

中国科学院
应用化学研究所集刊

第七集

科学出版社

中国科学院应用化学研究所集刊

第七集

編輯者 中国科学院
应用化学研究所集刊編审委员会

出版者 科学出版社
北京朝阳門大街 117 号
北京市书刊出版业营业許可証出字第 061 号

印刷者 中国科学院印刷厂

总經售 新华书店

1963 年 6 月第一版 书号: 2752 字数: 103,000
1963 年 6 月第一次印刷 开本: 787 × 1092 1/16
(京) 0001—2,300 印张: 5

統一书号: 13031·1779

定 价: 0.75 元

本社书号: 2752 · 13-3

54.7
144
7:1

中国科学院应用化学研究所集刊

第七集

目 录

丁 吡 橡 胶

- 2-甲基-5-乙基吡啶的合成 李斌才、吴开国、胡毓瓚 (1)
- 折射法测定 2-甲基-5-乙炔基吡啶的纯度
..... 李斌才、刘亚东、高秀峯、龔仲元 (7)
- 2-甲基-5-乙基吡啶与 2-甲基-5-乙炔基吡啶在减压下的气-液平衡曲线(简报)..... 楊文襄、吴开国 (10)
- 分步冻结法精制 2-甲基-5-乙炔基吡啶
..... 李斌才、刘亚东、江家奇、高秀峯、龔仲元 (12)
- 2-甲基-5-乙炔基吡啶的阻聚剂(简报)..... 李斌才、高秀峯、龔仲元 (17)
- 丁二烯与 2-甲基-5-乙炔基吡啶的乳液共聚合..... 孙家珍、高淑珍、高国經 (19)
- 2-氯丁二烯-1,3 与 2-甲基-5-乙炔基吡啶的乳液共聚合..... 武金璧、高国經 (26)
- 天然橡胶和 2-甲基-5-乙炔基吡啶的接枝聚合物(简报).....
..... 李斌才、高秀峯、刘亚东 (34)
- 紫外分光光度法测定丁吡橡胶中 2-甲基-5-乙炔基吡啶的含量(简报)
..... 唐瑞兰 (36)
- 丁吡橡胶的若干基本工艺性能..... 陈忠汉 (38)
- 丁吡橡胶季铵盐化后的耐油性..... 李斌才、李玉良、吴开国 (46)

纤 维 素

- 小麦秆与蔗渣用常压预水解碱法或氯碱法制备粘液絲浆 I. 小麦秆与蔗渣的常压水解..... 孙成芳、唐学明、赵 斌、常凤眉、张自成 (54)
- 小麦秆与蔗渣用常压预水解碱法或氯碱法制备粘液絲浆 II. 常压预水解碱法制备粘液絲浆..... 孙成芳、唐学明、赵 斌、常凤眉、张自成 (59)
- 小麦秆与蔗渣用常压预水解碱法或氯碱法制备粘液絲浆 III. 常压预水解氯碱法制备粘液絲浆..... 孙成芳、唐学明、赵 斌、常凤眉、张自成 (62)
- 关于草浆粘液过滤性問題 I. 用粘液阻塞系数判断一些草浆粘液的过滤性..... 唐学明、赵 斌、常凤眉、孙成芳、张自成 (65)
- 关于草浆粘液过滤性問題 II. 草浆粘液中的小颗粒杂质的性质及其来源的探讨..... 唐学明、赵 斌、常凤眉、孙成芳、张自成 (69)
- 关于草浆粘液过滤性問題 III. 草浆的改进与粘液过滤性的改善.....
..... 唐学明、赵 斌、常凤眉、孙成芳、张自成 (72)

COLLECTED PAPERS OF THE INSTITUTE OF APPLIED
CHEMISTRY, ACADEMIA SINICA

No. VII

CONTENTS

Butadiene—2-Methyl-5-vinylpyridine Rubber

Synthesis of 2-Methyl-5-ethylpyridine.....	
..... Lee Bin-Tsoi, Wu Kai-Kuo & Hu Yue-Tsan (1)	
Determination of the Purity of 2-Methyl-5-vinylpyridine by Refractometry	
..... Lee Bin-Tsoi, Liu Ya-Dung, Kao Shiu-Feng & Gung Chung-Yuan (7)	
Vapor-liquid Equilibrium Curves of a Mixture of 2-Methyl-5-ethylpyridine and 2-Methyl-5-vinylpyridine under Reduced Pressure (Note)	
..... Yang Wen-Shang & Wu Kai-Kuo (10)	
Purification of 2-Methyl-5-vinylpyridine by Fractional Freezing ... Lee Bin-Tsoi, Liu Ya-Dung, Chiang Chia-Chi, Kao Shiu-Feng & Gung Chung-Yuan (12)	
Polymerization Inhibitors for 2-Methyl-5-vinylpyridine (Note)	
..... Lee Bin-Tsoi, Kao Shiu-Feng & Gung Chung-Yuan (17)	
Emulsion Copolymerization of Butadiene and 2-Methyl-5-vinylpyridine	
..... Sun Chia-Tsung, Kao Soo-Tsung & Kao Ko-Ching (19)	
Emulsion Copolymerization of Chloroprene and 2-Methyl-5-vinylpyridine	
..... Wu Chin-Pi & Kao Ko-Ching (26)	
Graft Polymer of Natural Rubber with 2-Methyl-5-vinylpyridine (Note)	
..... Lee Bin-Tsoi, Kao Shiu-Feng & Liu Ya-Dung (34)	
The Spectrophotometric Determination of 2-Methyl-5-vinylpyridine Content in Butadiene—2-Methyl-5-vinylpyridine Copolymers (Note)..... Tan Ruey-Lan (36)	
Some Basic Processing Properties of Butadiene—2-Methyl-5-vinylpyridine Rubbers Cheng Chung-Han (38)	
Oil Resistance of Quaternized Butadiene—2-Methyl-5-vinylpyridine Rubbers.....	
..... Lee Bin-Tsoi, Lee Yu-Liang & Wu Kai-Kuo (46)	

Cellulose

Preparation of Viscose Pulps from Wheat Straw and Bagasse by Prehydrolysis under Atmospheric Pressure and Sulphate or Chlorine-alkaline Pulping I. Hydrolysis of Wheat Straw and Bagasse	Sun Cheng-Fong, Tang Hsüch-Ming, Chao Bin, Chang Feng-Mei & Chang Tzu-Cheng (54)
Preparation of Viscose Pulps from Wheat Straw and Bagasse by Prehydrolysis under Atmospheric Pressure and Sulphate or Chlorine-alkaline Pulping II. The Sulphate Pulping.....	Sun Cheng-Fong, Tang Hsüch-Ming, Chao Bin, Chang Feng-Mei & Chang Tzu-Cheng (59)
Preparation of Viscose Pulps from Wheat Straw and Bagasse by Prehydrolysis under Atmospheric Pressure and Sulphate or Chlorine-alkaline Pulping III. The Chlorine-alkaline Pulping	Sun Cheng-Fong, Tang Hsüch-Ming, Chao Bin, Chang Feng-Mei & Chang Tzu-Cheng (62)

- Studies on the Filterability of Viscose from Straw Pulps I. Evaluation of Filterability of Viscose by Determination of Clogging Constant...Tang Hsüch-Ming, Chao Bin, Chang Feng-Mei, Sun Cheng-Fong & Chang Tzu-Cheng (65)
- Studies on the Filterability of Viscose from Straw Pulps II. Characteristics of Impurities in Viscose..... Tang Hsüch-Ming, Chao Bin, Chang Feng-Mei, Sun Cheng-Fong & Chang Tzu-Cheng (69)
- Studies on the Filterability of Viscose from Straw Pulps III. Pulp Screening and Improvement in Filterability of Viscose..... Tang Hsüch-Ming, Chao Bin, Chang Feng-Mei, Sun Cheng-Fong & Chang Tzu-Cheng (72)

The following papers on butadiene—2-methyl-5-vinylpyridine rubbers have been published elsewhere:

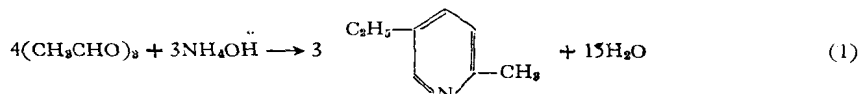
1. "Relationship between Intrinsic Viscosities and the Molecular Weights of Copolymer of Butadiene and 2-Methyl-5-vinylpyridine", Cheng Yung-Shih, Tai Yu-Kuen & Yuan Mei-Na, *Gaofenzi Tongxun* **4**, 85 (1960).
2. "Reactivity Ratios in the Emulsion Copolymerization of Butadiene and 2-Methyl-5-vinylpyridine", Lee Bin-Tsoi, & Wu Kai-Kuo, Collected Papers of the High-Polymer Symposium, Academia Sinica (1961), p. 151, The Science Press, 1963.
3. "Mechanism of Quaterization of Butadiene—2-Methyl-5-vinylpyridine Rubbers", Lee Bin-Tsoi, Lee Yu-Liang & Wu Kai-Kuo, *ibid*, p. 157.
4. "Thermal-elasticity of Butadiene—2-Methyl-5-vinylpyridine Rubbers", Yang Wen-Shang and Lee Bin-Tsoi, *ibid*, p. 452.

丁吡橡膠

2-甲基-5-乙基吡啶的合成

李斌才 吳開國 胡毓璜

1938 年 Graf 等^[1]由三聚乙醛和氨水合成 2-甲基-5-乙基吡啶(简称 MEP), 以乙酸铵为催化剂, 收率不到 40%.



后来 Frank 等^[2]发现增加氨用量可以提高收率。当氨用量为理論的 10 倍时, 收率可达 70%, 但反应物体积太大, 每次反应的收获量反而减少。因此, 认为适当的氨用量为理論的 3—4 倍, 收率在 50—57%。1950 年之后, Mahan 在专利上^[3-5]报导以氟化物为催化剂, 采用高浓度氨水(45%), 氨用量为理論的 10 倍以上, 而催化剂的用量又很多, 在 8% 以上, 收率才达到 70—80%; 当氨用量为理論的 4 倍, 以 2.7% 二氟氢铵(NH_4HF_2)为催化剂时, 收率为 64.9%^[3]。新井厚明等^[7]以二氯化钴为催化剂, 氨用量为理論的 3 倍以上, 收率 60%。各著者^[2-7]所用的反应条件都是 200—260°, 1—3 小时, 没有详细报导反应的压力。当氨用量太多时, 反应时的压力就会很高。本工作限于高压釜的规格, 固定氨用量为理論的 3.7 倍, 使反应压力不超过 80 大气压, 专门研究如何改进催化剂配方来提高收率。

試驗方法

反应器是一个容量为 5 升、能耐 100 大气压、附有电热及摇动装置的高压釜。

制备三聚乙醛的原料乙醛系由吉林化学工业公司供给, 纯度 99.5%。乙醛当加入少量浓硫酸后很快便聚合为三聚乙醛, 其中硫酸含量在 0.3—0.7%, 用碱溶液及水洗滌后, 用氯化钙干燥, 得到密度(20°)在 0.99 以上的三聚乙醛($D_4^{20} = 0.9943$, C. D. Hodgman 編, 化学与物理手册, 第 30 版, 1947)。后来証明硫酸铵的存在对这一反应毫无不良的影响, 于是不再将三聚乙醛中的硫酸洗除。每瓶三聚乙醛滴定其中的硫酸含量后可以算出加进氨水后转变为硫酸铵之量。氨水浓度为 28—29%; 各种催化剂和其他试剂都是一般化学純药品。

每次反应用三聚乙醛 1038 克(7.85 克分子), 29% 氨水 1335 克(含氨 387 克, 22.75 克分子)。将反应物和催化剂加进高压釜中加热并摇动, 控制加热速度, 使温度在 60—90 分钟內升到 200—210°。此时暂停加热, 但仍要不断摇动; 由于反应本身放热, 温度很快便升到 230—260°。保持在該温度范围內 1 小时。停止摇动, 立即从电炉中取出高压釜, 用风扇吹冷。

将反应产物用分液漏斗分为吡啶层和水层。由于 MEP 略溶于水中,用氯仿(或苯)将水层抽提三次,弃去水层,得到的氯仿(或苯)溶液并入吡啶层中,放水浴上蒸馏以回收氯仿(或苯),然后进行减压蒸馏,得到淡黄色的粗产物。最后用高约 1.5 米的分馏柱进行减压分馏,取折射率在 $n_D^{20} 1.4971 \pm 0.0002$ 的馏分作为 MEP 以计算收率。

在后来的工作中,因为得到一架 Griffin 和 George 公司出品的自动记录气相色谱仪,乃将减压分馏的速度加快,将所取的馏分范围放宽到 $n_D^{20} 1.4968-1.4982$,用气-液色谱分析法测定其中 MEP 的含量以计算收率。

气-液色谱分析所用的色谱柱以硅藻土为固定相,邻苯二甲酸二壬酯为安定液,氮气为载体,流速 1.5 升/小时,温度 229° 。将液体样品注入色谱仪后乃得到色谱图。事先用已知成分的混合物,一方面确定色谱图上各峰所代表的化合物,同时由各峰下的相对面积计算相应的化合物在混合物中所占的重量%的校正因子。所用的已知混合物都是在大量 MEP 中掺以少量的其他吡啶类物质(反应的副产物)以及三聚乙醛和苯;这样的混合物其成分接近于反应后经粗分馏的产物的成分。兹将求出的校正因子列于表 1。由表 1 可见,

表 1 由色谱图各峰下的相对面积计算混合物各成分的重量%的校正因子

试 验	混合物成分 校正因子	MEP	2-乙烯基吡啶	吡 啶	三 聚 乙 醛	苯
C-1		0.9666	1.182	1.117	—	—
C-2		0.9781	1.097	1.086	—	—
E-1		0.9661	1.302	1.000	1.020	1.004
E-2		0.9754	1.115	1.011	1.024	0.992
F-1		0.9679	1.084	1.023	1.134	1.059
F-2		0.9614	1.132	1.031	1.134	1.064
平 均		0.9692				

表 2 反应产物全分析的结果*

馏 分		A ₁	A ₂	B	共 计, 克	占产物的%
馏 分 重 量, 克		47.6	414.5	161.0		
反 应 产 物, 克	MEP	20.6	382.2	102.0	504.8	72.46
	吡 啶	0.3	—	—	0.3	0.04
	2-甲基吡啶	6.9	18.9	8.6	34.4	4.94
	3-甲基吡啶	1.2	—	1.4	2.6	0.37
	2,5-二甲基吡啶	1.6	—	—	1.6	0.85
	未知物	—	6.0	—	6.0	0.23
	分馏残渣(树脂)	—	—	—	147.0	21.71
共 计, 克					696.7	100.00
其 他, 克	未反应的三聚乙醛	2.6	—	25.8	28.4	
	水	14.5	7.4	3.0	24.9	
	苯	—	—	19.9	19.9	

* 反应时三聚乙醛用量为 1038 克, 催化剂配方见表 3 试验 6。

在含有大量 MEP 的混合物中,混合物的成分略有改变,例如无论是否含有三聚乙醛和苯,对 MEP 的校正因子并无影响。而反应后经粗分馏的产物的成分和表 1 所列者很相近,只是多了二、三种其他吡啶类物质(见表 2)。因此我们认为,可以采用表 1 中对 MEP 的校正因子的平均值 0.9692 ± 0.0052 去计算经粗分馏的产物中 MEP 的含量:

$$\text{MEP (克)} = 0.9692 \times \text{峰下相对面积} \times W$$

W 是经粗分馏后折射率在 n_D^{20} 1.4968—1.4982 的馏分的重量(克)。由 MEP 的重量和三聚乙醛的用量按反应式(1)计算收率。

此外,又采用气-液色谱分析法对产物进行过一次全分析(表 2)。

结 果

(一) 以乙酸铵为催化剂时硫酸铵的影响

按照 Frank 等^[2]的方法,用 2.4% 乙酸铵为催化剂,进行了几十次反应,发现收率不稳定,不能控制在 50—57% 内(图 1 a)。这可能是由于这一反应对温度敏感,而所用的高压釜无法准确地控制温度之故。但添加 1% 硫酸铵后,再进行几十次反应,则收率比较稳定,基本上消除了低于 50% 的收率(图 1 b)。

按文献记载^[5,9],制造 MEP 所用的三聚乙醛事先要用碱洗除残留于其中的硫酸。本工作既发现硫酸铵对此反应并无不良影响,反而能使收率稳定,则存在于三聚乙醛中约 0.5% 的硫酸就不必用碱洗除,在工业上可以省去一个工序。在图 1 的 46 次反应中,有 28 次是用纯三聚乙醛加进硫酸铵,其余 18 次是用未洗除硫酸的三聚乙醛,按滴定结果再补加一些硫酸铵使硫酸铵含量一致。两种情况所得到的结果并无差别。

将乙酸铵用量增加到 9.6%, 收率未见提高,为 $54.5 \pm 3.6\%$ (3 次)。单独用 2.4% 硫酸铵而不用乙酸铵则收率较低,为 $46.0 \pm 5.1\%$ (3 次)。

(二) 以二氟氢铵为主的催化剂配方

首先按照 Mahan 在专利上所报导^[3],用 2.7% 二氟氢铵为催化剂,收率并不高(表 3 试验 1)。二氟氢铵和乙酸铵与硫酸铵合并使用则收率略为提高(试验 2),且二氟氢铵用量可降至 1% (试验 3)。但收率都没有达到 60%。考虑到专利上的记载未必确实可靠,乃进行试用助催化剂的反应。采用了某种助催化剂后,收率大为提高(试验 5)。后来乃继续试用三种性质类似、并且都是便宜易得的助催化剂,经过十几次试验,平均收率都在 67% 左右(试验 7—10)。但只用助催化剂而不用二氟氢铵时则收率降低(试验 11)。又采用二氟氢铵为催化剂就不必用乙酸铵(试验 4, 10)。除表 3 试验 1 外,所有催化剂配方中都含有硫酸铵,因为没有将存于三聚乙醛中的少量硫酸洗除[见(一)]。

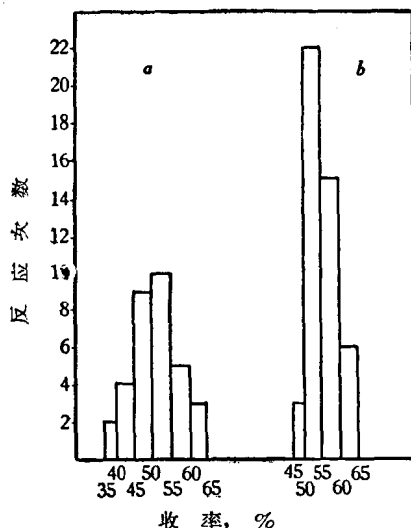


图 1 硫酸铵对收率的影响

a——2.4% NH_4OAc , 反应 33 次;

b——2.4% NH_4OAc + 1% $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 反应 46 次。

表3 以 NH_4HF_2 为主的催化剂配方合成 MEP 的收率

試驗	催 化 剂 配 方	用 量, %*	試 驗 次 数	平 均 收 率, %
1	NH_4HF_2	2.7	4	54.2 ± 2.1
2	NH_4HF_2 NH_4OAc $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	2.4 2.4 0.4	4	58.2 ± 1.1
3	NH_4HF_2 NH_4OAc $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	1.0 2.4 0.4	4	58.4 ± 3.1
4	NH_4HF_2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	0.8 0.4	5	56.5 ± 3.7
5	NH_4HF_2 NH_4OAc $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 助催化剂 A	1.0 2.4 1.0 0.5	4	63.4 ± 3.5
6	同試驗 5	同試驗 5	1	68.5
7	NH_4HF_2 NH_4OAc $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 助催化剂 A-1	1.0 2.4 1.0 1.5	4	68.2 ± 3.6
8	NH_4HF_2 NH_4OAc $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 助催化剂 B	1.0 2.4 1.0 1.5	4	67.1 ± 2.3
9	NH_4HF_2 NH_4OAc $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 助催化剂 C	1.0 2.4 1.0 1.5	3	67.5 ± 0.4
10	NH_4HF_2 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 助催化剂 C	1.0 1.0 1.5	4	66.5 ± 3.2
11	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 助催化剂 C	1.0 1.5	4	58.7 ± 1.0

* 以三聚乙醛为計算基础。

表3中試驗1—5用分餾法, 取 $n_D^{20} 1.4971 \pm 0.0002$ 的餾分作为 MEP 去計算收率。試驗6—11則由色譜分析的結果去計算收率。用前一方法計算收率会偏低, 因为 n_D^{20} 在 1.4971 ± 0.0002 以外的餾分亦可能含有少量 MEP。

(三) 反应产物的全分析

Frank^[2] 用乙酸鉍为催化剂合成 MEP 时, 主要的副产物是 2-甲基吡啶。Graf 等^[1] 曾分离出 6 种副产物。但不同的催化剂配方可能得到不同的副产物。我們因发现二氟氫鉍-乙酸鉍-硫酸鉍-助催化剂 A 这一催化剂配方能提高收率(表3 試驗 5, 6), 乃对采用这

一催化剂配方所得到的反应产物进行全分析。分析前产物的处理如图 2 所示。

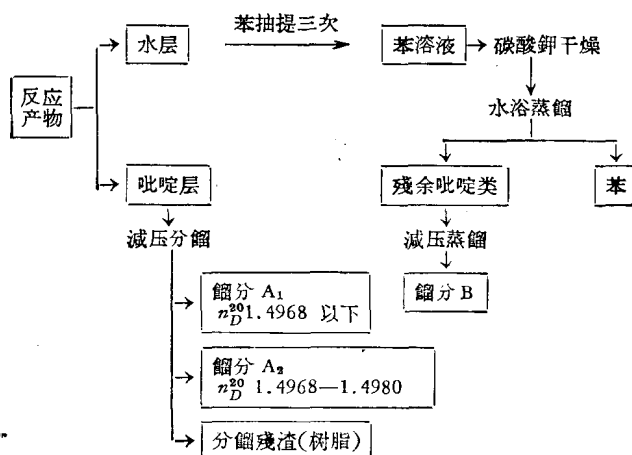


图 2 反应产物进行气-液色谱分析前的处理

称取馏分 A₁, A₂ 及 B 的重量后即进行气-液色谱分析。首先用已知化合物确定色谱图上各峰所代表的化合物。由于出现未知物和有两种吡啶类未测定校正因子, 乃以峰下的相对面积作为混合物中各成分的重量%去计算每一馏分中各成分的重量。兹将分析结果列于表 2。表 2 的结果虽然未经校正, 但成分与表 1 相近, 估计不会有很大的偏差。采用表 1 的校正因子校正 MEP 的重量后算出收率为 68.5% (表 3 试验 6)。由表 2 可见, 副产物中以树脂为最多; 在纯的副产物中以 2-甲基吡啶为最多, 这和文献^[1,2]所报导的一致。但吡啶、3-甲基吡啶和 2, 5-二甲基吡啶三种副产物文献上未见有报导。在前人的工作中, 都只采用分馏法去分离副产物, 而这三种副产物的数量都很少, 可能因此而没有分离出来。

摘 要

1. 在氨用量为理论的 3.7 倍、反应温度为 230—260°、压力不超过 80 大气压的条件下, 由三聚乙醛和氨水合成 MEP, 以二氟氢铵和一种助催化剂合并为催化剂时, 收率可达 67% (表 3), 且二氟氢铵的用量可降低到 1%; 不用助催化剂则二氟氢铵的用量虽然在 2.4% 以上, 收率仍较低。如果将氨用量增加, 收率可能会更高, 但反应压力太大, 且反应物体积太大, 未必合算。

2. 硫酸铵的存在对这一反应毫无不良的影响, 且能使收率较为稳定。因此, 存于原料三聚乙醛中的少量硫酸就不必事先洗除, 在工业上可以省去一个工序。

3. 用色谱分析法对反应产物进行了全分析, 结果见表 2。

致谢: 张玉民、闻久绵、王世才三位同志参加了试验工作。作者表示感谢。

(工作完成日期: 1960 年 3 月)

参 考 文 献

- [1] R. Graf, et al., *J. prakt. Chem.*, **150**, 153 (1938); *C. A.*, **32**, 4582 (1938).
- [2] R. L. Frank, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1368 (1946); R. L. Frank, F. J. Pilgrim and E. F.

- Riener in R. Adams, "*Organic Syntheses*", Vol. 30, p. 41 (1950).
- [3] J. E. Mahan, *U.S.P.*, 2, 615, 022 (1952); *C.A.*, **48**, 8270 (1954).
- [4] J. E. Mahan, *U.S.P.*, 2, 703, 804 (1955); *C.A.*, **50**, 5771 (1956).
- [5] J. E. Mahan, *U.S.P.*, 2, 766, 248 (1956); *C.A.*, **51**, 5843 (1957).
- [6] J. E. Mahan, *U.S.P.*, 2, 775, 596 (1956); *C.A.*, **51**, 6704 (1957).
- [7] 新井厚明等, 工业化学杂志(日本), **57**, 495 (1954).
- [8] J. M. Folz, et al., *Petroleum Proc.*, 1802 (1952).

折射法測定 2-甲基-5-乙炔基吡啶的純度

李斌才 刘亚东 高秀峯 龔仲元

2-甲基-5-乙炔基吡啶(简称 MVP)系由 2-甲基-5-乙基吡啶(简称 MEP)脱氢制备,脱氢产物中大部分是 MVP 和未反应的 MEP,其他副产物不多。在脱氢产物的减压分馏过程中,除最初的馏分含有副产物如 2-甲基吡啶等外,絕大部分的馏分都是 MVP-MEP 二元混合物。又在采用分步冻结法精制 MVP^[1]的过程中,冻结产物也都是 MVP-MEP 二元混合物。因此,用折射法測定 MVP 的純度是最方便快捷的方法。

实 驗

(一) MVP 的折射率

MEP 早已在工业上生产,提純比較容易,它的折射率早已确定, n_D^{20} 为 1.4971^[2]。MVP 則是比較新的化合物, Frank 等^[3]用减压分馏法精制后測定折射率的結果是 $n_D^{20} = 1.5454$ 。但我們采用分步冻结法^[1]提純 MVP 时,将 n_D^{20} 为 1.5454 的产物再进行冻结,則晶体熔化后的折射率还繼續提高,而母液的折射率則降低。当冻结产物的折射率提高到 $n_D^{20} = 1.5459$ 后,再行冻结并且未等到全部結晶便抽滤,則得到的晶体熔化液和母液的折射率相等,都是 $n_D^{20} = 1.5459$ 。如此再重复冻结两次还是得到同样的結果。因此, MVP 的折射率应当是 $n_D^{20} = 1.5459$ 。

(二) MVP-MEP 二元混合物的折射率

用新鮮蒸出 $n_D^{20} = 1.4971$ 的 MEP 和新鮮由分步冻结法制得 $n_D^{20} = 1.5459$ 的 MVP,用小称量瓶在分析天平上配制各种不同 MVP 含量的二元混合物。为了避免样品在放置过程中发生变化,由两个工作人員进行試驗,每配妥一个混合物后立即用 Abbe 型折光計測定折射率(20°)。每次試驗只配制 6—10 个混合物,在 2—3 小时内測定完毕。一共进行过三次試驗,每次都是用新鮮的 MEP 和 MVP。

結 果

用分析天平配制的各种 MVP-MEP 二元混合物的成分和相应的折射率列于表 1 双綫之左。

首先假定混合物的 MVP 重量%与折射率成直綫关系,以 MVP 重量%为纵坐标,折射率为横坐标,連結(1.4971,0)和(1.5459,100)两点得到一直綫。表 1 中各試驗数据基本上都落在此直綫上或无規地分布于直綫的上下两方(图 1)。此直綫的方程式是:

$$W = 2049.2 n_D^{20} - 3067.8 \quad (1)$$

W 表示二元混合物中的 MVP 重量%。将表 1 中各測定的折射率用方程式(1)計算 MVP 的重量%列于表 1 双綫之右。計算值和用分析天平配制的成分极接近,且正与負偏差无規地分布(表 1)。因此,可認定 MVP-MEP 二元混合物的 MVP 重量%与折射率成直

表1 MVP-MEP 二元混合物的折射率

MVP, 重量 % (配制)	折 射 率 n_D^{20}	MVP, 重量 % [按式(1)计算值]	差, %
94.2	1.5429	93.9	+0.3
92.7	1.5425	93.0	-0.3
89.2	1.5406	89.0	+0.2
84.1	1.5380	83.8	+0.3
80.1	1.5358	79.3	+0.8
74.1	1.5331	73.8	+0.3
69.8	1.5312	69.9	-0.1
64.3	1.5282	63.7	+0.6
61.0	1.5272	61.7	-0.7
54.8	1.5238	54.7	+0.1
48.8	1.5210	49.0	-0.2
45.1	1.5190	44.9	+0.2
40.2	1.5165	39.8	+0.4
35.5	1.5145	35.7	-0.2
30.7	1.5121	30.7	0
24.9	1.5092	24.8	+0.1
20.7	1.5071	20.5	+0.2
15.3	1.5048	15.8	-0.5
10.6	1.5023	10.7	-0.1
7.0	1.5008	7.6	-0.6

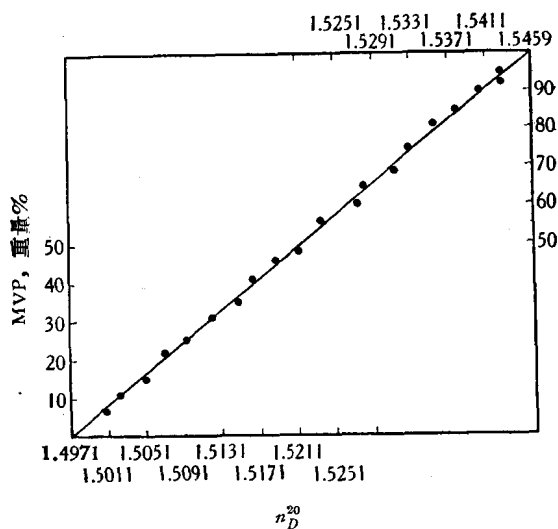


图1 MVP-MEP 二元混合物的折射率

线关系,如方程式(1)所示。

关系既成立,则分析方法极简便,取样品少许在 20° 下测定折射率,由图1直接读取样品的 MVP 重量%。此方法曾有效地用来控制 MEP 脱氢产物的减压分馏过程和用分步冻结法精制 MVP 的过程。

Frank 等^[3]所报导的 $n_D^{20} = 1.5454$ 的 MVP 由图1读出[或由方程式(1)算出],纯度为

99.0%.

摘 要

MVP 的折射率是 $n_D^{20} = 1.5459$; Frank 等^[3]所报导 $n_D^{20} = 1.5454$ 者純度只有 99.0%. MVP-MEP 二元混合物的 MVP 重量%与折射率成直綫关系. 如方程式(1)所示.

(工作完成日期: 1959 年 6 月)

参 考 文 献

- [1] 李斌才、刘亚东、江家奇、高秀峯、龔仲元, 本集 12 頁.
- [2] R. L. Frank, et al., *J. Am. Chem. Soc.*, **68**, 1368 (1946); R. Adams, "Organic Syntheses", Vol. 30, p. 41 (1950); Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, Vol. 11, p. 287 (1953).
- [3] R. L. Frank, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 879 (1948).

2-甲基-5-乙基吡啶与2-甲基-5-乙烯基 吡啶在减压下的气-液平衡曲线

(简 报)

楊文襄 吳開國

2-甲基-5-乙基吡啶(简称 MEP)的沸点是 $178.3^{\circ}/760$ 毫米汞柱, $65-66^{\circ}/17$ 毫米汞柱; 2-甲基-5-乙烯基吡啶(简称 MVP)的沸点是 $179^{\circ}/760$ 毫米汞柱, $75^{\circ}/15$ 毫米汞柱^[1]。可见唯有在减压下沸点才有较大的差别。Frank 等^[2]曾采用减压分馏法将 MVP 和 MEP 分离。但文献上未见记载有关 MEP-MVP 二元混合物的气-液平衡曲线。

实 验 方 法

所用的 MEP 的折射率为 $n_D^{20} = 1.4971$, 与文献^[1,3]相符; MVP 的 n_D^{20} 为 1.5459, 与李斌才等^[3]所确定的 MVP 的折射率相符。

参考赵清越^[4]测定乙苯-苯乙烯混合物气-液平衡曲线所用的仪器装置, 但加以改装

如图 1 所示。

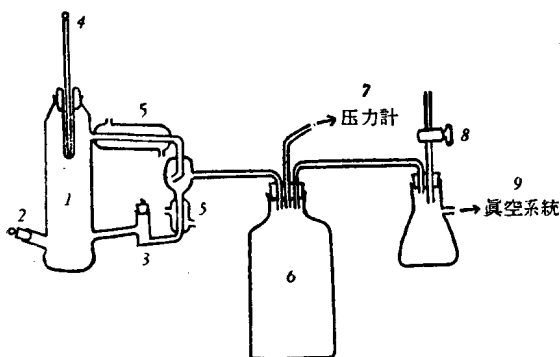


图 1 测定 MEP-MVP 混合物气-液平衡曲线所用的
仪器装置

在图 1 中, 瓶 1 的底部是体积约 40 毫升的半圆球, 内放含有少量三硝基苯作为阻聚剂的已知成分的 MEP-MVP 混合物, 上部包以石棉绳保温。抽真空并调节附有毛细管的活塞 8, 使系统达到给定的压力。瓶 6 是 10 升的细口瓶, 用以使系统的压力容易稳定。将瓶 1 加热, 使混合物的蒸气在冷凝器 5 中冷凝后流入接受器 3。在接受器 3 中, 经常保留有 0.5—1 毫升的冷凝物, 多余的冷凝物则流回到瓶 1 中。控制回流速度在每分钟 15—20 滴。经过长时间加热使温度计 4 的读数恒定一小时半以上, 即认为系统已达到平衡。停止加热, 冷后用折射率法^[3]分别测定接受器 3 和瓶 1 中的混合物的成分; 前者代表气相成分, 后者代表液相成分。

在给定的压力下, 用不同起始成分的 MEP-MVP 混合物得到一系列在平衡状态下气相与液相的成分, 由这些数据构成气-液平衡曲线。

结 果 和 讨 论

MEP-MVP 二元混合物在 18 毫米汞柱和 29 毫米汞柱下的气-液平衡曲线示于图 2。这一气-液平衡系统没有共沸成分, 气相和液相的成分有一定的差别, 故在原则上可以将

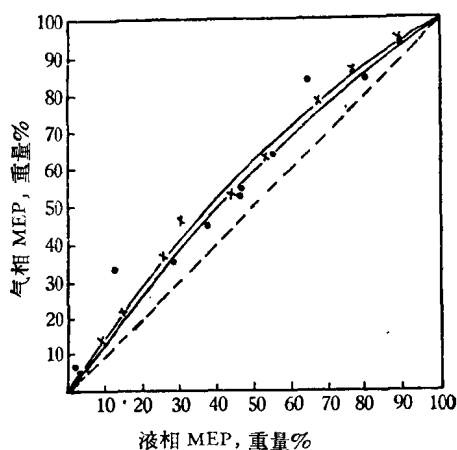


圖2 MEP-MVP 混合物的氣-液平衡曲綫
●——18毫米汞柱；×——29毫米汞柱。

MEP 和 MVP 用減壓分餾法分離。

在 29 毫米汞柱下的分離效能略高於在 18 毫米汞柱下的分離效能；因此不必在很低的壓力下進行減壓分餾。但當壓力達到 75 毫米汞柱時，則由於沸點升高，MVP 容易聚合。

摘 要

測定了 MEP-MVP 二元混合物在 18 毫米汞柱和 29 毫米汞柱下的氣-液平衡曲綫(圖 2)。這一氣-液系統沒有共沸成分，氣相和液相的成分有一定的差別，故在原則上可以將 MEP 和 MVP 用減壓分餾法分離。

(工作完成日期：1959 年 6 月)

參 考 文 獻

- [1] Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chemical Technology*, **11**, 287—291(1953).
- [2] R. L. Frank, et al., *Ind. Eng. Chem.*, **40**, 879 (1948).
- [3] 李斌才、劉亞東、高秀峯、龔仲元，本集 7 頁。
- [4] 趙清越，東北科學研究匯報，**3** [4]，193 (1953)。

分步冻结法精制 2-甲基-5-乙基吡啶

李斌才 刘亚东 江家奇 高秀峯 龔仲元

2-甲基-5-乙基吡啶 (MEP) 脱氢后产物中 2-甲基-5-乙基吡啶 (MVP) 的含量不超过 30%^[1], 其余绝大部分是未反应的 MEP, 还有少量轻吡啶类副产物^[2]. Frank 等^[3] 在实验室内采用减压分馏法将 MVP 的纯度提高到折射率为 $n_D^{20} = 1.5454$, 但每次只能少量地进行分馏, 否则容易发生聚合. 按前所报导的折射率, 纯度应当是 99.0%^[4]. 后来专利上曾报导用戊烷重结晶^[1]以及加液体氮冻结等^[5]方法. 但记载不详, 且这些方法在使用上不大方便.

楊文襄、吳開國^[6]测定了 MEP-MVP 二元混合物在减压下的气-液平衡曲线, 并指出在原则上可以用减压分馏法将 MVP 和 MEP 分离. 但根据我们的经验, 在实验室内采用减压分馏法去分离 MVP 相当困难, 主要是不能大量地进行分馏, 未能满足量的要求, 且在分馏过程中容易发生聚合. 我们根据 MEP 和 MVP 的冰点相差很大的事实, 建立了分步冻结法精制 MVP. 将 MEP 脱氢产物先经初步减压分馏得到 MVP 浓度约在 40% 的 MEP-MVP 二元混合物, 再用分步冻结法将 MVP 的纯度提高, 发现此方法的分离效率很高, 能够较大量地获得高纯度的 MVP, 满足了在实验室内进行扩大聚合试验的需要, 且保证了在精制过程中不会发生聚合.

本文首先报导 MEP-MVP 二元混合物的液-固平衡图作为分步冻结法的依据, 然后介绍在实验室内用这一方法精制 MVP 的仪器装置及操作方法.

MEP-MVP 二元混合物的液-固平衡图的测定

(一) MEP-MVP 混合物的冰点

采用一般冷却曲线法^[7]测定 MEP-MVP 混合物的冰点比较顺利, 典型的测定数据示于图 1. 测出各不同成分的混合物的冰点列于表 1. 但达到冰点后如果继续冷却则混合

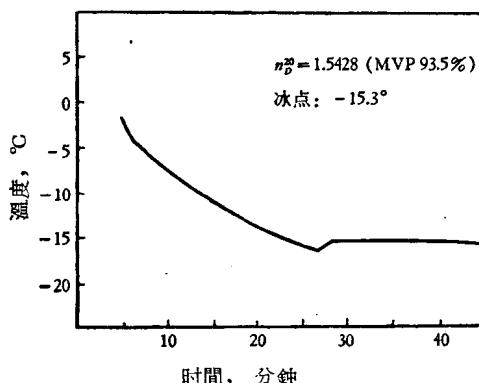


图 1 冷却曲线法测定 MEP-MVP 混合物的冰点