

高 分 子 合 成

第 六 卷

〔美〕J. E. 马尔瓦尼 编

洪啸吟 冯汉保 译

科 学 出 版 社

1 9 8 3

内 容 简 介

《高分子合成》是一套连续出版的实验工具书。本卷收集了十九种聚合物的制备方法和鉴定方法,每个方法都是经过严格实验、核对后才收入本书的。每一方法的实验步骤、注意事项以及单体的纯化和仪器的安装等都有详细说明。本书是高分子科学研究和生产技术人员都适用的一本工具书,也可作为大专院校师生高分子实验的参考书。

J. E. Mulvaney, Editor

MACROMOLECULAR SYNTHESSES Vol. 6

John Wiley, 1977

高 分 子 合 成

第 六 卷

[美] J. E. 马尔瓦尼 编

洪啸吟 冯汉保 译

责任编辑 尚久方·郑飞勇

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1983 年 7 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1983 年 7 月第一次印刷 印张: 3 1/2

印数: 0001—5,350 字数: 77,000

统一书号: 13031·2305

本社书号: 3151·13—4

定价: 0.60 元

译 序

《高分子合成》是仿照《有机合成》的格式编写的,每个方法都是经过复核后才收入,方法中的实验手续、仪器、药品、注意事项和鉴定等都有较详细的叙述。书中介绍的仪器和药品很多是采用公司的牌号或商品名称,其规格、标准与我国国内的不尽相同。翻译时除了对那些对国内读者意义不大的普通产品的销售厂商等已作适当删节外,一般只得照译。但在实验时,应因地制宜地按国内情况选择合适的代用品,不必按原书要求照搬。

书中的化合物名称,翻译时尽量采用通用的名称。在无适当的中文名称时,一般照原文直译。原书中若干明显错误,翻译时已作更正。为了便于实验,翻译时力求准确,但由于译者水平所限,因此缺点和错误在所难免,请读者指正。

全书的翻译受到译者所在单位领导和群众的支持,并承冯新德教授和胡亚东同志的指导、校阅和审查,特此表示衷心的感谢。

原 序

十三年前,也就是在 1963 年出版的《高分子合成》第一卷的序言中,本丛书的创办人和出色的主编 C. G. 奥弗贝格对于编辑《高分子合成》的目的,已作过透彻的叙述。简言之,它是按著名的《有机合成》的格式编辑的,以提供聚合物的制备方法和鉴定方法为目的。收入丛书的方法都是在独立的实验室里经过复核的。收集的范围则包括新的和老的合成方法,也包括许多已经工业化了的产品的制备方法。之所以要将后者也收集入书,是因为难以在专利文献中查到它们的详细和必要的资料。

虽然原来的打算将提供的方法写得详细些,这样高年级大学生或一年级研究生就可以进行重复,但很快就发现,经过最近几十年来的发展,高分子合成化学的特性使得上述目标并不总能达到,特别是在要求使用复杂真空装置的离子型或螯合型聚合方法的情况下,更是如此。从上面提到的和类似的情况中,可以充分认识到,在很多实例中,许多聚合物制备技术要求事先具备的经验和知识都已超过了一般一年级研究生的水平。

对于编者来说,前五卷《高分子合成》看来已经极好地达到了原定的目的。所收集的方法是可重复的,做到这一点不仅要归功于作者在提供原稿时非常精心,而且往往在更大程度上要靠复核者花费非常多的时间。在收入一个典型的制备方法之前,提出者、复核者和编委会秘书之间有时需要长时间的联系,当整个方法落实时,作者本人也常常对自己的方法有

了更多的了解。

我们相信，第六卷将继承前五卷的好传统。最后，谨对所有作者和复核者致以谢意，因为他们对高分子界作出了贡献。

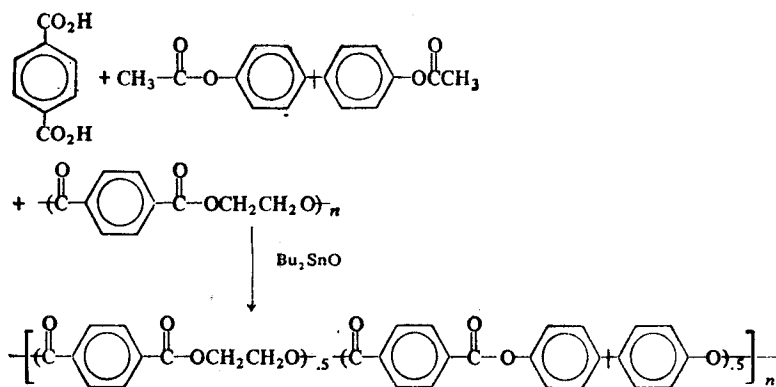
J. E. 马尔瓦尼

1976年6月

目 录

聚(对苯二甲酸乙二醇:双酚 A 酯 50:50).....	1
高产率的、最少精制或不精制的过量混合酸酐法合成	
多肽	6
四氟乙烯与乙烯基醚共聚物	13
阳离子聚合制聚茛	15
聚乙烯硫醇	18
由丙烯酸制聚(乙烯胺盐酸盐)	27
全同立构聚苯乙烯	35
聚(六苯基五苯撑氧)	40
低温快速聚合制三氯乙醛聚合物	44
尼龙-5 (聚戊酰胺)	52
二氰基双酚-聚碳酸酯	57
由 1,5-环辛二烯制大环聚丁二烯	62
乙烯的溶液聚合	69
单分散聚苯乙烯胶乳的制备	76
聚酰亚胺硫醚	81
聚[N-(1,1-二甲基-3-二甲胺基丙基)丙烯酰胺]	85
聚[1,4-双(氧二甲基硅)苯撑二甲基硅烷]	89
聚[双(对-甲苯基氰基乙酸)对苯二甲醇- α , α' -双酯]	94
含羧端基的遥爪聚丁二烯	98
索引	101

聚(对苯二甲酸乙二醇酯: 双酚 A 酯 50:50)



提出者: F. L. Hamb 和 E. E. Rieck^[1]

复核者: S. W. Shalaby^[2]

实 验 步 骤

A. 预聚物制备

在一个带支管的 50 毫升长颈烧瓶(注 1)中,加 5.76 克(0.03 摩尔)聚(对苯二甲酸乙二醇酯)(注 2)、4.98 克(0.03 摩尔)对苯二甲酸(注 3)、9.37 克(0.03 摩尔)双酚 A 二乙酸酯(注 4)和 0.005 克二丁基氧化锡(注 5)。烧瓶上装一个带温度计的 Claisen-Vigreux 头,通过它,再装一根不锈钢搅拌器,搅拌器上装有球接头。在经支管通氮的同时,将一个 280℃ 的盐浴(注 6)升高至混合物液面之上(见图 1)。

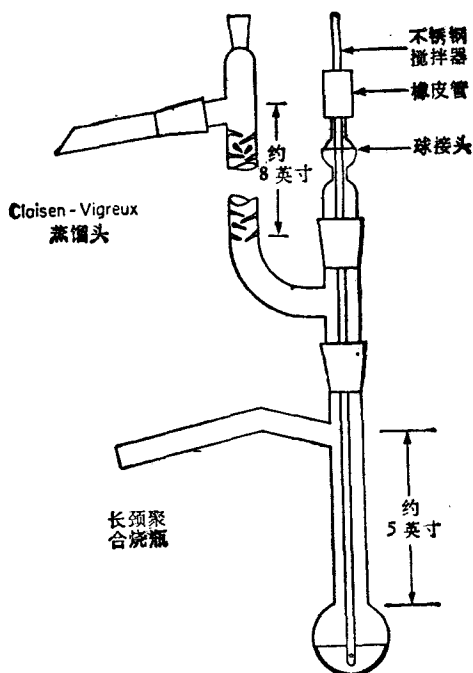


图 1

在 15 分钟内,物料变成流体。聚(对苯二甲酸乙二醇酯)和双酚 A 二乙酸酯的熔体是互溶的,但对苯二甲酸在熔体中保持悬浮状态。在氮气下,将非均相的熔体搅拌 3 小时,于是变成均相。在此期间,混合物的粘度明显地降低。

通过支管,将透明的琥珀色熔体抽真空至 0.5 毫米。1 小时后熔体变得非常粘稠,而后解除真空,冷到室温后,打破烧瓶,分离出预聚物,得 13.13 克 (79.5%, 注 7)。

B. 结晶

在一个台式的 Wiley 磨中磨碎玻璃状预聚物,使其能通

过 2 毫米筛。取 10.00 克置于 100 毫升丙酮中，放置过夜后，滤出固体，置 130℃ 的真空烘箱中干燥。得到经结晶的固体 9.57 克(注 8)。

C. 固相分子量的增长

将结晶固体(2 克)置于一试管中，连一根软应接管，然后抽真空至 0.1 托。将试管置于 190℃ 的盐浴中，用 10℃/小时的速度将温度升至 230℃，并保持 24 小时。得到的产品是淡黄色的固体(2 克，100%)。

鉴 定

预聚物、经溶剂结晶的预聚物和由固相法增长得到的高分子量聚合物都溶于卤代烃，如氯仿和二氯甲烷，但不溶于甲苯、乙酸乙酯和甲醇。丙酮和丁酮-2 可使无定形预聚物结晶，在室温长期浸泡，就可得到不溶的结晶聚合物和乙二醇含量较高的溶于丙酮的无定形聚合物(见下表和其后的说明)。

合成中各阶段的共聚物的一般性质列表如下：

聚合物性质

合成阶段	η_{inh}	T_g	T_m	双酚含量 (%)
预聚物	0.35	128		52.6
结晶的预聚物	0.35	132	182 213 250	53.0
溶于丙酮的预聚物	0.10	62		35.1
高分子量聚合物	0.74	145	285	51.9

对数比浓粘度是用 1:1 (重量比) 的苯酚和氯苯为溶剂，在 25℃ 测定的，溶液的浓度是 100 毫升溶液中含聚合物 0.25

克。用杜邦 900 型热分析仪在氮气氛下进行差热分析得到热转变温度,加热速度是 $10^{\circ}/\text{分}$ 。双酚在乙二醇加双酚总量中的百分含量是用核磁共振谱法测定的(注 9)。

附 注

1. 聚合烧瓶是一个颈长 14 厘米的 50 毫升烧瓶,烧瓶颈端是一个 29/42 磨口接头,支管在距接头 2 厘米处。支管(内径为 12 毫米)既可在反应前期用来通氮气,又可在抽真空时作为蒸馏出口。

2. 聚(对苯二甲酸乙二醇酯)能按 Soreson 和 Cambell^[3]介绍的方法制备。我们使用了一些特性粘数为 0.30—0.70 分升/克(用重量比为 1:1 的苯酚和氯苯为溶剂)的样品,效果很好。

3. Eastman Organic Chemicals 公司产品。

4. 双酚 A 二乙酸酯能按 Levine 和 Temin^[4]的方法制备:将双酚 A (Eastman Organic Chemicals) 的乙酸酐溶液加乙酸钠回流。得到的产品用甲苯重结晶。并在 60°C 严格干燥[熔点 $81-83^{\circ}\text{C}$,文献值^[4]为 $80-82^{\circ}\text{C}$]。

5. 二丁基氧化锡从 M & T Chemicals 公司购得。

6. 盐浴用硝酸钾和硝酸钠的混合物,其比例为 10:8.5^[5]。

7. 由于预聚物粘在玻璃器壁上,故有些损失。将烧瓶浸入干冰-溶剂浴中骤然冷却,能够减少这种损失。(小心!)

8. 因在丙酮中有一定的溶解度,所以这里有损失。如果需要,可将滤液浓缩使溶解的部分分离出来,并将得到的聚合物残渣在 75°C 的真空烘箱中干燥。

9. 除双酚 A 和乙二醇的相对比例外,其分子中序列分布情况,即无规度,也可以由核磁共振谱测定。在参考资料 [6] 中有详细介绍。

其他制备方法

本文介绍的方法是以已发表的文献^[6]为根据的，它是一个合成共聚酯的一般方法。乙二醇和双酚的共聚酯也可以用二元酰氯由溶液法制备^[7]，还可以用二苯酯以熔融法制备^[8]。

参 考 资 料

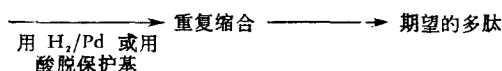
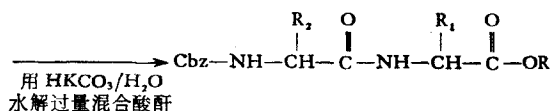
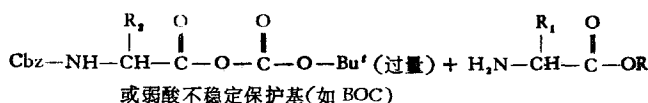
1. Eastman Kodak Co., 1669 Lake Avenue, Rochester, New York 14650.
2. Allied Chemical Corp., Morristown, New Jersey 07960; S. W. Shalaby, current address: Ethicon, Inc., Somerville, New Jersey 08876.
3. W. R. Sorenson and T. W. Campbell, *Preparative Methods of Polymer Chemistry*, Interscience, London, p. 113.
4. M. Levine and S. Temin, *J. Polym. Sci.*, **28**, 179 (1958).
5. *Handbook of Chemistry and Physics*, 38th edition, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, 3043 (1956).
6. F. Lynn Hamb, *J. Polym. Sci.*, **10**, 3217 (1972).
7. R. J. Thompson and K. B. Goldbaum, *Plast.*, **23**, 122 (1958).
8. H. Schnell, *Angew. Chem.*, **68**, 633 (1956).

高产率的、最少精制或不精制的 过量混合酸酐法合成多肽*

提出者: M. A. Tilak, D. S. Wedel 和 E. A. Wible^[1]

复核者: R. G. Hiskey 和 A. N. Goud^[2]

通 式



这是一个合成多肽的一般方法,可以得到确定的序列或均聚物^[3-5],现用四肽 Cbz—Lys (BOC)—Tyr (OBu')—Leu—Asp(OBu')—OMe 为例进行介绍。

* 本文缩写符号介绍如下:

Cbz: 苄氧羰基;

DCHA: 二环己基铵盐;

IBCF: 氯代甲酸异丁酯;

NMM: N-甲基吗啉;

Lys: 赖氨酸;

Leu: 亮氨酸;

Xanthenyl: 咕吨基;

BOC: 叔丁氧羰基;

Thr: 苏氨酸;

Tyr: 酪氨酸;

Asp: 天门冬氨酸;

Glu: 谷氨酸;

Arg: 精氨酸。

——译者注

附 注

1. 须严格检验原料的纯度。化学药品加入量必须准确,否则将产生副产物。例如氯甲酸异丁酯过量,将生成 N-异丁基氧羰基多肽,它在 N 上的封头是不可逆的,因此将作为杂质混入最终的产品。当多肽是油状物,且必须用乙酸乙酯将其提取时,用含一些氯化钠的水彻底洗涤乙酸乙酯相是非常重要的,因为乙酸乙酯易保留某些带保护基的氨基酸衍生物的钠盐或钾盐,(例如, $Z\text{---}Thr\text{---}O^-K^+$).



2. 在形成甘氨酸—甘氨酸键时,混合酸酐的活化作用^[6-9]可导致不希望发生的甘氨酸的氨基双酰化。但是除和甘氨酸本身外,甘氨酸的氨基或羧基与其他氨基酸进行反应都是成功的。天门冬氨酸(具一个未加保护的侧链氨基)的混合酸酐活化作用将生成琥珀酰亚胺衍生物而不形成肽键。因此在要生成甘氨酸—甘氨酸键或结合天门冬氨酸残余时,采用其他活化方法为好。

3. 具有侧链官能团 ($-OH$, $-NH_2$) 的氨基酸,如果没有保护,就不应使用,因为可能发生副反应。

4. 在含大量乙酸的介质中,反应进行得很好。但是,由于在用 $KHCO_3/H_2O$ 处理时,可生成大量泡沫。因此要当心,别让产品损失。

5. 当反应量较大 (≥ 10 毫摩尔) 时,为了让反应热消散,要慢慢地加试剂。否则,由于混合物温度升高,会引起副反应或混合酸酐发生部分分解或歧化。

6. 如果经过详细的分析(元素分析,不同体系的薄层色谱,核磁共振谱和氨基酸分析等),产品的纯度不能达到要求而需要精制时,最好用重结晶的方法,而不要用再沉淀的方法。

7. 在上述的方法中, 能生成不溶性的钠盐或钾盐的氨基酸衍生物不能使用 (例如, Tri-Cbz-Arg , Cbz-Xanthyl-Gln). 然而, 如果混合酸酐在醚中溶解得相当好, 而所要的产物在醚中实际上又是不溶解的. 那么就可用下述方法: 将反应物慢慢倒入冷的醚中, 并搅拌一段时间使生成的沉淀容易过滤. 这样就不必用 $\text{KHCO}_3/\text{H}_2\text{O}$ 水解混合酸酐了. 沉淀过滤后, 用冷的醚洗涤, 过量的混合酸酐即留于醚滤液中.

8. 这个方法中, “氢解”意味着除去 $\text{N-}\alpha\text{-Cbz}$ 基^[10], 它包括下列几个步骤: (a) 摇动反应混合物, (b) 通氮置换去混合物中的空气, (c) 向混合物中通氢气直至没有二氧化碳逸出为止, 这可用一个 Ba(OH)_2 阱监察. (d) 再次通氮气置换出氢气(注意! 为防止起火和爆炸, 通氮气是必要的).

9. 注意! 附在炭上的干燥的钯催化剂可以使甲醇蒸气起火. 因此, 为了安全, 催化剂要用乙酸润湿. 肽在脱保护基时, 每毫摩尔需要 100 到 500 毫克的 5—10% Pd/C 催化剂, 对于较大的肽, 催化剂的用量采用上述数值的上限是合适的.

10. 氨基酸的空间效应 (如异白氨酸) 可能促使混合酸酐不恰当地断裂, 从而生成异丁氧羰基保护的衍生物. 这种衍生物的末端是被封死的. 大的末端 N 上的和侧链上的保护基也可导致混合酸酐不合适的断裂. 不过, 除非这种不合适的断裂的百分比很高, 否则这种情况尚不至有很大的危害. 生成的这种物质是被封死的, 在多肽的进一步合成中不再继续生长. 在后一阶段中, 可以利用电荷和溶解度的不同, 将封死了的物质从脱去末端保护基的多肽中分离出来.

11. 将反应烧瓶置于冰和氯化钠混合物中来进行冷却.

12. 对于氢解作用, 用一个长颈圆底烧瓶并装一根长颈的进气管, 效率似极高. 激烈地摇动反应混合物也可提高效率.

13 用 Büchi 旋转蒸发器和 35—40°C 水浴进行蒸发.

合成的化合物的分析数据¹⁾

化 合 物	薄层色谱 (TLC) ²⁾	元素分析 (EA), 氨基酸分析 (AAA), 滴定, 核磁共振谱 (NMR) ³⁾ , 熔点															
Cbz—Leu—Asp (OBu')—OCH ₃ 产率未测定	在四个体系中均是一个点	NMR: 100 兆赫 (CDCl ₃). τ : 0.94 [6H, <i>d</i> , <i>J</i> = 5.5 赫, Leu 的 (CH ₃) ₂]; 1.42 [9H, <i>s</i> , Asp (OBu') 的 (CH ₃) ₃]; 5.13 (2H, <i>s</i> , Cbz 的 CH ₂)															
Cbz—Tyr(OBu')—Leu—Asp(OBu')—OCH ₃ 产率未测定	在四个体系中均是一个点	AAA: Asp 0.92, Leu 1.07, Tyr 1.01 NMR: 100 兆赫 (CDCl ₃) τ : 0.90 [6H, <i>d</i> , <i>J</i> = 5.5 赫, Leu 的 (CH ₃) ₂]; 1.33 [9H, <i>s</i> , Tyr (OBu') 的 (CH ₃) ₃]; 1.44 [9H, <i>s</i> , Asp (OBu') 的 (CH ₃) ₃]; 5.12 (2H, <i>s</i> , Cbz 的 CH ₂)															
Cbz—Lys (BOC)—Tyr—(OBu')—Leu—Asp(OBu')—OCH ₃ 按 C-终止的衍生物计算产率为 95%	在四个体系中均是一个点	熔点: 155—157°C AAA: Lys 1.02, Asp 0.95, Leu 1.03, Tyr 1.0 EA: <table><thead><tr><th></th><th>C</th><th>H</th><th>N</th><th>O</th></tr></thead><tbody><tr><td>计算值</td><td>62.86</td><td>7.97</td><td>7.80</td><td>21.38</td></tr><tr><td>实验值</td><td>62.56</td><td>7.67</td><td>7.66</td><td>21.46</td></tr></tbody></table> NMR: 100 兆赫 (CDCl ₃) τ : 0.89 [6H, <i>d</i> , <i>J</i> = 4 赫, Leu 的 (CH ₃) ₂]; 1.30 [9H, <i>s</i> , Tyr (OBu') 的 (CH ₃) ₃]; 1.41 [9H, <i>s</i> , Lys (BOC) 的 (CH ₃) ₃]; 1.44 [9H, <i>s</i> , Asp (OBu') 的 (CH ₃) ₃]; 5.11 (2H, <i>s</i> , Cbz 的 CH ₂); $\{\alpha\}_D^{25} = -23.4$, <i>c</i> = 1, 甲醇		C	H	N	O	计算值	62.86	7.97	7.80	21.38	实验值	62.56	7.67	7.66	21.46
	C	H	N	O													
计算值	62.86	7.97	7.80	21.38													
实验值	62.56	7.67	7.66	21.46													

1) 进行分析的化合物未加精制.

2) TLC 使用下列四个体系:

CHCl₃:BuOH:H₂O 75:24:1CHCl₃:MeOH:HOAc 75:24:1乙醚:MeOH:H₂O 75:24:1THF:H:H₂O 93:7:10

预涂的 TLC 板: 用硅胶(无荧光指示剂) Art. 5762/001 (EM Laboratories 公司产品).

3) NMR 积分与已知纯化化合物的理论结构相符.

实 验 步 骤

在 500 毫升圆底烧瓶中将 $\text{Cbz-Asp}(\text{OBu}')-\text{OCH}_3$ 10.1 克 (30 毫摩尔) 溶于 200 毫升甲醇, 加入 2 毫升 HOAc 和 3 克用 HOAc 润湿了的 10% Pd/C 催化剂。将反应混合物氢解 2 小时后, 加入 29 毫升 1 N 盐酸, 滤出催化剂。并用甲醇洗涤。将滤液进行蒸发; 为了促使甲醇除尽, 加几次苯并在减压下蒸发。将残余物 (盐酸盐) 再溶于 200 毫升热 DMF 中, 在冷至 -15°C 时, 有部分沉淀析出。然而用 3.35 毫升 (29 毫摩尔) 的 NMM 将盐酸中和后, 化合物是溶于冷 DMF 的。为了避免副反应, 要在加混合酸酐之前, 才进行中和。混合酸酐是按下列法制备的。

取 Cbz-Leu 12.8 克 (48 毫摩尔) 溶于 50 毫升 DMF, 并冷至 -15°C , 将 5.36 毫升 (48 毫摩尔) NMM 和 5.96 毫升 (45.6 毫摩尔) IBCF 慢慢加入其中, 将混合物搅拌 10 分钟。将所得混合酸酐加入 $\text{H}_2\text{N-Asp}(\text{OBu}')-\text{OCH}_3$, 并在 -15°C 保持过夜。

加 130 毫升饱和的 KHCO_3 水溶液 (0°C), 将过量的混合酸酐水解, 并使保持 $\text{pH} = 8$ 。混合物在 250 毫升乙酸乙酯和水间分配, 二肽在乙酸乙酯相中, 将其用饱和的 KHCO_3 洗一次, 用水洗三次, 用氯化钠溶液洗三次, 然后在硫酸镁上干燥, 并减压蒸发至恒重。

将二肽 (油状的), $\text{Cbz-Leu-Asp}(\text{OBu}')-\text{OCH}_3$, 溶于 200 毫升甲醇中, 加 2 毫升乙酸和用乙酸润湿了的 3.5 克 10% 的 Pd/C 催化剂。将反应混合物氢解 1.5 小时, 然后加 29 毫升 1 N 盐酸, 滤出催化剂, 并用甲醇洗涤。将滤液蒸发。为了促使甲醇除尽, 要加几次苯, 并在减压下蒸发。将残留物 (盐酸盐) 重新溶解于 200 毫升的 DMF 中, 冷却至 -15°C , 用

3.35 毫升 NMM 中和,然后立刻用混合酸酐处理,混合酸酐按下法制备: 用 10% 的柠檬酸水溶液处理 26.53 克 (48 毫摩尔) 的 Cbz—Tyr (OBu'), DCHA, 并用 200 毫升乙酸乙酯提取此氨基酸衍生物. 所得乙酸乙酯相分别用水和氯化钠水溶液洗三次,然后在硫酸镁上干燥,最后进行蒸发. 将残留物溶于 100 毫升 DMF 中,冷却至 -15°C , 然后慢慢加入 5.36 毫升 (48 毫摩尔) 的 NMM 和 5.96 毫升 (45.6 毫摩尔) 的 IBCF, 将混合物搅拌 10 分钟. 将得到的混合酸酐加入 $\text{H}_2\text{N—Leu—Asp(OBu')—OCH}_3$ 中,并在 -15°C 下过夜. 加 130 毫升饱和的 KHCO_3 溶液 (0°C) 水解过量的混合酸酐使保持 $\text{pH} = 8$. 混合物用 150 毫升乙酸乙酯和水进行分配提取,三肽在乙酸乙酯相中,将其分别用水和氯化钠溶液洗三次,然后在加硫酸镁上干燥,最后减压蒸发至恒重.

将三肽(油状的), Cbz—Tyr(OBu')—Leu—Asp (OBu')—OCH₃, 溶于 200 毫升甲醇中. 加入 2 毫升乙酸和 4 克用乙酸润湿了的 10% Pd/C 催化剂. 将反应混合物氢解 2 小时. 滤出催化剂,并用甲醇洗涤. 将滤液蒸发. 为了促使甲醇除尽,要加几次苯并在减压下蒸发. 将残留物再溶于 50 毫升 DMF 中,冷却至 -15°C , 然后和混合酸酐反应. 混合酸酐按下述方法制备: 用 10% 的柠檬酸处理 26.9 克 (48 毫摩尔) Cbz—Lys(BOC), DCHA, 并用 200 毫升乙酸乙酯提取此氨基酸衍生物. 将乙酸乙酯相用水洗数次,用硫酸镁干燥,然后蒸发. 将残留物溶于 100 毫升 DMF 中,冷却至 -15°C , 慢慢加入 5.36 毫升 (48 毫摩尔) 的 NMM 和 5.96 毫升 (45.6 毫摩尔) 的 IBCF. 将混合物搅拌 10 分钟,将所得混合酸酐加入 $\text{H}_2\text{N—Tyr(OBu')—Leu—Asp(OBu')—OCH}_3$ 中,在 -15°C 下过夜. 用 120 毫升饱和的 KHCO_3 水溶液 (0°C) 水解过量的混合酸酐,使保持 $\text{pH} = 8$. 用 400 毫升冷的 90% 氯化钠