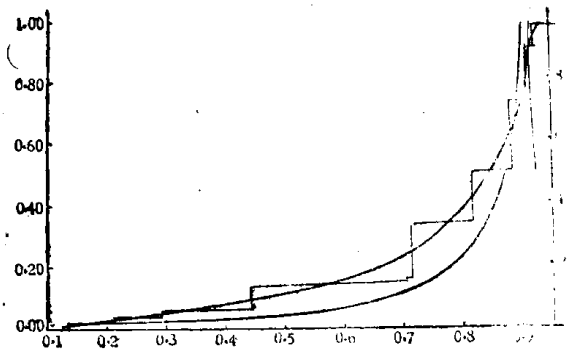

图 2 聚甲基丙烯酸甲酯(濃度：0.382 克/100 毫升)被超声裂解 4 小时的分子量分級曲綫

用淋洗分級法和 Schmid 等[10]所采用的沉淀分級法相比較，前者可以分出低分子量的級分，而且淋洗分級法更适合于少量样品的分級。

小結：我們对較濃的溶液进行裂解，其結果尚屬滿意。这为今后实际应用于制备分子量較單一的級分提供了可能性。

本工作系在导师錢人元教授指导下进行。本文所用淋洗分級設备系邓乳儒同志所設計，謹此志謝。

朱善农
(中国科学院化学研究所)
1959 年 1 月 19 日

[1] 吳人潔，高分子通訊，2, 143 (1958).
[2] H. H. G. Jellinik, 見 Degradation of vinyl polymers, 240 (1955).
[3] G. Wilke and K. Altenburg, Plaste und Kautschuk., 3, 219 (1956); 3, 257 (1956).
[4] G. Delzeune, Ind. Chim. Belge, 23, 217 (1958).
[5] 郑冠雄，仪器与实驗技术，1, 27 (1958).
[6] H. H. G. Jellinik and G. White, J. Polymer Sci., 6, 757 (1951); 7, 21 (1951); 7, 33 (1951).
[7] H. H. G. Jellinik and H. W. W. Brett, J. Polymer Sci., 13, 442 (1954).
[8] G. Schmid und E. Beuttenmüller, Z. Elektrochem., 49, 325 (1943); 50, 209 (1944); Kunststoff-Tech. und Kunststoff-Anwend., 13, 65 (1943).
[9] G. Schmid, Z. Physik, 41, 326 (1940); Z. physik. Chem., A 186, 113 (1940).
[10] G. Schmid, Z. kolloid., 148, 73 (1956).
[11] M. A. K. Mostaffa, J. Polymer Sci., 28, 499 (1958).
[12] B. Thomas and W. J. Alexander, J. Polymer Sci., 25, 285—304 (1957).
[13] N. H. Langton, Brit. App. Phys., 8, 289 (1957).
[14] 錢人元，張德和，高分子通訊，1, 47 (1957).
[15] 錢人元，秦汶，何宝仪，程鎔时，化学学报，24, 223 (1958).
[16] C. A. Baker and R. J. P. Williams, J Chem. Soc., 2352 (1956).

$\frac{dW}{d[\eta]}$

聚有机硅氧烷的丁醇裂解

二甲基二乙氧基硅烷水解然后縮聚，一般認为很完全，但在 H. J. Fletcher[1] 的工作中，看出即使用过量水水解二甲基二乙氧基硅烷，其水解产物中仍含有 0.1—0.5% 乙氧基，可見这类反应并不十分完全。M. П. Вронков[2] 曾以聚有机硅氧烷醇裂解以干燥剂去水取得單体。因此，想到將聚有机硅氧烷在接触剂作用下与过量醇进行反

$$-\left[-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}-O-\right]_n- + 2nR'OH \rightleftharpoons nR'O-\underset{\underset{R}{|}}{\overset{\overset{R}{|}}{Si}}-OR' + nH_2O$$

应，如能不断除去反应过程中所产生的水，反应就易向右方移动。我們选用聚二甲基硅氧烷，在过量丁醇中用氫氧化鈉作接触剂进行裂解。反应在装有分餾柱及滴定管的三口瓶中进行，反应所生的水和丁醇形成共沸物，經分餾柱不断分出。为了保持回流溫度在 118—122°C，不断从滴定管中添加丁醇，待反应进行至水出来极慢时为止。用干燥二氧化碳气中和氫氧化鈉，減压蒸餾出全部液体，然后再进行分餾，得二甲基二丁氧基硅烷，产量达92%。

聚有机硅氧烷的醇裂解有兩种可能遵循的途徑：(一)从兩端一一断裂，(二)无序断裂。如反应是按(一)的途徑，則反应中途停止时除二甲基二丁氧基硅烷外其余应是高聚物。曾將聚二甲基硅氧烷醇裂解到四分之一时(以理論水出来四分之一为准)，分餾产物(結果見表 1)，知道各种大小二丁氧基硅烷都有，这說明聚二甲基硅氧烷的醇裂解是按(二)的途徑。

將八甲基环四硅氧烷在同样条件下进行反应，得 80%以上的二甲基二丁氧基硅烷。如大家所知，八甲基环四硅氧烷在硷的接触下很易形成高聚物，但在硷与大量丁醇存在下，八甲基环四硅氧烷在开环时是否立刻和丁氧基联接形成八甲基二丁氧基硅烷，則是一問題。从八甲基环四硅氧烷醇裂解到四分之一时的实驗結果(見表 1)，可知 $n>4$ 的聚合物佔 61.9%，这說明八甲基环四硅氧烷即使在丁醇存在下仍能聚合。不过这里 $n>4$ 的高聚物也可能是由八甲基环四硅氧烷开环后形成的八甲基二丁氧基硅烷經过重排而来的。为了确定高聚物形成的过程，我們作了以下的实驗：

將純八甲基环四硅氧烷各 10 克在 40 毫升 0.19N 氫氧化鈉丁醇溶液中反应，分別进行醇裂解至二十分之一与四分之一时为止，中和氫氧化鈉，过濾，減压低溫蒸去丁醇，在 5 毫米汞柱下油浴加热至 105°C 以蒸去揮发物。將殘余物各称准 2.63 克配成 10 毫升

表1 聚二甲基硅氧烷及八甲基环四硅氧烷醇裂解到四分之一时的成分

产物餾分	沸点	11.5克聚二甲基硅氧烷			24克八甲基环四硅氧烷		
		重量(克)	相当于 $-[(CH_3)_2SiO]-$ 重量(克)	佔聚二甲基硅氧烷总量(%)	重量(克)	相当于 $-[(CH_3)_2SiO]-$ 重量(克)	佔八甲基环四硅氧烷总量(%)
$C_4H_9O-(CH_3)_2SiOC_4H_9$	187~189	2.7	0.98	8.5	7.0	2.5	10.4
$C_4H_9O-[(CH_3)_2SiO]_2-C_4H_9$	225~227	1.5	0.80	7.0	5.9	3.2	13.3
$C_4H_9O-[(CH_3)_2SiO]_3-C_4H_9$	84—86/~2mm	3.1	2.0	17.4	0.88	0.56	2.3
$C_4H_9O-[(CH_3)_2SiO]_4-C_4H_9$	104—106/~2mm	3.1	2.2	19.1	4.2	2.9	12.1
$C_4H_9O-[(CH_3)_2SiO]_{>5}-C_4H_9$▲	>124/~2mm	7.3	—	48.0	17.2	—	61.9

▲ 包括残渣，%数系由相减法得来。

甲苯溶液，分别测其相对粘度。得醇裂解二十分之一的为1.49，醇裂解四分之一的为1.31，前者粘度反而大于后者。可見八甲基环四硅氧烷形成高聚物的速度大于醇裂解的速度，这証明八甲基环四硅氧烷醇裂解过程大部分是先形成高聚物，再进行无序裂解。

我們曾將一种工業产品——扩散泵油[Silicon Fluid 702, W. Ldwards & Co. (London) Ltd.用上法进行醇裂解，知其含有二甲基和甲基、苯基硅烷的成分。此法亦可能用于其它聚有机硅氧烷产品的分析。

王淮云 林一
（中国科学院化学研究所）
1958年3月10日

[1] H. J. Fletcher, M. J. Hunter, J. Am. Chem. Soc., 71, 2918 (1949).
[2] М. П. Вронков, Изв. АН СССР, № 7, 882 (1957).

健那綠作为亞錫的和高汞的特效試剂

本文作者之一[1]曾利用几种有机試剂在銅-鉑組中直接檢定过Pb、Cu、Cd及Bi。因此就想另用几种有机試剂在該組中直接檢定Sn、Hg、As及Sb。我們的实驗是从Sn的研究开始的。利用有机試剂来檢定Sn(II)或Hg(II)的反应很多，作者也曾試驗过些，例如Cacotheline, Dimethylglyoxime-Fe(III)等試剂与Sn(II)的反应，但由于有各种干扰，总不能在簡便的分析条件下用作直接的檢定。沈乃葵等[2]曾用試鎳剂2β为Hg(II)的特效試剂，但用一个有机化合物同时为Sn(II)和Hg(II)的特效試剂者却不曾見过。

最近作者采用健那綠[Janus Green or Diazine Green S (K)]作試剂[3]时，才得到比較好的結果。它不但对于Sn(II)有特效性，能使稍含鹽酸之試剂水溶液的透明深藍色变为艳丽紫紅色。同时，对于Hg(II)也具有特效性，能使生成深藍色沉淀，并使溶液的藍色变淺。而所有的一般阳离子(包括I—V組全部阳离子)和許多阴离子，甚至于連Li、Rb、Cs、Be、La、Zr、Th、In等在內共約60余种离子，都无干扰。該試剂对于Sn(II)尤为特效而灵敏。

由于在通常情况下，Sn(II)和Hg(II)基本上不能共存，故可利用該試剂在一次試驗中同时檢定Sn(II)和Hg(II)。

本試驗的原始試液中如有某些强还原性或强氧化性的干扰离子时，則必須預先考虑除去(一般用王水处理固体样品后所得的試液，再用純鉄粉还原后即可进行Sn(II)的檢定，反应中必須存在过量的試剂的HCl酸性溶液)。分析程序簡單而可靠。

丁緒賢·陈关荣
（浙江大学化学系）
1959年1月13日

[1] 丁緒賢，化学世界，13，201—4 (1958)。
[2] 沈乃葵等，中国化学会1957年論文报告会論文摘要，115頁。
[3] E. 'Eegriwe, Z. anal. Chem., 74, 225—231 (1928).

μ介子为質子所輻射俘获

β衰变的实驗指出，在普适的費米型V-A弱相互作用理論中，重正化效应不能忽略。它的大小可以用矢量偶合常数G_A对于矢量偶合常数G_V的比例来表示，$G_A^2/G_V^2=1.55$[1]。显然，进一步考察重正化效应对于其他弱相互作用現象的影响，檢驗它們是否普遍存在，將具有原則上的意义。