոցեսի վրա:

## REDUCTION OF UNSATURATED COMPOUNDS WITH FORMIC ACID IN THE PRESENCE OF WATER-SOLUBLE TRANSITION METAL COMPLEXES

G. A. CHUKHAJIAN, N. A. BALYUSHINA and V. P. KUKOLEV

It has been found that water-soluble phosphine type complexes of metals of the platinum group  $LmMX_n$ , where  $L = (C_6H_5)_2PC_6H_4SO_3Na$ ,  $M = Rh, Pt, Pd$ ;  $X = Cl$ , catalyze and reduction of unsaturated compounds in aqueous formic acid solutions. The effect of various additives on the reduction process has been studied.

## Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. F. Borowski, D. J. Cole-Hamilton, G. Wilkinson, *Nouv. J. Chim.*, 2, 137 (1978).
1. А. С. Беренблум, Т. В. Туркова, И. Н. Моисеев, *Коорд. хим.*, 5, 773 (1979).