

Н. П. КЕЙЕР, Б. В. КЛИМЕНОК и Г. В. ИСАГУЛЯНЦ

**ПОЛУЧЕНИЕ АЦЕТИЛЕНА И ЭТАНА, МЕЧЕННЫХ
РАДИОУГЛЕРОДОМ C¹⁴**

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 12 VI 1952)

При синтезах веществ, содержащих радиоуглерод C¹⁴, используются обычные методы органической химии, однако высокая ценность исходных веществ требует максимального использования их и работы с малыми количествами.

Одним из немногих общих методов введения в органическую молекулу долгоживущего радиоактивного углерода является метод, заключающийся в переводе активного карбоната бария (радиоактивный углерод C¹⁴ поставляется в виде карбоната бария) в карбид бария, из которого при действии воды получается радиоактивный ацетилен.

Современная органическая химия позволяет получать большое количество соединений разных классов на основе ацетилена, в том числе таких важных, как альдегиды и кислоты, ароматические углеводороды, спирты и т. д. В связи с этим надежный метод получения карбида бария из карбоната бария представляет большой интерес для исследователя.

Как известно, карбид бария образуется при кратковременном сильном нагревании смеси карбоната бария с металлическим магнием (1). Эта реакция была использована для получения карбида бария, меченного радиоуглеродом (2, 3). Для получения малых количеств карбида употреблялась смесь карбоната бария и пудры металлического магния в отношении 5 : 2, спрессованная в таблетки. Реакция проводилась в токе водорода в железном реакторе. При помещении реактора на 3—5 мин. в печь, нагретую до 800°, выход ацетилена достигал 65% в расчете на исходный углерод (2).

По другим данным, реактор по достижении температуры 750° быстро вынимается из печи и охлаждается в токе воды. Выход ацетилена составляет 75—85% (3) (таблетки при этой температуре рассыпаются («взрываются») в результате внезапного, бурного выделения газа).

Нами эта реакция первоначально проводилась в простой железной трубке диаметром 20 мм, помещенной в трубчатую печь. С обоих концов в трубку вставлялись с помощью асбеста и жидкого стекла две стеклянные трубки для ввода и отвода водорода. С обоих концов металлической трубки помещались пыжи из металлической сетки для предотвращения взрыва.

Водород медленно подавался из баллона, очищался от кислорода и сушился над серной кислотой и фосфорным ангидридом.

Форма реактора не разрешала проводить реакцию погружением его в ранее нагретую печь, поэтому мы производили нагрев печи после того, как в него помещалась трубка с таблетками.

По окончании реакции печь охлаждалась в токе водорода. В наших опытах не наблюдалось растрескивания таблеток. Было обнаружено, что

хорошие выходы получаются лишь при употреблении свежеприготовленных магниевых опилок*.

При нагревании до 950° нами был достигнут выход карбида до 85%, нагревание от 700 до 950° продолжалось 30—40 мин. Охлаждение таблеток в токе водорода не снижает выхода. Нет и особой необходимости в быстром охлаждении (закалке) таблеток, которое рекомендовалось в цитированных статьях во избежание предполагаемого вредного влияния продолжительного нагревания.

Для реакции нами употреблялись таблетки весом по 2—2,5 г при диаметре 12 мм, которые прессовались гидравлическим прессом (давление 50—100 атм.).

В дальнейшей работе при частом проведении реакции мы пользовались вместо описанной выше трубки, требующей большого количества времени на подготовку, специальным реактором, изображенным на рис. 1. Он представляет собой отрезок трубы из нержавеющей стали 1, закрытый с одной стороны и несущий маленький холодильник 2, расположенный ближе к открытому концу. Трубочки 3 и 4 служат для ввода и вывода водорода. Трубочка 4 должна быть керамиковой или из нержавеющей стали.

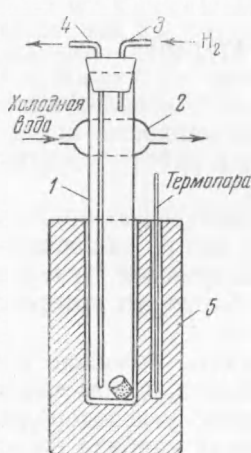


Рис. 1

Нагревание реактора производится в высокотемпературной тигельной печи. Для выравнивания температуры нижнего конца реактора служит металлический блок 5. Измерение температуры производится термометром, введенной в боковое отверстие блока. После введения таблеток в реактор пускается водород, через 10 мин. включается печь и пускается вода через холодильник. По достижении температуры 950° реактор вынимается из печи и охлаждается струей холодной воды при непрерывающемся токе водорода. По охлаждении таблетки вынимаются из реактора и хранятся до использования в эксикаторе с P_2O_5 .

Получение радиоактивного ацетилен а. Радиоактивный ацетилен $CC^{14}H_2$ получается разложением радиоактивного карбида бария водой.

Для проведения реакции употребляется специальный газогенератор (см. рис. 2), присоединяемый к вакуумной установке.

Для получения ацетилена таблетки радиоактивного карбида быстро измельчают в металлической ступке и всыпают в нижнюю колбу газогенератора, а в верхнюю колбу наливается вода. После того как газогенератор собран и присоединен к вакуумной установке, производится откачка до начала интенсивного кипения воды в газогенераторе, после чего откачка прекращается и к карбиду медленно по каплям приливается вода.

Образование ацетилена наблюдается по манометру. Для полноты реакции система оставляется на сутки. Удаление ацетилена, растворенного в воде, достигается повторным вымораживанием его в ловушке жидким азотом и последующей откачкой неконденсирующегося водорода, который выделяется в значительных количествах вместе с ацетиленом благодаря взаимодействию избыточного магния с водой.

Получение радиоактивного этана. $CC^{14}H_6$ получается гидрированием радиоактивного ацетилена водородом на скелетном никелевом катализаторе при комнатной температуре.

* Опилки готовились опиливанием магниевой палочки напильником и хранились в герметически закрытом сосуде.

Реакция проводится в вакуумной установке, представляющей собой кольцевую трубку с циркуляционным насосом. Верхняя часть кольцевой трубки (гребенка) соединена с газогенератором (рис. 2), служащим для получения ацетилена из карбида, ртутным манометром, ловушкой, сосудом для водорода и реактором, содержащим катализатор для гидрирования.

Откачка системы производится обычным масляным насосом до 0,1—0,01 мм рт. ст. 1—2 г никелевого катализатора вводится в реактор и откачка производится при легком нагревании до полного удаления воды, что контролируется по манометру. Чистый водород вводится в сосуд. Обе операции лучше произвести до получения ацетилена.

Система, подготовленная для гидрирования, откачивается. В установку впускается двухкратный избыток водорода, необходимого для гидрирования, и при работающем циркуляционном насосе ловушка с ацетиленом медленно размораживается. Этим обеспечивается равномерное смешение ацетилена с водородом. Полученная смесь при работающем индукционном насосе пускается на катализатор; прекращение уменьшения давления (обычно через 5—10 мин.) указывает на завершение гидрирования. Полученный этан вымораживается в ловушке, а избыток водорода откачивается. Выход этана количественный.



Рис. 2

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
31 IV 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

¹ L. Maquenne, Ann. Chim. phys., 28, 261 (1893). ² R. D. Cramer, C. B. Kistiakowsky, J. Biol. Chem., 137, 549 (1941). ³ R. Abrams, Experientia, 3, 488 (1947).