

Л. Я. МАРГОЛИС, Б. В. КЛИМЕНОК и О. А. ГОЛОВИНА

СИНТЕЗ ЭТИЛЕНА, МЕЧЕННОГО РАДИОУГЛЕРОДОМ C^{14}

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 10 VI 1952)

В литературе опубликован ряд работ ⁽¹⁾ по получению этилена путем гидрирования ацетиленов на различных контактах. Однако при этом процессе в продуктах реакции всегда, наряду с этиленом, присутствует и этан, отделение которого связано с рядом трудностей. Траубе и Пассарж ⁽²⁾ опубликовали методику, позволяющую почти полностью восстановить ацетилен до этилена при полном отсутствии этана в продуктах реакции. Паттерсоном ⁽³⁾ была использована для синтеза дейтериоэтилена из ацетиленов методика, основанная на восстановительных свойствах солей двухвалентного хрома в растворах соляной кислоты. Эта реакция была нами использована для получения чистого этилена, содержащего C^{14} .

Экспериментальная часть

Ацетилен, содержащий радиоуглерод, был синтезирован по методу Кейер и Клименка ⁽⁴⁾. Этилен, содержащий C^{14} , был нами синтезирован в статических условиях при низких давлениях (до 25 мм рт. ст.) и при атмосферном давлении.

1. Синтез $C_2^{14}H_2$ при низких давлениях. Прибор для синтеза, изображенный на рис. 1, присоединяется к вакуумной установке и откачивается до давления 10^{-5} мм рт. ст. В отросток прибора 2 из газосборника или газогенератора (см. рис. 2) выпускается ацетилен и вымораживается в нем жидким азотом. Предварительно приготавливается раствор хлористого хрома следующим образом. К 5 г $CrCl_3 \cdot 6H_2O$ в 40 мм 25% HCl добавляется избыток металлического цинка. Выделяется водород, который в момент образования восстанавливает трехвалентный хром до двухвалентного. Восстановление сопровождается изменением окраски раствора, которая из темнозеленой переходит в синюю. Необходимо при получении раствора проводить реакцию в отсутствие кислорода, легко окисляющего двухвалентный хром. В воронку 4 заливается 10 мл 10% HCl и туда же передавливается в токе азота свежеполученный раствор хлористого хрома. Поворотом крана 3 раствор быстро перепускается в колбу 1, ацетилен в отростке размораживается, и раствор перемешивается путем поворота шлифа 6 в течение 30 мин. Раствор оставляют стоять 24 часа и затем откачивают, одновременно конденсируя $C_2^{14}H_4$ в ловушке 5, помещенной в жидкий азот. Небольшие количества C_2H_2 , невосстановленного до C_2H_4 , удаляются дополнительной очисткой на закиси никеля. Очистка проводится следующим образом: закись никеля тренируется при 400° в вакууме. При температуре 20° производится очистка полученных газов, ацетилен сорби-

руется на закиси никеля, а чистый этилен конденсируется в ловушке, помещенной в жидкий азот, и затем перепускается в газосборник.

2. Синтез $C_2^{14}H_4$ при атмосферном давлении. Большие количества радиоактивного этилена (порядка 0,5—2,0 л) удобнее получать при атмосферном давлении. Прибор (см. рис. 2) состоит из газогенератора *A* для получения ацетилена, реактора *B*, двух U-образных ловушек C_1 и C_2 , емкости *E* для раствора $CrCl_2$, осушителя *П* и ртутного манометра *M*. (Приготовление раствора см. выше.)

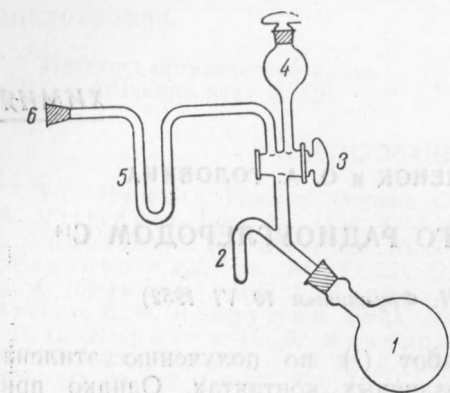


Рис. 1

Перед опытом трубочка, соединяющая емкость *E* с краном *Г*, должна быть заполнена раствором $CrCl_2$, а реактор *B* откачан до 10^{-2} мм рт. ст.

Приготовление ацетилена $C_2^{14}H_2$. Количество карбида берется из того расчета, чтобы давление ацетилена в реакторе *B* было около 400 мм.

После того как карбид введен в нижнюю колбу газогенератора *A*, а в верхнюю налита вода, система, состоящая из газогенератора, ловушки и осушителя, осторожно откачивается масляным насосом до начала интенсивного кипения воды в газогенераторе. Затем краны перекрываются, ловушки охлаждаются жидким азотом и на карбид каплями медленно приливается вода. По мере роста давления ацетилен (при работающем насосе) вымораживается в первой ловушке. Вторая ловушка служит контрольной для предупреждения уноса ацетилена в насос. Для полноты удаления ацетилена из газогенератора требуется длительная откачка.

Когда весь ацетилен собран в ловушке, последняя соединяется с реактором. При размораживании ловушки ацетилен практически весь переходит в реактор. Раствор $CrCl_2$ также переводится в реактор, после чего кран *Г* закрывается, и реактор отделяется от прибора. Для ускорения реакции гидрирования раствор с ацетиленом взбалтывается в течение нескольких часов и оставляется на 1—2 суток в покое; этого достаточно, чтобы практически весь ацетилен прогидрировался.

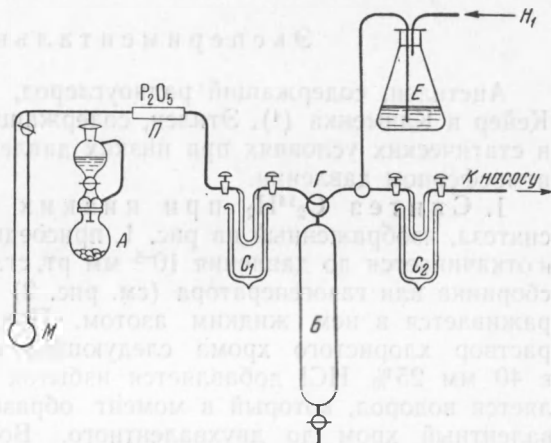


Рис. 2

Очистка этилена от оставшегося ацетилена проводится на обычной газоразделительной колонке. Выделенный ацетилен может быть использован при повторном синтезе. Надо иметь в виду, что разделение газовых смесей, содержащих ацетилен, представляет экспериментальную трудность, и поэтому рекомендуется пропустить предварительную разгонку искусственно составленной смеси, содержащей неактивный ацетилен. Очистку на газоразделительной колонке можно дополнить доочисткой от следов ацетилена на закиси никеля.

Для длительного хранения и транспортировки этилена, меченного

радиоуглеродом, можно рекомендовать перевод его в этилбромид. Получение этилена из этилбромида легко осуществляется действием металлического цинка.

В заключение выражаем благодарность чл.-корр. АН СССР С. З. Рогинскому за внимание и интерес к этой работе.

Институт физической химии
Академии наук СССР

Поступило
31 V 1952

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ W. H. Ross, J. B. Culbertson, J. P. Parson, J. Ind. Eng. Chem., **13**, 775 (1921); J. W. Copenhaver, M. H. Bigelow, Acetylene and Carbon Monoxide Chemistry, N. Y., 1949. ² W. Traube, W. Passarge, Ber., **49**, 1692 (1916). ³ W. Patterson, V. du Vigneaud, J. Biol. Chem., **123**, 327 (1938). ⁴ Н. П. Кейер, Б. В. Клименок, Т. В. Исагулянц, ДАН, **85**, № 5 (1952).