

ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

Е. А. АНДРЕЕВ, Б. В. КЛИМЕНОК и М. М. САХАРОВ

ПОЛУЧЕНИЕ МЕТАНА, МЕЧЕННОГО ИЗОТОПОМ УГЛЕРОДА C¹⁴

(Представлено академиком А. Н. Фрумкиным 17 XII 1953)

Синтез метана, меченного радиоуглеродом C¹⁴, проводился согласно реакции



в присутствии рутения * в качестве катализатора в интервале температур от 240° до 310° (1).

Двуокись углерода, используемую в синтезе, получали разложением активного карбоната бария концентрированной серной кислотой. На объем двуокиси углерода брали 4—5-кратный объем водорода из баллона.

Ввиду необходимости соблюдения мер предосторожности при работе с радиоактивным углеродом C¹⁴ и желательности возможно более полного использования радиоизотопа синтез метана проводили в вакуумной установке. Схема вакуумной установки для синтеза метана, меченного радиоуглеродом C¹⁴, представлена на рис. 1.

Общий объем установки, равный 7 л, позволял получать в одном синтезе около 50 ммол. радиоактивного метана. В нижнюю часть газогенератора установки (рис. 1, а) помещали 10—11 г углекислого бария, приготовленного предварительным смещением в ступке радиоактивного карбоната бария с нерадиоактивным в нужном соотношении. В верхнюю часть газогенератора наливали 40—50 мл концентрированной серной кислоты (уд. вес. 1,84). Катализатор, приготовленный и активированный, как описано ниже, помещали в реактор из молибденового стекла (рис. 1, б), снабженный для обогрева небольшой электропечкой (на рисунке не показана). Для предупреждения отравления катализатора парами ртути в соединительные трубки реактора (рис. 1, и) вставляли «тампоны» из золотой проволоки. Ловушки вакуумной установки (рис. 1, в и г), охлаждаемые смесью твердой углекислоты и эфира, служили для вымораживания образующейся в реакции воды. По окончании реакции в ловушке (рис. 1, д) вымораживали метан.

Циркуляцию смеси газов через реактор осуществляли при помощи четырехклапанного электромагнитного насоса (2) (рис. 1, е). В нашей установке соленоид насоса высотой 180 мм и внутренним диаметром 24 мм имел 4000 витков медного эмалированного провода диаметром 0,87 мм, дроссель имел 400 витков того же провода; общая емкость конденсаторов составляла 17 мкф. В цепь электрической схемы циркуляционного насоса для регулирования частоты и амплитуды колебаний сердечника был включен реостат общим сопротивлением в 80 ом и предельной силой тока 1,8 а. Краны 1, 2, 3 (рис. 1) позволяли подвергать циркуляции либо весь объем газа установки, либо лишь ту меньшую часть его, которая находится в 6-литровой колбы (рис. 1, ж) в кольцевой системе трубок и насоса.

* По литературным данным (3) синтез метана, меченного радиоуглеродом C¹⁴, может быть осуществлен и на никелевом катализаторе с добавкой ThO₂.

шлифа реактора, перегрев которого мог повести к опасному натеканию воздуха в систему). Начало реакции и скорость ее протекания определяли посредством ртутного манометра (рис. 1, з).

В начале синтеза при температуре 240° катализатор был более активным, чем в заключительной стадии синтеза. По мере падения активности катализатора температуру обогрева реактора постепенно повышали до 310°. В отсутствие каталитических ядов в газах скорость реакции была постоянной почти до полного превращения. Удовлетворительной скоростью реакции синтеза метана считали скорость падения давления, равную 3—4 мм рт. ст./мин. В этом случае реакция синтеза 50 ммол. меченого метана заканчивалась в течение 2—3 час. В благоприятных случаях, при отсутствии каталитических ядов в газах и при хорошо активированном катализаторе, реакция протекала значительно быстрее.

При значительном и прогрессирующем, несмотря на повышение температуры, снижении скорости реакции, когда по расчету не весь углекислый газ был превращен в метан, мы повторно активировали катализатор. В этом случае для сведения к минимуму потерь активных двуокиси углерода и метана сперва вымораживали радиоактивные газы CO_2 и CH_4 в ловушке *d* жидким азотом при непрерывной циркуляции газов через реактор. Затем реактор поворотом крана 4 отключали от установки и через кран 5 производили откачку оставшегося в реакторе водорода, после чего охлажденный до комнатной температуры реактор заполняли воздухом и снимаали со шлифа. После присоединения к установке реактора (с повторно активированным катализатором) воздух откачивали через кран 5.

Окончание синтеза метана определяли по резкому падению скорости реакции до нуля и по совпадению наблюдаемого общего падения давления с рассчитанным теоретически. Полученный метан вымораживали жидким азотом в ловушке *d*, откуда его переводили через кран *b* в заранее подготовленный газометр. Последние следы метана удаляли из установки, соединяя ее через кран *b* с небольшой ловушкой, заполненной обезгаженным активированным углем, откачанной масляным насосом и погруженной в жидкий азот. Полученный метан до очистки его содержал 98,5—99,5% метана.

Очистка полученного метана производилась путем пропускания газа через ловушку с концентрированным раствором щелочи с последующей разгонкой на колонке низкотемпературной ректификации.

Весовой и радиометрический выход метана при таком способе получения составлял 85—87% от теории. Потери обусловлены в основном неполным разложением карбоната бария.

Поступило
18 IX 1953

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ M. Calvin, C. Heidelberger, and oth., *Isotopic Carbon*, N. Y., 1949, p. 171. ² И. Г. Кацнельсон, Б. П. Брунс, Д. Ю. Гамбург, *Зав. лаб.*, 12, в. 3, 379 (1946). ³ W. H. Beamer, *J. Am. Chem. Soc.*, 70, 3900 (1948).