

无机化学大綱

第六卷

M. C. 斯尼特
R. C. 勃拉斯蒂特 主編

碱金属 J. F. 苏特尔著
氫及其同位素 R. C. 勃拉斯蒂特著

何开苗 何兆雄 譯
程寰西 顧里之 校

上海科学技术出版社

內 容 提 要

本书是“无机化学大綱”第六卷。

全书分为两章,第一章論述碱金属及其化合物的理化性质、制法、应用及在液态氨中的反应,最后簡介碱金属的分析法;第二章着重叙述氢的理化性质与制造工艺,对氢的两个同位素氘和氚亦作了扼要的介紹。

本书的特点为以原子结构的理論說明元素及其化合物的相互关系,搜集了許多有实用价值的溶解度图和相图,并罗列大量文献以供进修参考。

本书可作高等院校化学、化工专业师生的参考书,亦可供其他有关专业的生产工作者和研究人员参閱。

无 机 化 学 大 綱

第 六 卷

COMPREHENSIVE INORGANIC
CHEMISTRY, VOL. VI

主編者 M. C. Sneed & R. C. Brasted

原出版者 D. Van Nostrand Co., 1957年版

譯者 何 开 苗 何 兆 雄

校者 程 寰 西 順 里 之

*

上海科学技术出版社出版

(上海瑞金二路450号)

上海市书刊出版业营业許可証出093号

新华书店上海发行所发行 各地新华书店經售

上海市印刷三厂印刷

*

开本 850×1168 1/32 印张 7 字数 184,000

1962年11月第1版 1963年12月第2次印刷

印数 2,001—3,000

統一书号: 15119·1687

定 价: (十四) 1.20 元

作者原序

“无机化学大綱”共十一卷，是关于化学元素及其无机化合物的参考书。所謂“大綱”是指其論述范围的广泛性，而非就其完整性而言；因此这部大綱各卷都是独立的一册便覽，以貢獻給有关的高级工业技术人员或科学研究工作者，但不是一部百科全书。所以，各卷的目的在于向那些从事化学制造和研究，以及那些在各高等院校中深入研究化学的工作者们提供一些适用的参考资料。为了滿足这批人的需要，本书的重点主要放在化合物的性质及其相互关系，以及应用原子和分子结构的理論概念，得自周期系的推論和关于电解质的基本理論，来解釋这些性质和关系。为此，在各卷中增加了几个有关的专题，如配位化合物、催化作用和非水溶液中的反应等。

“无机化学大綱”各卷对于教学，特别是大专学校的高级課程，具有一定的用处。但就其章节安排和表达方式來說，它并不是符合教学法的。每一章基本上是一个独立的单元，与其前后各章节沒有联系。所用的术语有的附有定义，有的沒有；所作的論述有的提到基本概念，有的从略，这是因为假定讀者已具有了解本书内容所需的数学、物理学和化学的知識了。这种水平对一般化学系高年级学生或新近的毕业生說，并不过分高深。在論述上，尽管各个論题具有独立性，但在处理上总是严密地結合周期系的关系和得自原子分子结构研究的解釋来进行闡述，所以是統一成整体的。不过，过渡元素都在正規元素前討論，卤族元素除外。

本书另一个特色是以列表的方式来表达元素的主要物理常数。至于元素的化学性质和用途則按照它們的相对重要性，逐个地闡明那些最重要的部分。在本书各章节中有許多无机化合物沒有提到，这些物质的資料可查閱有关文献，从文献中可以查到有关元

索的历史、分布、物理性质和生产方法等較完整的叙述。选定的参考文献都列在相应各頁的脚注中，以便讀者需要参考原始文献时查閱。此外，书中所采用的命名皆按照国际化学协会的命名委员会所推荐的。

最后，必須向各位撰稿人致以深切的謝意。他們的工作不仅使各卷得以順利完成，而且还使各卷的用途与价值增色不少。本书所以能够取得一些成就，在很大程度上是由这些化学家努力的结果，故在各册中都列出这些撰稿人的姓名，以表謝意。

斯 尼 特

勃 拉 斯 蒂 特

于美国明尼苏达州明尼亚波利斯城

目 录

第一章 碱金属

碱金属	1
緒 言	1
化学性质	5
存 在	5
金属的制备	7
合 金	10
鈉	15
碱金属及其某些化合物在液 态氨中的性质	20
碱金属在液态氨中的化学性质	25
盐类在液态氨中的性质	28
碱金属的化合物	32
溶剂化物、絡合物和热学数据	32
氨基化物	35
砷酸盐和亚砷酸盐	37
疊氮化物	38
硼酸盐	40
硼化物	43
碳酸盐和碳酸氢盐	44
硫代和高硫代碳酸盐	59
碳酸酯化物	60
碳化物	62
氰酸盐和硫代氰酸盐	63
氰化物	63
亚鉄氰酸盐	66
鉄氰酸盐	67

卤化物	67
氟化物	86
碱金属的卤氧盐	89
多卤化物	100
氢化物	103
氢氧化物	109
硝酸盐	111
氮化物	121
亚硝酸盐	122
有机-碱金属化合物	125
氧化物和过氧化物	127
高錳酸盐	131
磷酸盐	131
磷化物	141
硅酸盐	142
硫酸盐	144
过硫酸盐	149
氟磺酸盐和氨基磺酸盐	151
矾 类	152
硫化物	155
亚硫酸盐和連二亚硫酸盐	161
硫代硫酸盐	162
連多硫酸盐	164
分析化学	167

第二章 氫和它的同位素

氫	172
緒 言	172

正氩和仲氩	173	氩的用途	209
历史	176	氩	210
存在	176	緒 言	210
氩的制备	177	制 备	211
物理性质	187	物理性质	211
化学性质	194	化学性质	211
氩的电子行为	209	氩	212
氩的生理作用	209	索 引	215

第一章 碱金属

碱金属

緒言 碱金属族^[1]系由鋰、鈉、鉀、銣、銻和鈾所組成。由于鈾的特性，故另立專題討論，其他碱金属則尽可能放在一起討論，使它們之間的差別显得更明显。它們的化合物的化学性质，将根据所含的阴离子分別予以闡明，这是因为，由于碱金属离子的惰性，这些化合物的化学性质无疑是由阴离子支配的。然而，从离子半徑的不同，水合热的差別以及其他当原子量增加时发生漸变的其他性质看来，阳离子也存在着一一定的影响。

关于碱金属及其某些化合物在液态氨中的那些有趣的反应將辟專題論述。

除鋰形成氨的构型以外，碱金属易失去最外层的一个 s 电子，而形成一个稳定的八隅体离子。由于离子的电离勢頗高，故在化学反应中不能再失去任何电子。Latimer 在“氧化电位”一书中报导了碱金属对水溶液中当量濃度离子的电位如表 1-4。其中鋰的氧化勢最高，这种反常現象常用鋰离子的水合作用来解釋。

这些元素^[2]具有高度的导电性和金属的其他特性。它們非常柔軟，而且易于熔融，这是因为它們在固体状态沒有足够的外层电子来紧紧地鍵合它們的相邻原子。鋰是最輕的固体元素。

[1] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta.* **11**, 1003~1026(1928).

[2] H. Osborg, *Trans. Am. Elect. Soc.* **66**, 91(1934).

表1-1 碱金属的电子构型

主层	原子序	K	L	M	N	O	P	Q
分层		1s	2s 2p	3s 3p 3d	4s 4p 4d 4f	5s 5p 5d	6s 6p 6d	7s
锂	3	2	1					
钠	11	2	2 6	1				
钾	19	2	2 6	2 6	1			
铷	37	2	2 6	2 6 10	2 6	1		
铯	55	2	2 6	2 6 10	2 6 10	2 6	1	
钫	87	2	2 6	2 6 10	2 6 10 14	2 6 10	2 6	1

表1-2 碱金属的一些性质

性 质	锂	钠	钾	铷	铯
原子量	6.940	22.997	39.096	85.48	132.91
原子序	3	11	19	37	55
*密度(20°C)	0.534	0.97	0.86	1.53	1.90
熔点,°C	186	97.5	63.7	38.5	28.5
沸点,°C	1609	880	760	700	670
热容,卡/克	0.941	0.293	0.18	0.08	0.0482
火焰颜色	洋红	黄	紫	蓝红	蓝
重要谱线,Å	6707.8	5890	7664.9	7800.2	8521.1

* 熔融的钠和钾的密度可由下列方程求出 [E. Rineck, *Compt. rend.* **189**, 39~41(1929)]:

$$\left. \begin{aligned} d_{Na} &= 0.9385 - 0.00026(t - 96.5) \\ d_K &= 0.826 - 0.000222(t - 62.4) \end{aligned} \right\}$$

表 1-3 碱金属的原子半径, Å

	Li	Na	K	Rb	Cs
原子半径*	1.879	1.80	2.21	2.45	2.695
正常共价的单键半径†	1.34	1.54	1.96	2.11	2.25
晶体线性大小‡					
a	3.46	4.24	5.25	5.62	6.05
$\frac{\sqrt{3}}{4}a$	1.50	1.83	2.27	2.43	2.62

* S. H. Anderson, *Phys. Rev.* **20**, 200(1922). 系按下述假定计算的: 即电离势等于价电子轨道上的一个点的电势的一半。

† V. Schoma Ker and D. P. Stevenson, *J. Am. Chem. Soc.* **63**, 37~40(1941). 半径数据系从气态的双原子分子的带光谱算得。

‡ F. Simon and E. Vohsen, *Z. Physik, Chem.* **133**, 165~187(1928). 金属按照体心立方结构而结晶;但在高压时,铯配合一个密积结构。

表 1-4 碱金属的氧化势

	E^0 (计算), 伏特	E^0 (实验), 伏特	ΔF^0
Li	3.06	2.957	-70,700
Na	2.72	2.712	-62,685
K	2.93	2.922	-67,630
Rb	2.99	2.924	-68,890
Cs	3.04	2.923*	-70,280

* H. E. Bent, G. S. Forbes and A. F. Forziati, *J. Am. Chem. Soc.* **61**, 709~715(1939).

表 1-5 气态碱金属原子的电离势

Li	Na	K	Rb	Cs
5.37 伏特	5.12 伏特	4.32 伏特	4.16 伏特	3.87 伏特

碱金属元素的挥发度可用下列蒸气压方程式表示(某些金属在固态时的蒸气压方程式亦有报导^[8])。

[8] J. B. Taylor and I. Langmuir, *Phys. Rev.* **51**, 753~560(1937); R. C. L. Bosworth and E. K. Rideal, *Proc. Roy. Soc. (London)* **A162**, 1~31(1937).

表 1-6 碱金属的蒸气压方程式

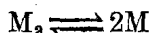
Li	$\log p = 11.889 - \frac{38,900}{4.575 T} - 1.174 \log T^*$
Na	$\log p = 11.3245 - \frac{26,087}{4.575 T} - 1.174 \log T^*$
K	$\log p = 11.410 - \frac{22,210}{4.575 T} - 1.275 \log T^*$
Rb	$\log p = 7.331 - \frac{4209}{T} \dagger$
Cs	$\log p = 7.256 - \frac{3753}{T} \dagger$

* A. R. Gordon, *J. Chem. Phys.* **4**, 100~102(1936).

† D. H. Scott, *Phil. Mag.* **47**, 32~50(1924);

Dushman, *Vacuum Techniques*, 745.

部分碱金属以双原子分子存在。这种分子的离解已经吸引了许多工作者的注意,但是他们对反应



所报导的结果是矛盾的。W. H. Rodebush^[4] 曾仔细地讨论过钠的二聚作用,他的结论是离解热在 0.76 伏特(17,500 卡)左右^[5]。Rodebush^[6] 报告了钠的分子量:在 705.8°C 时为 25.0;在 570.5°C 时为 26.0^[7]。据报导,锂在 1000°A 时约含 2% 的 Li_2 分子;根据外推法,在沸点时约含 10% Li_2 。钠蒸气在沸点时约含 15% Na_2 。在 700°A 时约有 2% 的钾蒸气是以 K_2 分子的形式存在的,据外推法,在沸点时约含 5%。Na、K、Li 的分压力参看文献[7]。

表 1-7 碱金属的反射本领*

Na	K	Rb	Cs
94.5%	73.2%	37.6%	12.7%

* H. B. Ives and H. B. Briggs, *J. Optical. Soc. Am.* **27**, 395~400(1937).

[4] *J. Am. Chem. Soc.* **54**, 2123(1932).

[5] F. W. Loomis and R. E. Nusbaum, *Phys. Rev.* **40**, 380~386(1932).

[6] W. H. Rodebush and E. G. Walters, *J. Am. Chem. Soc.* **52**, 2654~2665(1930); R. W. Ditchburn and J. C. Gilman, *Rev. Mod. Phys.* **13**, 310~327(1941).

[7] A. R. Gordon, *J. Chem. Phys.* **4**, 100~102(1936).

有的碱金属的磁化率^[8]以及等張比容^[9]都已知道。

表 1-8 碱金属在不同温度下的磁化率 $\times 10^6$

	-183°C	-78°C	20°C	100°C
Na	15.2	15.4	15.6	16.4
K	20.0	20.3	21.5	20.4
Rb	21.5	21.5	19.2	18.2
Cs	34.5	—	29.9	26.5

化学性质 碱金属的化学性质主要取决于失去其外层电子的容易程度。核对电子的亲合势系随金属原子量的增加而减小, 因为增加内层电子等于增加了屏蔽效应, 从而减小核的正电荷对价电子的作用力。金属与水的反应就是一个很好的例子。碱金属很容易把它们的价电子给予水, 形成氢和氢氧离子。随着原子量的增加, 反应渐趋剧烈, 以致当钾、铷和铯放入水中时甚至立即燃烧。

锂的活泼性较其他碱金属要弱得多。它在许多性质上与碱土金属相似。暴露于空气中就形成 Li_3N 以及氧化物和碳酸盐。

存在 钠和钾以卤化物、碳酸盐、硫酸盐和硝酸盐等化合物状态存在于海水及由内海蒸发而形成的大块内地矿床中^[10]。在美国西部就有许多这种矿床。锂常存在于红云母、黝辉石、叶长石和磷矾石中^[11]。

Searles 湖盐水含有 Li_2NaPO_4 。当蒸发时, 磷酸锂钠可与碳酸钠和硫酸钠的复盐一起析出。锂化合物用浮选法浓集后, 再转变为碳酸锂^[12]。

[8] C. T. Lane and E. S. Bieler, *Trans. Roy. Soc. Can.* (3) **22**, (111), 117~123(1928); L. Crow, *ibid.* (3) **19**(III), 63~70(1925).

[9] J. V. Lakhani and R. P. Daroga, *J. Indian Chem. Soc.* **15**, 519~524 (1938); M. Cordier, *Compt. rend.* **214**, 707~708(1942).

[10] J. V. Hightower, *Chem. Eng.* **58**, (8), 104~106 (1951); *ibid.* (5), 162~163(1951).

[11] G. H. Chambers and E. G. Enck, *Chem. Ind.* **34**, 405~408(1934); H. Conrad Meyer, *Ind. Eng. Chem.* **30**, 431~436(1938).

[12] H. E. Simpson, *The Glass Industry* **36**, (1), January, 1955.

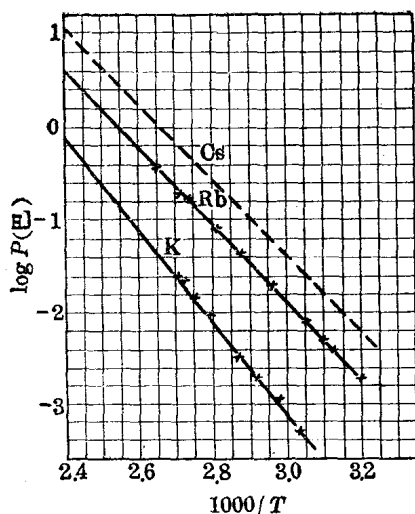


图 1-1 Cs、Rb 和 K 的蒸气压
(摘自 *Phys. Rev.* 27, 587(1926), 图 7)

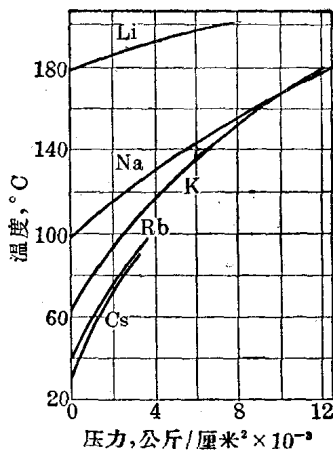


图 1-2 碱金属的熔点和压力的关系
(摘自 *Phys. Rev.* 27, 73(1926), 图 1)

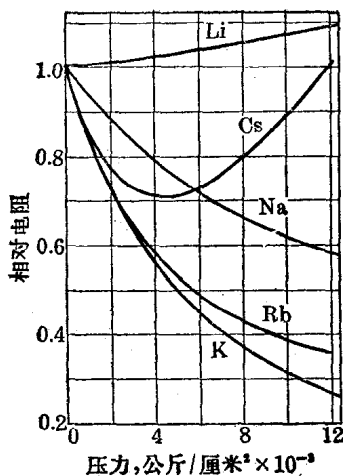


图 1-3 碱金属在 0°C 的相对电阻与压力的关系 (摘自 *Phys. Rev.* 27, 76(1926), 图 2)

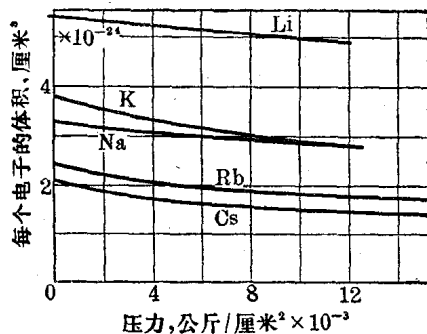


图 1-4 碱金属的每个电子的体积(立方厘米)与压力的关系 (摘自 *Phys. Rev.* 27, 78(1926), 图 3)

Southern Rhodesia 地区有大量矿床的紅云母正在开发, 这对今后鋰的供应可以稳定。鋰常与紅云母共存。鋰的最重要的来源是鋰榴石, 一种稀有的鋰鋁硅酸盐^[13]。

表 1.9 鋰的矿石

	紅 云 母 %	叶 长 石 %	黝 輝 石 %	磷 砷 石 %
SiO ₂	51.74	76.16	62.88	0.36
Al ₂ O ₃	27.48	17.24	28.61	34.42
Fe ₂ O ₃	0.08	0.18	1.00	0.31
Li ₂ O	3.94	4.49	6.49	8.43
K ₂ O	7.40	0.89	0.89	0.30
Na ₂ O	0.94	0.16	0.52	1.63
MnO	0.15	—	—	—
Rb ₂ O	2.20	—	—	—
MgO	—	0.24	0.16	—
CaO	—	0.21	0.45	0.15
P ₂ O ₅	—	—	—	46.75
F	7.20	0.11	—	2.61
灼燒損失	—	0.80	—	4.30

* J. D. Clark and J. W. Donahey, *Foote Prints* 22, (2), 27~31(1950).

金属的制备 由于碱金属对它們价电子的亲合势很小, 因此很难从离子还原成游离金属。工业上, 鈉是最重要的碱金属, 战后世界上每年需要量超过三亿磅。随着处理鈉和其他碱金属方法的改善, 需要量还要增加^[14]。

Argonne 实验室在 1956 年设计的反应堆需用大量的熔融鈉。整个初级反应堆系统包括心子、泵、热交换器和燃料控制设备等, 根据设计须在熔融鈉(580~900°F)中进行操作。据称优点

[13] J. J. Kennedy, *Chem. Rev.* 23, 157~163(1938); L. Hackspill and G. Thomas, *Compt. rend.* 230, 1119~1121(1950); G. Thomas, *Ann. Chim.* 6, 367~405(1951).

[14] P. J. Carlisle, *A.I.C.E. Trans.* 31 (2), (1935); J. M. Gill et al., *Chem. Eng.* 60, No. 3, 217~219(1953); *Sodium Dispersions*, U. S. Industrial Chemicals Co. (1953); *Sodium Products Bulletin*, SP 12~248, E. I. duPont.

是：安全，可以較快地通过緊急停頓冷却；如果遇到放射性物质的逸出也有較好的控制^[15]。

从碱金属的化合物制取碱金属的方法主要可分成四种：(1) 电解法；(2) 热还原法；(3) 金属置换法；(4) 分解法。

1. 电解法 电解法可分为熔融物和非水溶液两类。由于碱金属与水的反应很剧烈，使以水溶液为电解液的任何方法都变得复杂；然而，钠汞剂却可用饱和的碳酸钠溶液或氯化钠溶液的电解得到^[16]。用熔融物的方法系采用熔融的氢氧化钠或熔融卤化物的混合物。采用熔融氢氧化钠的 Castner 电解槽便是生产大量钠的重要方法之一。使用熔融卤化物浴具有几个在氢氧化物电解中所沒有的缺点：(1) 由于氯化物的熔点較高，需要較高的槽温；(2) 电解槽的腐蝕；(3) 需要特殊的設備控制产生的氯。Downs 电解槽^[17]已經在很大程度上成功地解决了这些困难，今天已用来生产大部分钠。电解质是 NaCl 和 CaCl₂ 的混合物。这两个化合物形成一个低共熔物，其中含 66.8% 的 CaCl₂，熔点 505°C。氯化钠的熔点約为 800°C，钠在該温度的蒸汽压为 0.5 大气压。Downs 电解槽中原料的典型配比为 58.5% 氯化鈣和 41~42% 氯化钠^[18]。

鋰的电解生产，較钠的生产过程更复杂，这是因为在复杂的硅酸鋰中难于得到满意的原料。其法系将黝輝石在高温窑中燒結以达到离子置换。可溶性鋰盐，一般是硫酸盐和碳酸盐，可用水瀝取出来。鋰化合物在有机溶剂中的选择性溶解提供了工业生产的可能性。熔融的 LiCl 和 KCl 是在由石墨阳极和軟鋼阴极所組成的电解槽中电解的。电解液維持在 404°C，电压 5.2 伏，电流密度 3.53 安培/平方吋。結果在电解液表面会浮起比重为 0.49 (在 400°C) 的金属，掐出后，灌鑄成一磅錠。市售的鋰也常有形呈粒

[15] *Chem. and Eng. News* **34**, 1991 (1956).

[16] T. W. Richards and J. B. Conant, *J. Am. Chem. Soc.* **44**, 601~611 (1922).

[17] Booklet on Sodium, National Distillers Chem. Corp.; *Chemistry of Sodium*, Reinhold A.O.S. Monograph. 1956.

[18] H. N. Gilbert, *J. Electrochem. Soc.* **99**, 305 C~306 C (1952).

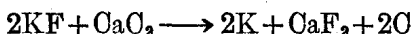
狀的,制法如下^[19]。即將金屬在一層油膜下熱至 200°C,然後將熔融的金屬傾入大量油中使之浮起,保持溫度在 140~150°C,迅速攪拌,慢慢冷卻。

製備熔融體常用鹵化物的混合物,這是熔點顯著地低於純鹵化物的低共熔物^[20]。為了克服電解熔融鹽時所遇到的困難,已製備了許多有機溶,將鹼金屬的鹵化物溶解在內後電解。例如,將鹼金屬的氯化物或溴化物與氯化鋁或溴化鋁共熔後,再將其熔物溶於硝基苯中進行電解,採用這種方法,可在陰極上沉積出鋰、鈉、鉀和銣。可見鹼金屬離子是作為陽離子的,而鋁則成為絡合陰離子^[21]。

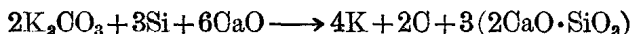
2. 熱還原法 熱還原法一般採用碳和碳化物為還原劑^[22]:



將氯化銣或氯化銻與碳化鈣的混合物在真空中加熱到 700~900°C,可獲得產量為 75% 的鹼金屬^[23]。用氯化鈉時,溫度要在 950°C^[24]。據報導,鉀的生產是用硅或碳化鈣作為還原劑的,溫度為 1000~1150°C:



部分 KF 可以用 K_2CO_3 或 K_2SiO_3 來代替而不影響產量:



這些方法常需要在高溫下有良好的真空設備。

3. 金屬置換法 活性金屬從其鹽類中被一個活性較小的金

[19] *Chem. and Eng. News* **34**, 1992(1956).

[20] A. A. Bochoar, *Tzvestnaie Metallui*(1930), 508~512; *Chem. Zentr.* (1930), II, 530.

[21] V. A. Plotnikov and Z. A. Yankelevich, *Mem. Inst. Chem. Acad. Sci. Ukrain. S.S.R.* **5**, 39~55(1938) [*C. A.* **32**, 8280²(1938)]; M. A. Kloschko, *J. Applied Physics (USSR)* **9**, 420~433(1936); *Chem. Zentr.* (1937), I, 3450~3451.

[22] G. L. Putnam, *Ind. Eng. Chem.* **30**, 1138(1938).

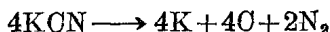
[23] V. D. Polyakov and A. A. Fedorov, *J. Applied Chem. (USSR)* **13**, 1833~1838(1940) [*C. A.* **35**, 5049²(1941)].

[24] P. V. Gel'd et al., *J. Applied Chem. (USSR)* **20**, 800~808(1947) [*C. A.* **42**, 4478⁰(1948)].

屬所置換,看起來似与两个金属的氧化势相矛盾,但事实上在許多場合下可以实现这种置換,这是由于两种金属在較高的温度下揮发度的差別使平衡轉移所致^[25]。鋇^[26]和鉍能从它們的盐类中被鉄置換^[27],实现这种置換所需的温度需視所用的盐类而定。例如,鉄可从碱金属硫酸盐和砷酸盐中在熔点时置換出碱金属来,从硫氰酸盐在 650°C,从硼酸盐和磷酸盐則要 1300~1400°C。

以鈉还原熔融的 KCl,可制得鉀及鈉-鉀合金^[28]。鉍可从鉍榴石用鈣还原而得^[29]。

4. 分解法 碱金属的化合物,如亚鉄氰化物^[30]、氰化物和疊氮化物,能被热分解成碱金属:



合金 鈉的最大用途是用以制造鈉-鉛合金,后者用于制造汽油抗震剂四乙基鉛。这个工业所需之鈉約占其产量之半。少量鈉加到其他各种金属中,可以降低它們的表面張力。含有鋰、鈉、鈣及鉛的軸承合金的性质,优于其他类型的軸承合金。

1. 汞 关于碱金属的汞齐有許多文献报导,其中好些还报导了組成确实的化合物及其生成热^[31]。鍵合汞的能力,以汞碱

[25] J. H. DeBoer, P. Clausing and G. Zecher, *Z. anorg. allgem. Chem.* **160**, 128~132(1927).

[26] S. Graves, *J. Chem. Educ.* **9**, 1274(1932).

[27] L. Hackspill and H. J. Pinck, *Bull. Soc. chim.* **49**, 54~70(1931).

[28] *Chem. Eng. News* **33** (7), 648(1955).

[29] L. Hackspill and G. Thomas, *Compt. rend.* **230**, 1119~1121(1950); G. Thomas, *Ann. Chim.* **6**, 367~405(1951); H. N. Gilbert, *Chem. and Eng. News* **26**, 2604(1948).

[30] B. Ormont and B. A. Petrov, *Monatsh.* **68**, 171~187(1936) [*C. A.* **31**, 61¹(1937)]; B. A. Petrov and B. F. Ormont, *J. Applied Chem. (USSR)* **8**, 1330~1336(1935) [*C. A.* **30**, 5371¹(1936)].

[31] W. Biltz and F. Meyer, *Z. anorg. allgem. Chem.* **176**, 23~45(1928); W. C. Hall, *Phys. Rev.* **53**, 1004~1009(1938); E. Janecke, *Z. Metallkunde* **20**, 113~117(1928); [*C. A.* **22**, 1942³(1928)]; H. E. Bent and A. E. Forziate, *J. Am. Chem. Soc.* **58**, 2220~2223(1936); Y. Inoue and A. Osugi, *J. Electrochem. Soc. Japan* **20**, 502~504(1952); [*C. A.* **47**, 2063 f(1953)].