

如何在基础无机化学实验课中培养本科生的科研思维 ——以实验 “[Co(NH₃)₆]Cl₃ 的制备” 的改革为例

李淑妮*, 翟全国, 蒋育澄, 胡满成

陕西师范大学化学化工学院, 西安 710062

摘要: 针对基础无机化学实验教学中学生理论联系实际能力不足、对实验课不够重视以及实验课教学效果难以达到预期等问题, 本文以[Co(NH₃)₆]Cl₃的制备为教学案例, 通过预设问题促进学生积极思考, 达到深刻理解实验内容的目的。通过新旧教学法的对比, 提出在无机化学实验教学中, 以“问题设置法”进行本科生科学思维培养的改革方案。

关键词: 基础无机化学实验; 问题设置法; 案例分析; 科学思维培养

中图分类号: G64; O6

How to Cultivate Undergraduates' Scientific Thinking in Basic Inorganic Chemistry Laboratory Class: Taking the Experimental Reform of “Preparation of the Complex [Co(NH₃)₆]Cl₃” as an Example

LI Shuni*, ZHAI Quanguo, JIANG Yucheng, HU Mancheng

School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, P. R. China.

Abstract: In the traditional inorganic chemistry laboratory teaching, the students usually don't have the ability to relate theory with the experiment phenomenon and procedure, thus lacking an in-depth understanding about the experiment. Thus, the teaching effect of the inorganic chemistry laboratory is difficult to meet expectations. Here, the classic inorganic experiment “preparation of the complex [Co(NH₃)₆]Cl₃” was taken as a teaching case to cultivate the active thinking ability of the undergraduates, so that the students can have a deep understanding on the experiment. We attempt to point out the reform of “problem-setting method” in inorganic chemistry laboratory teaching in order to cultivate students' scientific thinking and scientific research ability by comparing the old and new teaching methods.

Key Words: Basic inorganic chemistry laboratory; Problem-setting method; Case analysis; Cultivation of scientific thinking

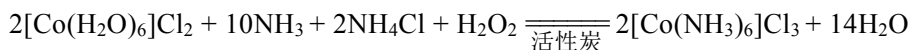
我国著名化学家、教育家戴安邦院士曾经强调:“实验教学是实施全面化学教育的有效形式”^[1]。然而,在传统实验课堂中,学生即使不理解自己所做的实验,也可以“成功”完成实验,而学生对化学实验的认识往往就是将化学试剂去混合制备新物质,学生在其中的作用也只是“照方抓药”^[2],这种情况对于大学一年级的学生来说更是如此。国外流行的有效教学方式之一——Problem-Based Learning (PBL)^[3-6],是以学生为中心,鼓励学生主动参与教学的一种教学模式,通过先提出问题,然后以问题激发学生的学习,达到开发学生智力、提升实验效果的目的。本文拟以大学无机化学中通常都会开设的 “[Co(NH₃)₆]Cl₃ 的制备” 实验^[7-10]为例,尝试以“问题设置法”^[11-14]改进实验教学

法,使学生不仅可以学会传统课堂的实验知识和实验技能,而且可以提高自身的独立学习能力以及科学思维和批判性思维的能力。

1 “ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的制备”的一般教学法

1.1 实验原理和实验过程

$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的制备是以 CoCl_2 为中心金属离子源、 NH_3 为配体,在氧化剂 H_2O_2 和催化剂活性炭的作用下,实现 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ 向 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的转化。



所以,实验的制备过程可分为3步:

第一步,由 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$ 转化为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$, 发生的是配体 NH_3 取代 H_2O 的反应,可通过加入浓氨水来实现转化。

第二步,将 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 转化为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。因中心离子的氧化态发生变化,可通过氧化剂 H_2O_2 的加入来实现转化。

第三步, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的结晶。

利用 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 在不同温度下溶解度的差异除去活性炭,并使产物在低温和大量 Cl^- 存在下结晶析出。

1.2 一般进程

一般,教师常常按如下顺序进行课程:讲述原理→注意事项→演示→学生操作、记录→教师小结。原理和步骤如图1所示,实验时间限定在4 h。

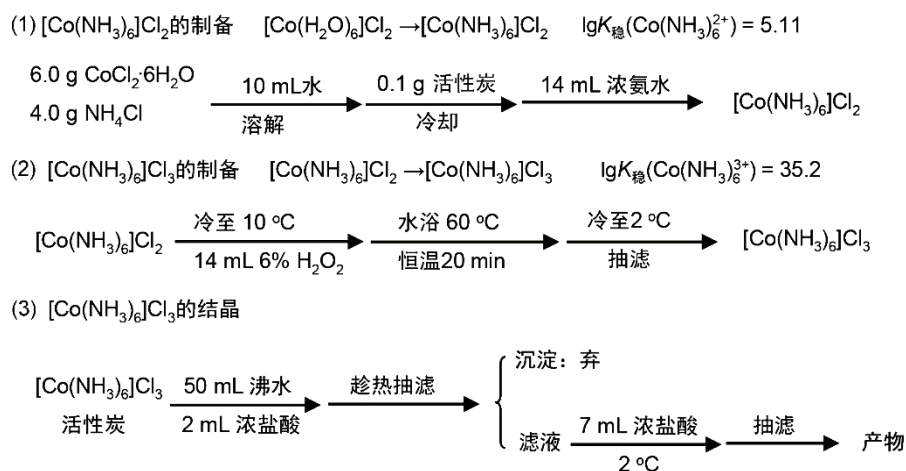


图1 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 制备的流程图

1.3 问题分析

通常将实验的教学目标设定为:掌握无机化学基本操作技能,掌握配合物的制备和提纯方法,在此基础上,希望学生逐步养成观察、记录、分析、归纳实验现象,并能够具备一定的分析问题和解决问题的能力,以全面提升学生的知识、能力、素质,为后续实验课程的学习奠定良好的基础。

但是按照原先的实验进程,大多数学生只能达到熟悉无机化学实验中溶解、抽滤、结晶等基本操作,以及了解配合物制备的基本方法的目的,但却对后面的目标设定疏于完成,体现在:

(1) 较多学生由于在预习中只注意到“如何去完成实验、得到数据”,而未真正理解实验目的,会发生本末倒置的结果,往往实验结果并不理想。

(2) 由于实验过程和注意事项都是教师讲解,几乎是“满堂灌”,没有与学生进行实质性的交流,学生失去了“自主性、独立性”,甚至有些学生会因缺乏理解而导致实验失败。

(3) 没有深刻理解该实验中关联的理论问题, 达不到理论联系应用、活学活用、举一反三的目的, 因而“能够具备一定的分析问题和解决问题的能力, 以全面提升学生的知识、能力、素质, 为后续实验课程的学习奠定良好的基础”也就成了一句空话。

因此, 原有的实验教学方法不能达到对学生思维能力的培养, 需要科学性的改革。

2 “[Co(NH₃)₆]Cl₃ 的制备”的新教法尝试

2.1 问题在哪里?

我们再次学习戴安邦先生的“实验教学是实施全面化学教育的有效形式”一文, 特别是其中的“从智力培训方面来看, 从实验操作到各部分的表达, 学生将得到较全面的训练。在实验过程中, 从形式到实质, 学生都是学习的主体, 他们必须积极主动, 所以收效很高”。那么, 传统实验教学的问题就显现出来, 表现在: (1) 怎样在实验中培养学生的科学素养; (2) 怎样在实验中体现学生是主体; (3) 怎样落实实验中培养学生的科学精神: 求实、求精、求真。

2.2 怎么改?

我们应该从认识上提高, 即结合具体实验, 提出预习提纲, 改变“满堂灌”, 还实验主体予学生, 追求科学思维等素养的提高。

(1) “[Co(NH₃)₆]Cl₃ 的制备”实验预习提纲(实验前发给学生):

① 熟悉实验原理和实验过程, 并思考该实验涉及到化学原理中的哪些基础知识(能斯特公式, 光谱系列, 溶解度等)?

② 本实验以 CoCl₂·6H₂O 开始反应。那么可否直接从 CoCl₃·6H₂O 制备[Co(NH₃)₆]Cl₃, 并说明原因。

③ CoCl₂ 在没有 NH₄Cl 存在时, 遇氨水会生成蓝色沉淀。原料 NH₄Cl 在实验中的作用是什么? CoCl₂·6H₂O 水溶液在加入 NH₄Cl 并溶解后, 颜色发生红到蓝的变化, 请分析为何会发生颜色变化?

④ [Co(NH₃)₆]Cl₂ 向[Co(NH₃)₆]Cl₃ 的转化反应需要什么条件? 如何选择氧化剂?

⑤ 根据[Co(NH₃)₆]Cl₂ 和[Co(NH₃)₆]Cl₃ 的中心离子构型, 判断两者的相对稳定性, 并解释为何可以发生转化。

⑥ 若在除去活性炭的过程中, 发现有橙色晶体析出, 如何处理? 实验中还有哪些步骤是利用物质溶解度的变化来设计实验的?

⑦ 影响此实验产率的关键步骤有哪些? 请说明原因。

⑧ 与[Co(NH₃)₆]Cl₃ 类似的产品还有[Co(NH₃)₅Cl]Cl₂, 请简述验证某产品是[Co(NH₃)₆]Cl₃ 还是[Co(NH₃)₅Cl]Cl₂ 的实验方案。

⑨ 实验中加入 7 mL 浓盐酸析出产物的原理是什么?

⑩ 对于制备实验来说, 产品的纯度是判断实验成功的一个重要依据。请讨论影响本实验目标产物纯度的因素有哪些?

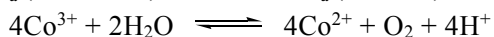
问题的设置有利于提高学生对实验预习的热情, 对实验操作的真正理解, 利于作为实验主体对求实、求精、求真细节的掌控及如何获得理想实验结果的思考。

(2) 教师在备课中不再是走过程, 而是切实地准备问题答案和如何点评、引导学生如何将理论与应用结合和准备。

预备答案:

① 此实验为配合物的生成和配合物的氧化还原反应, 所以需要熟悉能斯特方程的应用。水溶液中配合物形成实际发生的是配体的取代反应, 应熟悉配体的光谱化学系列。此实验有多次冷却和加热的过程, 所以不同条件下配合物溶解度的变化对于配合物的生成、分离和结晶来说非常关键。

② $\varphi_a^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = 1.842 \text{ V}$, $\varphi_a^\ominus(\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}) = 1.229 \text{ V}$ [15], 很显然, 在水溶液条件下, 会发生反应:

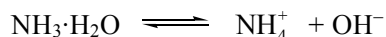


即 Co(III) 在水中不能稳定存在, 容易氧化水放出氧气。所以不能通过 Co³⁺ 原料制备[Co(NH₃)₆]Cl₃,

而且我们也无法获得稳定的 Co^{3+} 原料。

③ 在此实验中, NH_4Cl 必不可少, 因为当氨水和 CoCl_2 溶液直接反应时, 会因为体系中 OH^- 的生成而形成浅蓝色的 $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ 沉淀。

当体系中加入 NH_4Cl 时:



NH_4Cl 解离产生的大量 NH_4^+ 抑制了 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的解离, 有利于 NH_3 的配位作用, 更重要的是, 防止了氨性条件下 $\text{Co}(\text{OH})\text{Cl}$ 沉淀的生成。

$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 水溶液中, 溶液呈现的是 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 配离子的颜色。而当大量 NH_4Cl 存在时, 溶液中大量的 Cl^- 会参与配位, 形成 $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4]^{2-}$, 因配位内界的配体不同, 使得晶体场分裂能不同, 同时配合物的结构也发生变化, 所以溶液的颜色发生变化。学生可将此现象与变色硅胶的变色原理相联系, 进一步加深理解。

表 1 钴(II)配合物的性质

物质	结构形式	配位情况	分裂能/($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)	颜色
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	简单分子	$[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_2$	104	粉红
$\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	简单分子	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2$	104	紫红
$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	链状结构	$\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4$	96	蓝紫
CoCl_2	层状结构	CoCl_6	88	蓝色

④ 在氨水体系中, Co^{2+} 和 Co^{3+} 会分别生成相应的配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, 因此 $\varphi(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+})$ 发生改变:



因此, 我们可以通过计算电对 $\varphi^\ominus(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+})$ 来了解形成配合物前后物质氧化还原性的变化。

$$\varphi^\ominus(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) = \varphi^\ominus(\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{2+}) + 0.0592 \lg([\text{Co}^{3+}]/[\text{Co}^{2+}])$$

根据配位解离平衡和能斯特方程式的应用, 可以得到 $\varphi^\ominus(\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{3+}/\text{Co}(\text{NH}_3)_6^{2+}) = 0.06 \text{ V}$ 。

由此可见, 当不稳定的 Co^{3+} 形成氨配合物后其氧化性大大降低, 相反, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 具备了较强的还原性。所以, 在实验中可以通过氧化 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的方式获得 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 。虽然, 理论上用氧气就可以实现上述转化, 但在实际制备中, 很少用鼓空气于体系中的方法来进行氧化过程, 这主要是因为氨具有挥发性的缘故, 而通常是使用不引入杂质的 H_2O_2 作氧化剂, 而且在反应最后, 过量的氧化剂可经加热分解。

⑤ $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 转化为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 时, 从表观看, 中心金属离子失去了一个电子, 发生了氧化态的变化。一般情况下, 大家认为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 的稳定性较低, 因此可以容易地转化为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 。那么, 从结构来说, 为什么八面体构型的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 稳定性较低呢? 袁舜遗和骆仲义^[16]从价键理论、晶体场理论和分子轨道理论详细讨论了 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 的中心离子电子组态, 并给出了各个化合物稳定性的依据。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 中 Co^{2+} 的 7 个 d 电子采取 $t_{2g}^5 e_g^2$ 的高自旋排布方式, 而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中 Co^{3+} 的 6 个 d 电子采取 $t_{2g}^6 e_g^0$ 的低自旋排布方式。从价键理论来说, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$ 中 Co^{2+} 采取 sp^3d^2 的外轨型杂化方式, 而 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 中 Co^{3+} 采取 d^2sp^3 杂化方式参与成键。所以, 在水溶液中, 具有取代活性的 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, 其结构中的 NH_3 很容易被水分子所取代, 相反, 内轨型的惰性 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ 则在水中非常稳定。

⑥ 在实验中, 为了除去产物中混有的催化剂活性炭, 将混合物用一定量的沸水溶解, 然后进行热抽滤, 实现产物和活性炭的分离。然而, 学生如果加热的时间过长, 水量会明显减少, 此种情况

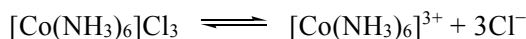
下, 极易造成产物的不完全溶解。所以, 实验过程应根据实际情况, 进行适当补水, 以保证产物全部溶解。

此实验中, 配合物生成时的冰水浴冷却以降低溶解度, 以及加热至沸以增加溶解度, 都利用了物质溶解度随温度不同而变化的特性, 因此, 清楚每一步操作所要达到的效果, 则可以保证实验的成功率。

⑦ 此实验的关键步骤为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 的氧化, 因此, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ 的生成和充分被氧化是得到高产率 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 粗产物的前提。因此, 温度控制和 H_2O_2 的充分反应是关键。在产物与活性炭分离过程中, 产物的全部溶解和最终溶液的体积是影响产率的关键因素。

⑧ 首先, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的颜色有很大差异。 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 为橙色, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 为紫红色。其次, 两个配合物的外界 Cl^- 数目不同。1 mol $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 分别溶于水后, 因为外界所解离出的 Cl^- 的数量不同, 可以采用 AgNO_3 溶液滴定的方法计算出外界 Cl^- 的数量。

⑨ 水溶液中, 产物会发生溶解:



在最后得到的溶液中, 加入大量浓盐酸引入了大量 Cl^- , 同离子效应使得产物可以快速析出。王康等^[7]利用 $3.0\text{--}6.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的盐酸, 也成功得到了 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 。

⑩ 在该反应体系中, NH_3 、 OH^- 、 H_2O 、 Cl^- 等都可以和 Co^{2+} 以及 Co^{3+} 配位, 因此在反应体系中最终可能生成的配合物可能有 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ 、 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 以及 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ ^[17-19], 不会生成 $\text{trans-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 和 $\text{cis-}[\text{Co}(\text{NH}_3)_4\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ^[20]。由于体系中加入大量浓氨水, 因此 Co^{2+} 形成的配合物主要为 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ ^[18]。在加入过氧化氢后, Co(III) 形成的配合物会因为实验条件的不同而不同。例如, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_3$ 和 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]\text{Cl}_2$ 在溶液pH变化时可互相转化, 而且在 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 就会分解^[19,21]。所以, 对于本实验来说, 在反应温度不高于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 大量氨的存在有利于橙黄色 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ 的生成。随着温度升高, 且溶液中有大量 Cl^- 存在时, 会发生 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]\text{Cl}_2$ 向 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的转化。例如, 生成 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 的反应温度为 $85\text{ }^\circ\text{C}$, 且在反应体系加入了大量的浓盐酸来实现 Cl^- 取代 H_2O 的过程, 产物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$ 为紫红色结晶。

因此, 对本实验来说, 反应温度不高于 $60\text{ }^\circ\text{C}$ 是保证产物纯度的重要条件。此外, 同时控制盐酸浓度过高以免大量 Cl^- 引入也是必要的。

2.3 课程实施及效果

(1) 课程实施仍然在4课时内: 教师讲解原理、反应→提问学生→讨论→教师点评、引导→视频→学生操作、记录→教师小结。

期间教师巡回检查、指导; 学生实验过程气氛平静、有序, 按时顺利完成。

(2) 效果: 从学生完成实验过程和记录检查, 显示出比改革前质量的显著提高, 学生探究意识显著。这也正是我们所希望的。

3 结语

通过在基础无机化学实验中进行“问题教学法”的教学改革, 达到了预期效果:

(1) 该方法可以让学生充分展开思考, 充分理解一个实验的目的, 达到举一反三的效果, 知道自己该做什么、该怎么做、该收获什么。这种做法有利于对学生科研思维的培养, 与在基础课中培养学生的科研意识^[22]有异曲同工之处。

(2) 在实验中, 一改教师“满堂灌”的现象, 树立了“学习中以学生为主体”的思想。虽然在学生讲解、讨论中用了一些时间, 但缩短了教师单独讲解的时间, 增强了学生对实验的理解, 而且实验的操作速度以及准确性也得到了提高; 相应地, 还提高了学生的独立自主性, 实验报告也更加完善。这正是我们的目标。

(3) 改革取得的另一项成果是, 学生对科学研究有了浓厚兴趣。例如, 有的学生在实验报告中

总结出了钴(II)和钴(III)的氨配合物的氧化还原能力变化,如图2所示。这表现出学生对实验的认识已经从以前的“照方抓药”,到积极主动地深刻理解实验原理,具有在实验中锻炼自己科研思维的意识,使实验课变成验证理论的重要形式。

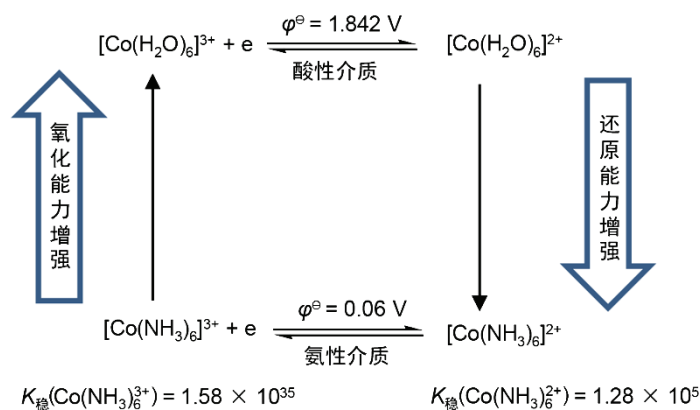


图2 钴(II)和钴(III)配合物的氧化还原能力变化

参 考 文 献

- [1] 戴安邦. 实验室研究与探索, **1994**, No. 3, 1.
- [2] Kelly, O. C.; Finlayson, O. E. *Chem. Educ. Res. Pract.* **2007**, 8 (3), 347.
- [3] Ram, P. J. *Chem. Educ.* **1999**, 76 (8), 1122.
- [4] Jansson, S.; Söderström, H.; Andersson, P. L.; Nording, M. L. *J. Chem. Educ.* **2015**, 92 (12), 2080.
- [5] Hicks, R. W.; Bevssek, H. M. *J. Chem. Educ.* **2012**, 89 (2), 254.
- [6] Flynn, A. B.; Biggs, R. J. *Chem. Educ.* **2012**, 89 (1), 52.
- [7] 王康, 张家宝, 马永旺, 折彤彤, 田华, 韩晓霞. 大学化学, **2017**, 32 (12), 74.
- [8] 陈虹锦, 马荔, 马欣, 谢少艾, 张卫. 实验室研究与探索, **2007**, 26 (3), 30.
- [9] 吴平, 任红, 曹雪玲, 陈萍. 化学试剂, **2014**, 36 (7), 670.
- [10] 贾忠明, 史根生. 内蒙古民族大学学报, **2009**, 15 (4), 128.
- [11] 张静, 赵宇, 张大海. 化学教育, **2016**, 37 (18), 24.
- [12] 刘宝国. 化学教学, **2009**, No. 5, 23.
- [13] 王敏. 化学教育, **2010**, 31 (s2), 248.
- [14] 于鹤伟. 化学教学, **2016**, No. 3, 42.
- [15] 姚允斌, 解涛, 高英敏. 物理化学手册. 上海: 上海科学技术出版社, 1985: 816, 1133, 1135.
- [16] 袁舜遗, 骆仲义. 化学通报, **1981**, No. 1, 51.
- [17] 赵鑫, 蒋军泽, 王雅岚, 刘建萍, 胡小莉, 李原芳. 西南师范大学学报(自然科学版), **2016**, 41 (7), 181.
- [18] 廖元杭. 有色金属(冶炼部分), **2012**, No. 11, 1.
- [19] Chen, Y.; Christensen, D. H.; Nielsen, O. F.; Pedersen, E. J. *Mole. Struct.* **1993**, 294 (93), 215.
- [20] Jackson, W. G. *Polyhedron* **2006**, 25 (9), 1955.
- [21] Halmos, Z.; Wendlandt, W. W. *Thermochim. Acta* **1972**, 5 (2), 165.
- [22] 杨奇, 陈三平, 谢钢, 高胜利. 中国大学教学, **2016**, No. 4, 31.