

EUGENE G. ROCHOW 主編

无机合成

第 六 卷

科学出版社

内 容 简 介

本书是按照美国化学会组织下的“无机合成”编辑委员会编辑的无机合成第六卷译出的,其主要目的是提供每项合成的要点,供化学工作者工作时参考。本卷依化学元素周期表的族次一共介绍了69项合成实验方法。内容包括多方面的无机化合物的合成。在每项合成之前,对合成物及不同合成方法作了概括性的介绍与评比;在合成方法之后,又叙述了合成物的性质及保存方法等。本书适于化学、化工工作者备为参考读物,也可作为大学化学系、化工系无机专业的教学参考书。

Editor-in-Chief Eugene G. Rochow
INORGANIC SYNTHESSES Vol. VI
McGraw-Hill Book Company, Inc.
New York, London
1960

无 机 合 成

第 六 卷

〈美〉 Eugene G. Rochow 主编

申 泮 文 译

*

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

*

1972年12月第一版 1972年12月第一次印刷

定 价: 0.80 元

译 者 的 话

无机化学工业生产和科学实验工作的发展,对于无机合成学科提出了日益增多的要求。为了适应当前的需要,我们继续过去的工作,出版了早已排好版的“无机合成”第六卷,并准备以较快的速度完成这套丛书其他各卷的翻译出版工作。

遵照伟大领袖毛主席“**洋为中用**”的教导,我们翻译“无机合成”这套丛书,目的就在于介绍国外无机合成方面的一些工作成就,供我国革命科学工作者在工作中的参考。虽然本书中所有的合成方法,都曾经过核验,按照规定条件进行实验,便可以无困难地加以重复,但是由于我们在工作中往往有我们自己的具体工作条件,不可能也不必处处模仿照搬。要实现一项有关的合成工作,首先应该**掌握合成原理并根据现有条件,批判地吸收国外经验,集中群众智慧,大胆创新**,使我们能在发展我国自己的科学技术事业的道路上,不断有所发现,有所发明,有所创造,有所前进。

在“无机合成”已翻译出版的各卷以及行将翻译出版的以后诸卷中,络合物的合成占有越来越多的篇幅,这反映了无机化学科学研究工作的一种重要发展趋势。

由于译者的水平有限,本书的翻译工作存在不少缺点,希望读者们在使用本书时,能予以注意并提出批评指正,以便在再版时加以改正。

目 录

第 一 章 (IA 族)

1. 二草酸基铜(II)酸钾二水合物..... 1

第 二 章 (IB 族)

2. 碘化铜(I)..... 3
3. 高氯酸二吡啶合银(I)..... 5

第 三 章 (IIA 族)

4. 无水氯化镁 8
5. 环戊二烯基镁10
6. 晶状的碱式正磷酸钙(羟基磷灰石)13
7. 金属钙粉15
8. 微细分散的金属钙19

第 四 章 (IIB 族)

9. 氯化汞(II) 硫脲络合物.....21
 A. 一硫脲氯化汞(II).....21
 B. 二硫脲氯化汞(II).....22
 C. 三硫脲氯化汞(II).....22
 D. 四硫脲氯化汞(II).....23

第 五 章 (IIIA 族)

10. 溴化镓(III)26
11. 四溴合镓(III)酸镓(I).....28

第 六 章 (IVA 族)

12. 用重氮甲烷法合成硅、锗和锡的卤代甲基衍生物.....31

A. (氯甲基)二氯甲基硅烷	32
B. (氯甲基)三氯硅烷	33
C. 氯化(氯甲基)二甲基锡	34
13. 氨基硫脲、4-烷基与 4-芳基氨基硫脲的重氮化	35
A. 5-氨基-1,2,3,4-硫三氮唑	35
B. 5-取代氨基-1,2,3,4-硫三氮唑	37

第 七 章 (IV B 族)

14. 高熔金属粉	40
15. 铈钛矾	42
16. 氯化钛(III)(三氯化钛)	44
17. 氯化钛(III)和溴化钛(III)(三氯化钛和三溴化钛)	47

第 八 章 (V A 族)

18. 四氮唑酮(5-羟基四氮唑;环偶氮脲)	52
19. 金属的缩二脲络合物	55
20. 铬(III)的缩二脲络合物	57
A. 三(缩二脲)合铬(III)一水合物	57
B. 氯化三(缩二脲)合铬(III)	58
C. 一羟基一水双(缩二脲)合铬(III)	59
21. 三(1-苯基缩二脲)合钴(III)的盐	60
A. 氢氧化三(苯基缩二脲)合钴(III)	60
B. 氯化三(苯基缩二脲)合钴(III)	61
22. 次乙基双(缩二脲)合银(III)的化合物	63
A. 次乙基双(缩二脲)的硫酸氢盐	64
B. 次乙基双(缩二脲)合银(III)的硫酸盐	65
C. 氢氧化次乙基双(缩二脲)合银(III)	66
23. 三亚氨基偏磷酸	67
24. 无水的含氮磷酸	69
25. 氰化磷(III)	72
26. 三正丁基膦	74
27. 制备碘化磷的一套改进的全玻璃仪器	77
28. 三聚二氯化磷氮和四聚二氯化磷氮	80
29. 三亚氨基偏磷酸三钾	82

30. 三亚氨基偏磷酸三钠一水合物	83
31. 一氨基磷酸二钠(磷氨酸二钠)	84
32. 亚氨基二磷酸四钠	85
33. 二亚氨基三磷酸五钠六水合物	87
A. 三偏磷亚氨酸钠的提纯	88
B. 三偏磷亚氨酸钠的温和酸水解	88
C. 二亚氨基三偏磷酸盐的强碱水解	89
34. 磷酰三胺 $\text{PO}(\text{NH}_2)_3$	91
35. 硫代磷酰三胺 $\text{PS}(\text{NH}_2)_3$	93
36. 二碘化甲基砷(甲基二碘代砷)	94
37. 一碘化二甲基砷(二甲基一碘代砷)	96

第 九 章 (VB 族)

38. 三氯化钒(氯化钒酐)	99
----------------------	----

第 十 章 (VIA 族)

39. 无水的含氧硫酸	101
40. 硫的氮化物	103
A. 四氮化四硫 (S_4N_4)	103
B. 二氮化二硫 (S_2N_2)	104
C. 高聚氮化硫 $[(\text{SN})_x]$	106
D. 二氮化四硫 (S_4N_2)	106

第 十 一 章 (VIB 族)

41. 无水氯化铬(III)	107
42. 二苯铬(0)和碘化二苯铬(I)	109
A. 二苯铬(0)	110
B. 碘化二苯铬(I)	112
43. 氯化一氮五氨合铬(III)(紫色氯化铬)	114
44. O, O' -二乙基二硫代磷酸铬(III)[三(O, O' -二乙基二硫代磷酸基)合铬(III)]	117
45. 在防护条件下制备不稳定化合物铬(II)盐	118
46. 二氧二乙酰丙酮合钼(VI)[双(2,4-戊二酮)二氧合钼(VI)]	121
47. 九氯二钨(III)酸三钾和十四氯三钨(III)酸五钾	122

A. 九氯二铈(III)酸三钾	123
B. 十四氯三铈(III)酸五钾	125

第十二章 (VII A 族)

48. 二氟化碳酰	127
49. 二氟化硫酰	129
50. 二氟化亚硫酰	132

第十三章 (VII B 族)

51. 乙酰丙酮合锰(II)[二(2,4-戊二酮)合锰(II)]	135
52. 氮基铈(VII)酸钾	137

第十四章 (VIII 族)

53. 二硫代铁(III)酸钾	140
54. 氯化铁(II)	142
55. 一碳酸基四氨合钴(III)硝酸盐	143
56. 三[四氨- μ -二羟基合钴(III)]合钴(III)硫酸盐四水合物	145
57. 氯化二氨一水三氨合钴(III)	148
58. 将三(乙二胺)合钴(III)离子拆解为旋光对映体	150
59. 用部分不对称合成法制备右旋-三(乙二胺)合钴(III)的碘化物	153
60. 三硝基三氨合钴(III)	155
61. 将乙二胺四乙酸合钴(III)离子拆解为旋光对映体	157
62. 将顺式-二硝基双(乙二胺)合钴(III)离子拆解为旋光对映体	160
63. 氯化双(乙二胺)合镍(II)	163
64. 氯化三(乙二胺)合镍(II)二水合物和氯化三(丙二胺)合镍 (II)二水合物	164
65. 四[氯化磷(III)]合镍	165
66. 氮基镍化合物	168
A. 氮基镍(VIII)酸钾	168
B. 五氯一氮基镍(VI)酸钾	169
C. 三氧(叔丁氮基)合镍(VIII)(镍酸 <i>N</i> -叔丁基酯)	170
67. 氯化铂(II)	172
68. 顺式-与反式-二氯双(二乙基硫)合铂(II)	173

A. 顺式-二氯双(二乙基硫)合铂(II)	174
B. 反式-二氯双(二乙基硫)合铂(II)	175
69. 金属-二烯配位化合物	177
A. 六氯- μ -1,4-丁二烯合二铂(II)酸钾	178
B. 二氯- μ -1,4-丁二烯合二铜(I)	178
C. 二氯-(1,4-丁二烯)合钨(II)	179
D. 其他化合物	180
物名索引	181
化学式索引	185

第一章 (IA 族)

1. 二草酸基铜(II)酸钾二水合物



提出人: STANLEY KIRSCHNER¹⁾

复核人: JOHN A. McLEAN, JR.²⁾ 和 GERARDINE MEERMAN²⁾

草酸根阴离子能够起二配位螯合剂的作用^[1]并同许多金属离子生成五员环。本文提供了一个简单的与快速的制备方法来制备高产率的含有这个螯合阴离子的铜(II)络合物钾盐, 这个方法是用于制备钠盐的方法的改进^[2]。所用的全部药品都是试剂级的。

操 作 手 续

将 12.5 克(0.05 克分子)五水合硫酸铜(II)溶解在 25 毫升水中的溶液加热到 90°, 在猛烈搅拌下迅速地加入到 36.8 克(0.2 克分子)一水合草酸钾溶于 100 毫升水并加热到 90° 的溶液中。然后将这个溶液放在冰水浴中冷却到 10°, 并将所得沉淀过滤, 用 25 毫升的冷水迅速加以洗涤, 并在烘箱中于 50° 干燥 12 小时。产量为 17.1 克(97%)。分析 根据 $\text{K}_2[\text{Cu}(\text{C}_2\text{O}_4)_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 计算: C, 13.58; H, 1.14; K, 22.10。分析结果: C, 13.78; H, 1.05; K, 22.48。

性 质

这个化合物能溶于温水, 但开始缓慢地分解成草酸铜(II), 它在络合物溶解后不久即行沉淀。这个分解作用可因加入强酸而被

1) Wayne State University, Detroit, Mich.

2) University of Illinois, Urbana, Ill.

加快。这个物质仅极微溶于常见的有机溶剂如丙酮、苯、四氯化碳、氯仿、乙醇和甲醇中。高于 150° 时这个蓝色晶体迅速地失水，所得的化合物在 260° 时分解。

参 考 资 料

- [1] A. E. Martell and M. Calvin: "Chemistry of the Metal Chelate Compounds," p. 66, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. J., 1952.
- [2] H. L. Riley: *J. Chem. Soc.*, **1929**, 1307.

第二章 (IB 族)

2. 碘化铜(I)



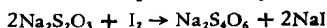
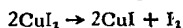
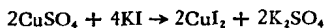
提出人: GEORGE B. KAUFFMAN²⁾和 ROBERT P. PINNELL²⁾

复核人: JAMES PETERSON³⁾, DAVID WILLIAMS³⁾ 和 A. L. ALLRED³⁾

仅有的稳定铜(I)盐或者是难溶于水的,或者大部分是共价化合物。与 Fajans 的规则相符,卤化铜(I)的稳定性从氟化物至碘化物而增强,在卤离子中碘离子是最大的与最容易被极化的,因而氟化铜(I)从来也没有被制成纯态的化合物,而氯化铜(I)和溴化铜(I)则能用各种还原剂处理含铜(II)离子和相应卤离子的溶液来制备^[1]。不过,在水溶液中铜(II)离子与碘离子的化合作用最初生成的碘化铜(II)几乎立即被一个氧化还原反应所分解,生成碘化铜(I)和自由碘^[2],这个反应是著名的碘量法测定铜的方法的基础。不过,将碘完全从产物中除掉是极困难的,因此用硫代硫酸钠来同碘反应^[3]。由于过量的硫代硫酸钠可能会和铜盐生成铜-硫代硫酸盐络合物,而过量的碘化物又可能溶解产物生成可溶的铜-碘络合物,在本合成中采用依校正化学计算比例而混合的碘化钾和硫代硫酸钠溶液来滴定硫酸铜(II)溶液。

其他各种方法如将铜与碘共热^[4],将铜溶解在热浓氢碘酸

- 1) 实际上碘化铜(II)和碘系以中间物的形式生成,但随反应进行的过程中被消耗掉:



- 2) Fresno State College, Fresno, Calif.

- 3) Northwestern University, Evanston, Ill.

中^[5],用氢碘酸处理氰化铜(I)^[6]和将铜与碘仿共热^[7]等方法在制备上的重要性都是不大的。

操 作 手 续

将 25 克(0.1 克分子)五水合硫酸铜(II)放在一只 400 毫升烧杯中并溶解在 150 毫升水中¹⁾。将 36.5 克(0.22 克分子)碘化钾和 28.0 克(略多于 0.11 克分子)五水合硫代硫酸钠放在一只 100 毫升容量瓶中,加水至标线,并充分摇荡来制备第二溶液²⁾。从一支滴定管将第二溶液在连续地与快速地搅拌下加入到第一溶液中直到不再有沉淀发生为止(理论上需要 90.9 毫升)³⁾。

使致密的白色沉淀物沉降约 15 分钟,然后将沉淀收集在一只小的熔结玻璃砂漏斗(中等孔隙度)上,多次地用每次 20 毫升的水、乙醇和最后用乙醚来洗涤沉淀。将产物研碎并放在装有硫酸的真空干燥器中干燥数日⁴⁾。

将 1 克样品溶解在浓硝酸中,通过一只熔结玻璃砂漏斗过滤来分离生成的碘,用水洗涤,并将洗液加入到黄色的滤液中。将这个溶液用水稀释并用电解还原法测定铜。分析 根据 CuI 计算: Cu, 33.4。分析结果: Cu, 33.1。

性 质

碘化铜(I)是一种致密的纯白色固体,在低于 300° 时结晶为闪锌矿结构。它的光敏性弱于氯化物或溴化物,不过在室温下与

- 1) 不应该加酸来抑制水解,因为当加入硫代硫酸钠时可能产生胶态硫而沾污产物。
- 2) 虽然水的用量并不是绝对严格的,定量地制备此溶液能简化下面的滴定手续,因为达到终点所需的体积就可以计算出来了。
- 3) 在滴定过程中悬浮液的颜色从巧克力色通过卡几色和浅黄褐色,到终点时变为浅肉色。因为极细小的沉淀沉降得极慢,颜色给终点提供了一个便利的指示。略过量的滴定剂是无害的,但大的过量会因生成可溶的铜-碘络合物而降低了产率。
- 4) 碘化铜(I)能很紧密地保持水分。风干的产物中约含 4% 水^[9],而上面介绍的干燥操作将水分降低到约 0.2%^[7,9]。产物可以在一只氧化磷(V)干燥枪中于 100° 下干燥过夜。当在空气中加热低于 200° 时,氧即置换了碘而生成氧化铜(II)^[9]。

在日光中将空气通过此固体 3 小时即导致有少量的碘游离出来。它在 588° 时熔化, 在 1,293° 时沸腾, 它和别种卤化铜 (I) 不同, 在蒸气状态下并不缔合。由于它极不溶于水(在 25° 时溶解度为 0.00042 克/升), 观察不到水对它的分解作用。它不溶于稀酸, 但能溶于氨、碘化钾、氰化钾和硫代硫酸钠的水溶液中。它会被浓硫酸与浓硝酸所分解。

参 考 资 料

- [1] R. N. Keller and H. D. Wycoff: *Inorganic Syntheses*, 2, 1 (1946). 中译本《无机合成》第二卷, 科学出版社, 1(1959)。
- [2] J. B. Berthemot: *J. pharm. chim.*, 14, 614 (1830).
- [3] K. Elbs: *Z. Elektrochem.*, 23, 147 (1917).
- [4] M. B. Renault: *Compt. rend.*, 59, 329 (1864).
- [5] H. Rose: *Ann.*, 4, 110 (1825).
- [6] R. Varet: *Compt. rend.*, 121, 598 (1895).
- [7] B. Lean and W. H. Whatmough: *J. Chem. Soc.*, 73, 148 (1898).
- [8] E. Souberain: *J. pharm. chim.*, 13, 427 (1832).
- [9] M. Guichard: *Bull. soc. chim. France*, [4] 1, 897 (1907).
- [10] J. W. Mellor: "A Comprehensive Treatise on Inorganic and Theoretical Chemistry," Vol. 3, pp. 202—205, Longmans, Green & Co., Ltd., London, 1923.
- [11] N. V. Sidgwick: "The Chemical Elements and Their Compounds," Vol. 1, p. 121, Oxford University Press, London, 1950.

3. 高氯酸二吡啶合银(I)



提出人: GEORGE B. KAUFFMAN¹⁾ 和 ROBERT P. PINNELL¹⁾

复核人: ROBERT D. STONE²⁾

一般来说, 叔胺不容易生成配位化合物, 金属-胺类络合物的稳定性顺序是: 叔胺 < 仲胺 < 伯胺 < 氨。不过, 杂环的叔胺吡啶是一个具有相当高偶极矩的化合物, 它很容易发生配位作用, 曾

1) Fresno State College, Fresno, Calif.

2) Monsanto Chemical Co., Dayton, Ohio.

经制得过许多种吡啶的络合物。

高氯酸盐不同于寻常的盐类，在于大多数的高氯酸盐要么是极端易溶的，要么就是仅微溶于水的。高氯酸银(I)是已知的最易溶的盐类之一，但它同吡啶的配位化合物却如此难溶，以致通过高氯酸银(I)的处理可以把吡啶定量地从水溶液中沉淀出来^[1]。虽然文献中曾载述过吡啶与高氯酸银(I)的数种络合物^[1,2]，在其中银(I)表现其常见配位数为2的络合物是最稳定的。这个化合物是合成正一价溴^[3]和碘^[4]的双吡啶络合物高氯酸盐的稳定的与不潮解的原料。

操 作 手 续

在一只250毫升烧杯中将17克(0.10克分子)硝酸银溶解在约70毫升水中。在搅拌下缓慢地加入50毫升(0.62克分子)纯吡啶(沸点115至116°)¹⁾，这时溶液即发热。然后在不断搅拌下缓慢地加入约18克²⁾(约0.15克分子)高氯酸钠在20毫升水中的溶液。在冰浴中冷却至10°后，将得到的大量微细白色粒状沉淀收集在一只大的 Büchner 漏斗上，并用每次30毫升冰水洗涤约6次，充分地完全地洗除任何存在的硝酸钠。然后将它风干并放在装硫酸的真空干燥器中干燥数日，粗制产品的产量为35.9克(98.1%)。

为了进行纯制，将这个产物在机械搅拌下溶解在最小量(约150毫升)的无水氯仿-无水吡啶的混合物中(体积比5:1)³⁾。在必要时将这个溶液通过一只小 Büchner 漏斗过滤以除去任何痕量的不溶残渣，在机械搅拌下向这个溶液中缓慢地加入无水乙醚(约300毫升)直到产物完全沉淀为粉细的白色晶状沉淀。将沉淀收集在一只大的 Büchner 漏斗上并用每次30毫升无水乙醇洗涤6次以除去痕量的吡啶和氯仿。然后用无水乙醚洗涤，风干，并放在

- 1) 最初生成的白色针状结晶沉淀当继续加入吡啶时便重新溶解了。需要用略超过理论量的吡啶。
- 2) 这个数量相应于约21克的一水合物。
- 3) 提纯手续一经开始，就应该一直进行到底，因为氯仿-吡啶溶液在放置中颜色变暗而得到不纯的产品。

装硫酸的真空干燥器中干燥数日,要小心防止使产物同酸接触¹⁾。产量为 28.0 克 (76.7%, 熔点为 150 至 151°)²⁾。

注意事项 加热,特别是加热至干燥,可能造成猛烈的爆炸。进行分析时,在室温下将样品溶解在过量的 1N 硝酸中。然后将银以重量法用盐酸进行沉淀测定为氯化银。分析 根据 $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{ClO}_4$ 计算: Ag, 29.52。分析结果: Ag, 29.39³⁾。

性 质^[1]

照上述方法制备的高氯酸二吡啶合银(I)是一种微细的白色晶状粉末,它在常温下对空气与光是比较稳定的,并基本上不发生吡啶的臭味。在毛细管中它在 144° 结块而在 147° 时明显地熔化。它基本上不溶于冷水,仅微溶于热水,但极溶于吡啶。它的热溶液显光敏性。

参 考 资 料

- [1] R. Macy: *J. Am. Chem. Soc.*, **47**, 1031 (1925).
- [2] P. C. Sinha and R. C. Rây: *J. Indian Chem. Soc.*, **20**, 32 (1943).
- [3] H. Carlsohn: *Ber.*, **68**, 2209 (1935).
- [4] H. Carlsohn: "Über eine Klasse von Verbindungen des positiv einwertigen Iods," S. Hirzel Verlag, Leipzig, 1932.

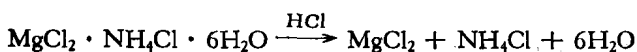
1) 应该永远记住高氯酸银盐的可能爆炸性。

2) 熔点是复核人报导的。

3) 复核人提出一种电位分析法: 将样品溶解在过量的 6N 硝酸中并加入丙酮以加强终点的测定。然后将溶液冷却至 5° 并用 0.1N 盐酸进行电位滴定。分析 根据 $[\text{Ag}(\text{C}_5\text{H}_5\text{N})_2]\text{ClO}_4$ 计算: Ag, 29.52。分析结果: Ag, 29.06; 28.90。

第三章 (II A族)

4. 无水氯化镁



提出人: D. BRYCE-SMITH¹⁾

复核人: R. M. HUNT²⁾

通过氯对金属镁的作用来制备氯化镁显得是不能实行的, 虽然文献报导是有矛盾的^[1,2]。曾有人观察到干燥的氯和在熔点时的镁不起作用^[2]。曾有人报导过氧化镁、碳和氯在 750° 时产生氯化镁^[4]。曾有人扼要地报导过将氧化镁与氯化铵的混合物加热可以产生氯化镁^[5], 但是这个方法未能被证实^[3]。将六水合氯化镁脱水而不失去一些氯化氢似乎是困难的, 不过有人说在氯化氢中^[6]和在光气中^[7]加热是有效的; 不过, 也有人对前一方法有失败的经验^[3]。对六水合氯化铵镁加热可以生成氯化镁, 但产物中含有少量氧^[3]。本方法是以 Richard 和 Parker 的方法为基础的^[3]。

操 作 手 续

六水合氯化铵镁可以买到, 但亦可容易地将一含有等克分子比的六水合氯化镁与氯化铵的溶液进行蒸发来制备。将 20 克此化合物放在一只硬质玻璃燃烧舟中³⁾并装在一支 50 厘米长 2 厘米直径的石英管中。用电热, 或最好用煤气, 将石英管加热至 400 到

1) The University, Reading, England.

2) Callery Chemical Co., Callery, Pa.

3) 如果需要特纯产品则可使用一只铂舟。复核人报导当采用镍舟和不锈钢热电偶时, 样品的纯度是可疑的, 而用硬质玻璃舟与 Vicor 热偶套管时则得到良好的结果。

500° 超过 5 分钟¹⁾，同时在管子中通过一注快速的干燥氯化氢气流。当水分的释出停止时（约 30 分钟），在 1½ 小时的时限内缓慢地将温度升高，直到氯化镁在 712° 时熔化成清澈的液体²⁾。立即停止加热，并使产物在干燥的氯化氢气流中冷却。产率几乎是定量的。根据氯含量的分析指出纯度超过 99%。

性 质

无水氯化镁在 712° 时熔化成清澈的、易流动的液体，它侵蚀熔结的石英。硬质玻璃比较起来是有些抗蚀性的。曾有人描述此盐具有奶油黄色，但本法却生成无色的产物。这种晶体是软的，并在潮湿的空气中高度潮解。这个化合物在水中生成清澈的溶液并放出大量的热，它并能生成醚合物与醇合物。

参 考 资 料

- [1] J. A. Wanklyn and E. T. Chapman: *J. Chem. Soc.*, **19**, 141 (1866).
- [2] R. Cowper: *ibid.*, **43**, 153 (1883).
- [3] D. Bryce-Smith and Owen: unpublished results.
- [4] R. Scholder: *Ber.*, **60**, 1510 (1927).
- [5] L. F. Audrieth, J. B. Reed, and M. T. Schmidt: *Inorganic Syntheses*, **1**, 33 (1939). 中译本《无机合成》第一卷，科学出版社，23(1959).
- [6] W. Hempel: *Ber.*, **21**, 897 (1888).
- [7] H. Hecht: *Z. anorg. Chem.*, **254**, 37 (1947).
- [8] T. W. Richards and H. G. Parker: *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **32**, 53 (1896).

1) 复核人附注：如果加热速度过快时，燃烧舟中的内容物会有很多的损耗。

2) 熔体中有任何混浊时都表明在产物中含有氧。