組表示所試驗的天然橡胶已屬非晶态；而呈現塑流的三組則表示尚有結晶殘余。至于30°-B-II这一流动曲綫不呈現粘流而呈現塑流，这乃因蠕变实驗温度太低，在高分子鏈間的副价鍵相当强烈之故[7]。

再从C套的实驗結果（圖2）显示，天然橡胶的流动方式亦受低分子結晶的影响。其时，75°-C-III为粘流而50°-C-III則为塑流，而这两个蠕变实驗的温度适在硬脂酸熔点（69—70°）之上及之下。因此，这种从粘流轉变为塑流的因素，当可归之于硬脂酸的結晶。

这說明了低分子物質的結晶对于天然橡胶流动方式的效应，是与橡胶本身的結晶殘余的效应一致的。但現需注意到硬脂酸尚具有增塑效应，而这是橡胶的結晶殘余所缺乏的。例如呈現塑流的50°-B-I其粘度η_a皆較呈現粘流的50°-B-II的η_a为高，而呈現塑流的50°-C-III（含有硬脂酸者）其η_a皆較呈現粘流的50°-C-I的η_a为低。

（3）根据上述，可知天然橡胶的結晶殘余或低分子物質的結晶是使粘流轉变为塑流的主因。

在实驗方法上，复可看到蠕变实驗方法是一种探測高分子固体中微量結晶的有效方法。而这种微量結晶，在采用X-衍射或热学方法是难于探測到的[8]。

錢保功　于宝善　吳运新*

（中国科学院应用化学研究所）

1957年9月17日

*东北人民大学化学系，1956年度畢業論文的一部分

[1] R. Houwink, "Elasticity, Plasticity and Structure of Matter", 2nd Ed., Cambridge (1954), 第一章。

[2] 錢保功、余賦生，化学学报，**21**，366 (1955)。

[3] 李泰圭 (Taikyue Ree), H. Eyring, J. Applied Phys., **26**, 793 (1955)。

[4] A. V. Tobolsky, J. Applied Phys., **27**, 673 (1956)。

[5] H. A. Stuart, "Die Physik der Hochpolymern", Bd. 3, Springer, Berlin (1955), p. 531.

[6] 李仍元、錢保功，尚未發表的数据。

[7] L. R. G. Treloar, Trans. Faraday Soc., **36**, 538 (1940)。

[8] J. Alfrey, Jr., "Mechanical Behavior of High Polymers, "Interscience, New York (1948), p.353。

二甲基二羥基矽烷的縮合动力学

有机矽氧烷的化学中最基本的研究問題之一，是二甲基二羥基矽烷的縮合动力学。截至目前为止文献上还沒有記載过。这种工作面临着三个問題：（一）溶剂的选擇。縮合反应是以酸为触媒，反应产生水，水在一般有机溶剂中会大大降低触媒的效用。为避免水的影响，Grubb[1]在做三甲基羥基矽烷的縮合动力学时，用甲醇做溶剂，可是甲醇和羥基矽烷起了醇化作用，所以無法直接求得縮合动力学的数据。（二）分析方法。做三甲基羥基矽烷的动力学，可以由产生的水量来測定，可是二甲基二羥基矽烷的縮合是連續反应，如下式所示：

$$(CH_3)_2Si(OH)_2 \rightarrow HOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OH$$
$$\rightarrow HO[Si(CH_3)_2O]_4H$$
$$\rightarrow [Si(CH_3)_2O]_n + HO[Si(CH_3)_2O]_nH$$

这一系列的产物如何分析是个問題。（三）二甲基二羥基矽烷是很不稳定的。

在研究二甲基二羥基矽烷的縮合动力学中，用水做溶剂是很理想的，这不但与实际应用的情况相符，而且酸的触媒能力不致受产生的水的影响。对于产物的分析，我們用有机溶剂抽提方法。具有四个以上矽原子的二羥基化合物难溶于水而溶于石油醚，可以利用石油醚抽提；对称四甲基二羥基二矽氧烷难溶于石油醚而溶于苯-乙醚(1:1)的混合溶剂中。从水溶液中以等量的苯-乙醚(1:1)的混合溶剂連續抽提四次，可以提抽出对称四甲基二羥基矽氧烷97.1%，而二甲基二羥基矽烷只被抽提5.7%。所以利用这两种溶剂可以把这些产物分离。

实驗步驟：称一定量(約0.5克)的二甲基二羥基矽烷(設为M克分子)，溶解于10毫升HOAc(0.01N)水溶液中，待反应至一規定时間时，即加入1毫升NH_4OH(0.1N)中和之，用8毫升石油醚抽提一次，所得抽提物屬环状产物(D_3, D_4…)及分子量較大的开鏈聚合物(設其总重量为P克，并以$[Si(CH_3)_2O]_n$代表其分子式)；剩下的水層中含有$HOSi(CH_3)_2$-O-$Si(CH_3)_2OH$（設其重量为A克）及$HOSi(CH_3)_2OH$（設其重量为B克），每次用5.5毫升苯及5.5毫升乙醚的混合溶剂抽提，連續抽提四次，所得抽提物的重量設为T克。用下列的联立方程式，則可將該两化合物的重量A及B計算出来：

$$0.971A + 0.057B = T$$

$$M - \frac{P}{74.1} = \frac{2A}{166.3} + \frac{B}{92.1}$$

$$\left(\begin{array}{l} Si(CH_3)_2O \text{ 分子量} = 74.1 \\ HOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OH \text{ 分子量} = 166.3 \\ HOSi(CH_3)_2OH \text{ 分子量} = 92.1 \end{array} \right)$$

圖1表示在18°C时进行实驗的結果。

本来在一个連續反应中，二甲基二羥基矽烷的濃度应随时間迅速减低，而对称四甲基二羥基二矽氧烷的濃度先增加，然后降低。縮合反应經某一时間阶段后，二甲基二羥基矽烷的濃度应一直在对称四甲基二

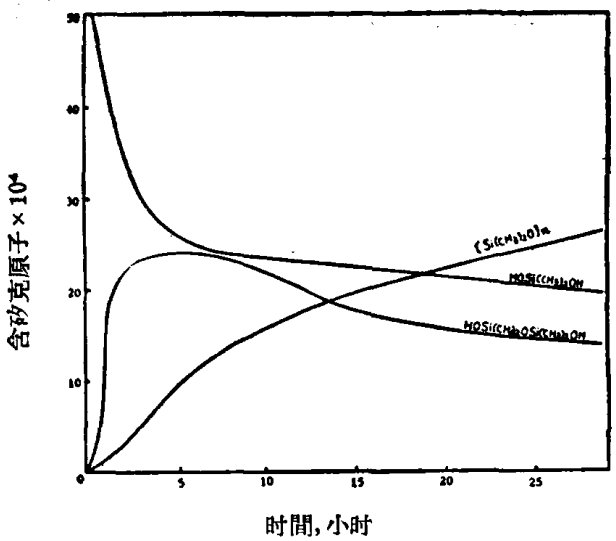

圖 1　二甲基二羥基矽烷的縮合反应速度

羥基二矽氧烷之下。但这試驗結果說明二甲基二羥基矽烷的濃度不但沒有迅速下降，而且一直維持在对称四甲基二羥基二矽氧烷之上。这显示着二甲基二羥基矽烷与对称四甲基二羥基二矽氧烷之間有个平衡状态。这平衡常数(18°C)是

$$\frac{[HOSi(CH_3)_2OSi(CH_3)_2OH]}{[HOSi(CH_3)_2OH]^2}=1.95$$

二甲基二羥基矽烷公認为是十分不稳定的[2]，很容易变成对称四甲基二羥基二矽氧烷和高聚物。所以这平衡的存在是很出人意料之外的。

为了明确这个問題，我們另从对称四甲基二羥基二矽氧烷出發，用同样的实驗方法进行动力学研究(温度改为 30°C)，結果(見圖 2)証明了对称四甲基二羥

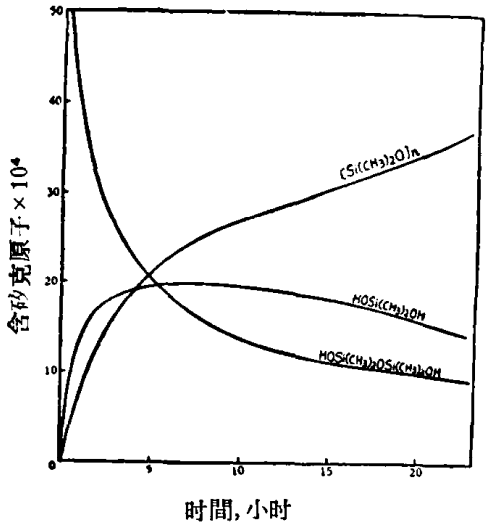

圖 2　对称四甲基二羥基二矽氧烷的水解及縮合反应

基二矽氧烷确能在酸性介質中，一面进行縮合反应，一面水解为二甲基二羥基矽烷，两物間的平衡常数(30°C)为 2.11。

林尚安　　林　一
(中山大学化学系)　(中国科学院化学研究所)
1957 年 9 月 18 日

[1] Grubb, J. Am. Chem. Soc., **76**, 3408(1954).
[2] Hyde, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2166(1953); Kantor, J. Am. Chem. Soc., **75**, 2712(1953).

5-脲基-8-羥基喹啉的合成及其对一些金屬离子的选擇性和灵敏度

5-氨基-8-羥基喹啉二盐酸盐(I)与氰酸鉀 (II)在水溶液中作用后，得到一种新的化合物——5-脲基-8-羥基喹啉盐酸盐(III)，熔点 246—247°(分解)(自含有少量盐酸之甲醇—水或乙醇—水中重結晶)，为金黃色菱形結晶。

分析：$C_{10}H_{10}N_3O_2Cl$

計算值%：Cl, 14.80

实驗值%：Cl, 15.09

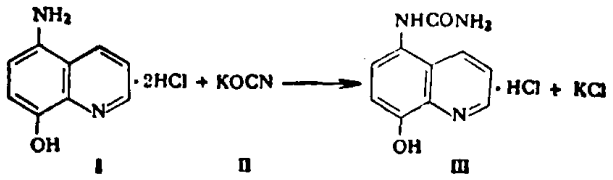

表 1　　pH=5.30

金屬离子	沉淀顏色	pL值	相当于毫克/升
Cu^{+2}	黃綠色[a]；黃色[b]	4.69—4.80	0.635—0.508
Zn^{+2}	黃色	3.10—3.40	26.2—13.1
Cd^{+2}	黃色	1.40—2.44	2250—2020
Hg^{+2}	橙黃[a]；黃色[b]	3.80—3.93	16.1—12.0
Mn^{+2}	深黃色	3.10—3.40	22.0—11.0
Co^{+2}	黃色	3.10—3.40	23.6—11.8
Ni^{+2}	黃色	3.10—3.40	23.5—11.7
$WO_4^=$	黃色	1.40—2.44	4960—4460
Pb^{+2}	黃色	2.69—2.80	207—166
Ce^{+3}	黃色	3.74—3.92	8.41—4.81
Mg^{+2}	沒有沉淀		
Ca^{+2}	沒有沉淀		
Sr^{+2}	沒有沉淀		
Ba^{+2}	沒有沉淀		
Fe^{+3}	在緩冲溶液中不加試剂(III)溶液时有氢氧化物沉淀出来		
Al^{+3}			
Cr^{+3}	沒有沉淀		
$MoO_4^=$	沒有沉淀		
La^{+3}	沒有沉淀		
Th^{+4}	在緩冲溶液中不加試剂(I-I)亦有沉淀		
$SeO_3^=$	沒有沉淀		

a 是金屬离子濃度大时的顏色
b 是金屬离子濃度小时的顏色