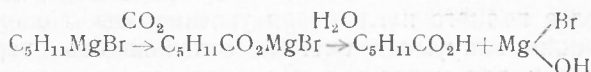


Г. В. ИСАГУЛЯНЦ, Е. А. АНДРЕЕВ и Н. А. КОСОЛАПОВА
ПОЛУЧЕНИЕ КАПРОНОВОЙ КИСЛОТЫ, МЕЧЕННОЙ
РАДИОУГЛЕРОДОМ C^{14} , В КАРБОКСИЛЕ *

(Представлено академиком А. Н. Фрумкинм 13 VI 1953)

Получение капроновой кислоты проводилось с помощью реакции Гриньяра:



Амилмагнийбромид получался обычным способом в трехгорлой колбе емкостью 350 мл с мешалкой, обратным холодильником и капельной воронкой. Магневая стружка с 10% избытком в отношении к *n*-амилбромиду помещалась на дно колбы, туда же добавлялось 10 мл абсолютированного эфира и кристаллик иода. 0,05 моля *n*-амилбромида, растворенного в 100 мл абсолютированного эфира при работающей мешалке, медленно вливалось из капельной воронки. По окончании вливания реакционная смесь нагревалась 30 мин. на водяной бане для завершения реакции.

Количество образовавшегося амилмагнийбромида определялось разложением 10 мл эфирного раствора отмеренным количеством титрованного раствора соляной кислоты с последующим оттитровыванием избытка кислоты раствором щелочи. Полученный амилмагнийбромид немедленно использовался в реакции с углекислотой.

Реакция с углекислотой (реакция карбонизации) проводилась в установке (см. рис. 1), состоящей из газогенератора, трехгорлой колбы с индукционной мешалкой и манометра. В сосуд *a* газогенератора (емкость 100 мл) помещалась навеска карбоната бария, содержащего радиоуглерод C^{14} . Обычно навеска составляла около 5 г. В сосуд *b* газогенератора вливалась концентрированная серная кислота в количестве 30 мг (5—6 мл на 1 г карбоната).

В трехгорлую колбу с мешалкой вводился амилмагнийбромид. Обычно брался 25—30% избыток по отношению к карбонату для более полного использования последнего. Перед началом реакции трехгорлая колба погружалась в сосуд Дьюара с жидким азотом. Раствор амилмагнийбромида замораживался и вся система откачивалась масляным насосом до давления 10^{-2} — 10^{-3} мм рт. ст. По окончании откачки сосуд

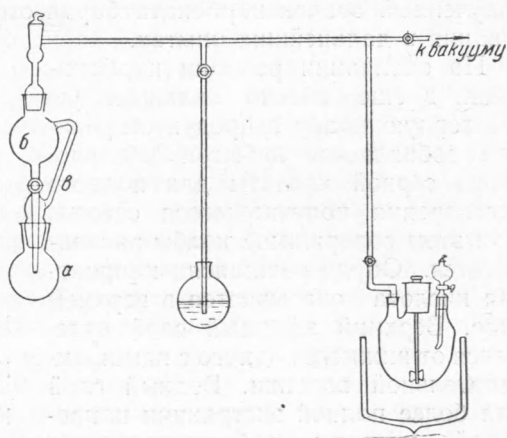


Рис. 1

* В работе принимала участие А. П. Голубева.

с жидким азотом заменялся на сосуд с эфиром и твердой углекислотой. Когда раствор амилмагнийбромида вновь переходил в жидкое состояние, включалась мешалка, и серная кислота из сосуда *б* по каплям переливалась в сосуд *а* газогенератора. Выделяющийся углекислый газ поглощался раствором амилмагнийбромида. Разложение карбоната следует

Таблица 1

№№ опытов	Вес BaCO ₃ в г	Вес капроновой к-ты в г	Выход в % от теории
1	5,35	2,74	84,5
2	5,00	2,61	86,5
3	5,00	2,15	74,0

вести таким образом, чтобы давление в системе не превышало 50—100 мм рт. ст. Углекислый газ поглощался раствором амилмагнийбромида в течение часа. Когда выделение углекислого газа прекращалось, трехгорлая колба вновь погружалась в жидкий азот и в ней все вымораживалось. Затем колба с помощью крана отделялась от остальной части системы, размораживалась и оставлялась на некоторое время в сосуде с твердой углекислотой и эфиром при работающей мешалке для более полного поглощения углекислоты. По окончании реакции карбонизации вакуумная система откачивалась через ловушку с раствором щелочи для использования непрореагировавшей углекислоты. Затем в установку впускался воздух и система повторно откачивалась через ловушку. К щелочному раствору карбоната натрия приливали равномолекулярный раствор хлористого бария и хлористого аммония и полученный осадок карбоната бария отфильтровывался с целью использования в дальнейших опытах.

По окончании реакции карбонизации в еще сильно охлажденную трехгорлую колбу с продуктом реакции добавляется избыток 20% раствора серной кислоты для полного растворения получившегося осадка. При этом содержимое колбы расплавляется. Образовавшаяся капроновая кислота оказывается в верхнем слое. Верхний эфирный слой отделялся от нижнего водного с помощью делительной воронки. Водный слой для более полной экстракции капроновой кислоты взбалтывался с небольшой порцией эфира, которая объединялась с эфирным слоем.

Для очистки капроновой кислоты от примесей, растворенных в эфире, эфирный раствор обрабатывался небольшим избытком 25% щелочи (по метилоранжу), при этом капроновая кислота в виде соли переходила в водный раствор, который отделялся от эфира. После отделения эфира капроновая кислота вновь выделялась из водного раствора соли с помощью 20% серной кислоты (по метилоранжу) и извлекалась экстракцией эфиром. Эфирный раствор сушился над хлористым кальцием. После отгонки эфира получалась капроновая кислота с весовым выходом 75—85% в расчете на исходный карбонат бария. В табл. 1 даны выходы кислоты по весу в расчете на исходный карбонат бария.

Баланс по радиоактивности для опыта № 3 дан в табл. 2.

Выход капроновой кислоты в опыте № 3 по радиоактивности в расчете на вошедший в реакцию карбонат составляет 91% от теории.

Таблица 2

Продукт	Относит. уд. радиоактивн. на 1 ммоль	Радиоактивн. в % к исход. активн. BaCO ₃
Карбонат бария (исходный) . . .	100	100
Капроновая кислота	97,5±2,5	71
Карбонат бария из углекислого газа, не вошедшего в реакцию (возврат)	102,5±2,5	22
Безвозвратные потери	—	7

Поступило
19 III 1953