

$Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的纳米晶结构计算及环境属性

陈洪, 胡波, 宫斯宁, 陈敬中, 王长娟, 潘会, 吴秀玲*

教育部纳米矿物材料及应用工程研究中心, 中国地质大学材料科学与化学工程学院, 湖北武汉 430074

摘要: $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体具有与锰氧化物及锰氢氧化物类似的微结构, 在生成环境与晶体化学微结构方面有明显的环境属性, 是一种新生环境矿物. 为研究其纳米晶结构、最佳纳米尺度和环境矿物属性, 在溶液法合成该配合物晶体的基础上, 采用纳米晶参数计算方法, 对该配合物纳米级微粒的晶胞数、原子数、表面原子数和表面活性随微粒在纳米尺度范围内的变化进行了计算, 对比锰氢氧化物结构, 发现该配合物晶体活性、表面效应与颗粒尺度有密切关系, 内部结构具有鲜明的环境属性. 结合晶体颗粒的比表面积与总原子数相对颗粒尺度的变化关系, 理论上确定了该颗粒最佳纳米化尺度为 138 nm, 为此类物质纳米晶在环境方面的研究应用奠定了基础.

关键词: $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; 晶体结构; 纳米晶粒; 纳米材料; 结构稳定性与化学活性; 环境属性.

中图分类号: P578; P958

文章编号: 1000-2383(2009)04-0629-06

收稿日期: 2008-08-12

Nano-Crystal Calculation and Environmental Significance of the Complex $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

CHEN Hong, HU Bo, GONG Si-ning, CHEN Jing-zhong, WANG Chang-juan, PAN Hui, WU Xiu-ling*

Engineering Research Center of Nano-Geomaterials of the Ministry of Education, Faculty of Materials Science and
Chemical Engineering, China University of Geosciences, Wuhan 430074, China

Abstract: The complex $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ is a new environmental mineral. Its micro-structure is similar to that of manganese oxide and manganese hydroxide. The formation environment and micro-crystal structure have obvious environmental attribute. In order to investigate the nano-crystal structure, the optimum dimension, and the environment significance, we used the nano-crystal calculation method on the basis of the crystal structure of the title compound to discuss the crystal cell numbers, the atomicity, the surface layer atomicity and its proportion. By comparing the structure of manganese oxide and manganese hydroxide with the compound, we discuss its environmental attribute. It is found that the activity of the compound and surface effects are closely related with the particle size, and its inherence structure has obvious environmental attribute. Finally, we theoretically carry on the computation discussion to turning compounds into nanometer particle. The optimum dimension of its nano-particle is theoretically determined to be about 138 nm.

Key words: $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$; crystal structure; nanocrystals; nanocrystalline materials; chemical activity and stability; environmental significance.

富含有机质的地段是锌矿化的有利部位(梁书艺, 1997), 锌的矿物通常易在有机质存在的条件下形成(苏春利王焰新, 2006), 此类锌的矿物通过有机物配离子与锌离子以配位键结合, 化学上定义为配

合物. 锌的配合物作为与生物体亲和性强的物质, 极易在自然的溶液新环境中生成, 具有鲜明的环境属性. 因此, 近年来锌的配位化学性质一直是倍受化学家关注的研究热点(Moulton *et al.*, 2001; Wu *et*

基金项目: 国家自然科学基金项目(Nos. 40872039, 40572114); 高等学校博士学科点专项科研项目(No. 20060491504); 中国地质大学“创
新人才”和中国地质大学第六届“挑战杯”项目(No. cugtb0704).

作者简介: 陈洪(1986-), 男, 硕博连读生, 研究方向为矿物材料及微结构. * **通讯作者:** 吴秀玲, E-mail: xlwu@cug.edu.cn

al., 2004; Mohamed and El-Wahab, 2005).

有关金属/肉桂酸多元配合物的合成与研究鲜有报道(Guo *et al.*, 2006), 对锌/肉桂酸人工配合物晶体进行纳米晶结构计算及环境属性方面探讨更无人涉及. 本课题小组结合自然温度条件, 以肉桂酸(PhCH=CHCOOH)、1, 10-邻菲咯啉(1, 10-phen)及碳酸锌为原料, 利用蒸发溶液法合成了配合物晶体 $Zn_3(PhCH=CHCOO)_6(phen)_2 \cdot H_2O$, 并通过 X 射线单晶衍射实验测定了结构(Wang *et al.*, 2007), 本文结合所测得的数据讨论了配合物的环境矿物属性, 并对其纳米级颗粒晶体化学属性进行了计算, 为探讨该类锌配合物晶体颗粒的纳米属性提供了理论依据.

1 合成方法

实验取 0. 125 g $ZnCO_3$ 溶解在 20 mL、溶有 0. 198 g 1, 10-邻菲咯啉和 0. 144 g 肉桂酸的乙醇与水的混合溶液(体积比为 1 : 1)中, 将混合液置于磁力搅拌仪中, 在温度为 60 °C 的状态下搅拌 1 h. 将溶液过滤, 滤去部分白色未溶物, 澄清液静置, 约 1 d 后溶液中有无色晶体长出, 产率约 65%(以 Zn 计).

2 合成物质化学成分

化学成分采用 Perkin-Elmer 2400 型元素分析仪分析, 通过元素分析得出分子式为 $C_{78}H_{60}Zn_3N_4O_{13}$, 理论上 C、H、N 元素含量应该分别为 63. 35%、4. 33% 和 7. 58%, 实际测得 3 种元素含量分别为 63. 33%、4. 27% 和 7. 65%.

3 晶体结构分析

单晶结构测定使用 Bruker SMART Apex II CCD 面探衍射仪. 将配合物晶体封于毛细管中, 置于单晶衍射仪上, 使用单色的 $Mo-K\alpha$ 射线($\lambda = 7. 1073 \times 10^{-2}$ nm)和 $\Psi/2\theta$ 扫描方式, 全部数据经 SADABS 程序校正(Sheldrick, 2003), 结构分析程序为 SHELXL-97(Sheldrick, 1997), 配体采用理论加氢, 对非氢原子坐标和各向异性温度因子进行全矩阵最小二乘法精修(F^2), Wang *et al.* (2007)对晶体结构分析进行了详细描述. 晶体结构如图 1 所示, 其基本数据见表 1. 根据三斜晶系体积计算公式:

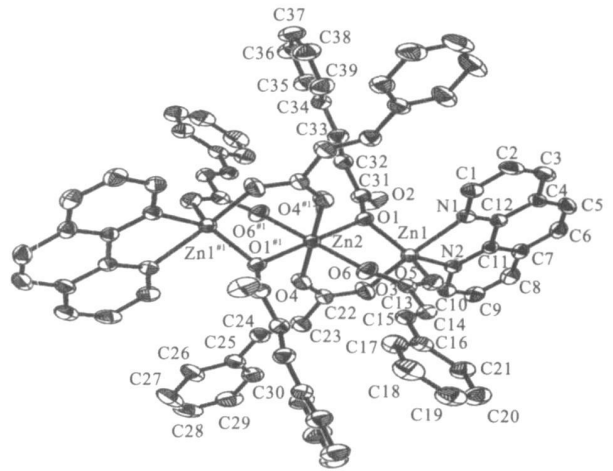


图 1 $Zn_3(PhCH=CHCOO)_6(phen)_2 \cdot H_2O$ 的晶体结构
Fig. 1 Projection of $Zn_3(PhCH=CHCOO)_6(phen)_2 \cdot H_2O$ structure with the labeling scheme

表 1 $Zn_3(PhCH=CHCOO)_6(phen)_2 \cdot H_2O$ 配合物的晶体学数据

Table 1 Single crystal X-ray diffraction data and refinement details for $Zn_3(PhCH=CHCOO)_6(phen)_2 \cdot H_2O$

配合物	晶体学数据
分子式	$C_{78}H_{60}Zn_3N_4O_{13}$
分子量	1 457. 41
晶系	三斜晶系
空间群	$P\bar{1}$
a (nm)、 b (nm)和 c (nm)	1. 152 0、1. 175 6 和 1. 388 9
α (°)、 β (°)和 γ (°)	74. 890(5)、71. 059(4)和 82. 030(3)
分子数 z	1
体积 V (nm^3)	1. 714 6

$V = abc[1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma]^{1/2}$, 其最小晶胞体积 $V = 1. 714 6 nm^3$.

4 $Zn_3(PhCH=CHCOO)_6(phen)_2 \cdot H_2O$ 晶体结构参数计算

4.1 $Zn_3(PhCH=CHCOO)_6(phen)_2 \cdot H_2O$ 纳米结构参数的计算与分析

选定 $Zn_3(PhCH=CHCOO)_6(phen)_2 \cdot H_2O$ 的单一晶胞如图 2 所示, 运用矿物纳米结构计算的理论方法(陈敬中, 2001)得出该晶体参数如下:(1)根据三斜晶系体积计算公式 $V = abc[1 - \cos^2 \alpha - \cos^2 \beta - \cos^2 \gamma + 2\cos \alpha \cos \beta \cos \gamma]^{1/2}$, 其最小晶胞体积 $V = 1. 714 6 nm^3$. (2)晶体单个晶胞平行于(001)面的面积为 $1. 354 4 nm^2$. (3)单个晶胞所含原子数为

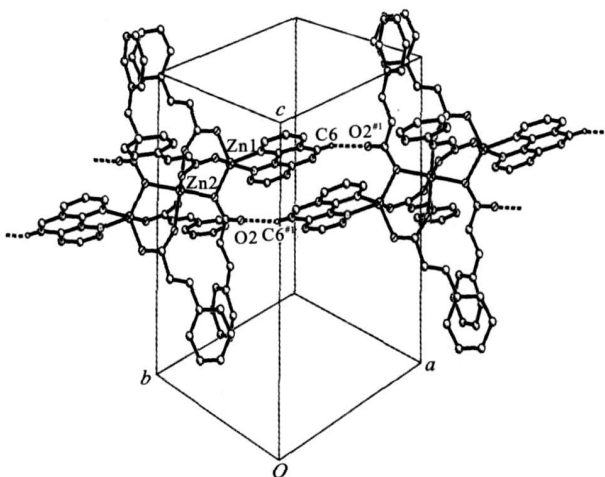


图 2 晶体单个晶胞
Fig. 2 Unit cell of the crystal

154, 其中 Zn 原子 3 个, C 原子 74 个, N 原子 4 个, O 原子 13 个, H 原子 60 个.

4.2 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 微粒最小纳米化尺度探讨

4.2.1 晶粒基本形状的确定 由于合成晶体属于三斜晶系, 其单晶胞形状如图 3, 综合分析设定为短柱状(与晶胞形状相同, 边长与高的比例为 a/c). 晶粒碎裂的形状与其结构有关, 晶粒平行与(010)面存在强的氢键作用, 其结合力较其他晶面方向的共价键结合力弱, 层与层之间容易裂开(陈建新等, 2006). 因此, 从 c 轴方向看, 一层 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 应该最为稳定. 参考其晶胞参数, 一层 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 厚度为 1.1507 nm, 那么 b 轴最稳定尺度为 1.1507 nm. 故易沿 b 轴形成片状碎片.

4.2.2 晶体最佳纳米粒子探讨 如图 4 所示, 参考 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶胞参数可以得到其面积为 $9 \times a \times c = 14.3998 \text{ nm}^2$, 厚度为 1.1756 nm. 综上所述, 可以把面积为 14.3998 nm^2 ,

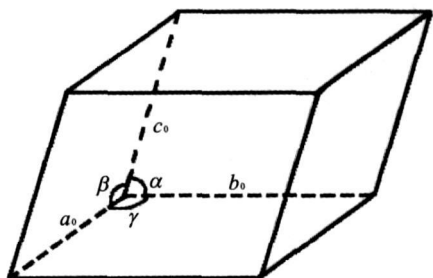


图 3 标题配合物的晶胞结构

Fig. 3 Crystal structure of complex



图 4 假设最小稳定颗粒示意
Fig. 4 Minimized stable particle of complex

厚度为 1.1756 nm 的晶体微粒假定为稳定状态下最小微粒, 其体积为 $14.3998 \times 1.1756 = 16.9291 \text{ nm}^3$. 按照公式, 径厚比 = 长径值/厚度值 = $3c/b$, 得出径厚比为 3.6158 : 1.

4.2.3 晶体纳米结构参数的计算 根据最小稳定颗粒的径厚比关系, 以短柱状为纳米 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 晶体的基本形状, 柱状微粒边长 c 作为衡量微粒大小的尺度来计算不同尺度纳米微粒所含有的特征数据. 分别选 c 的长度为 500、400、300、200、100、50、10、5 和 3 nm, 旨在找出该晶粒从微米到纳米级变化时各参数的规律.

计算中, 根据公式(韩炜等, 2005):

表 2 不同粒径微粒中所含的晶胞数和原子数

Table 2 Cell number and atomicity in particles with different granularities

$c(\text{nm})$	$v(\text{nm}^3)$	$P_1(\text{个})$	$N_1(\text{个})$
500.00	28 675 406.16	16 723 962	2 642 385 922
400.00	14 681 807.95	8 562 668	1 352 901 592
300.00	6 193 887.73	3 612 376	570 755 359
200.00	1 835 225.99	1 070 334	169 112 699
100.00	229 403.25	133 792	21 139 087
50.00	28 675.41	16 724	2 642 386
10.00	229.40	134	21 139
5.00	28.68	17	2 642
3.00	6.19	4	571

表 3 颗粒尺度与表面积、比表面积、表面晶胞数关系

Table 3 Surface atomicity, surface area, specific surface area and surface cell number with different granularities

$c(\text{nm})$	$S_1(\text{nm}^2)$	$S_2(\text{nm}^{-1})$	$P_2(\text{个})$	$N_2(\text{个})$
500.00	667 721.74	0.02	433 341	68 467 943
400.00	427 341.92	0.03	276 797	43 733 986
300.00	240 379.83	0.04	155 192	24 520 339
200.00	106 835.48	0.06	68 525	10 827 004
100.00	26 708.87	0.12	16 797	2 653 979
50.00	6 677.22	0.23	4 035	637 582
10.00	267.09	1.16	115	18 121
5.00	66.77	2.33	18	2 792
3.00	24.04	3.88	3	525

单颗粒总晶胞数 $P_1 = \text{单颗粒体积 } V / \text{单晶胞的体积 } (V_{\text{单晶胞}})$, 即可得到纳米微粒所含的总晶胞数。

根据公式: 单颗粒总原子数 $N_1 = \text{单晶胞原子数 } (N_{\text{单晶胞原子数}}) \times \text{单颗粒总晶胞数 } (P_1)$, 可以求出微粒中的原子数, 计算结果见表 2。

根据公式:

单颗粒表面积 $S_1 = 2 \times (a \times b + a \times c + b \times c)$;

单颗粒比表面积 = 单颗粒表面积 $S_1 \div$ 单颗粒体积 V_1 ;

单颗粒表面晶胞数 $P_2 = \text{单颗粒表面积 } S_1 / \text{单晶胞平均面积} - \text{总棱长} / \text{单晶胞平均轴长} + 8$;

单颗粒表面原子数 $N_2 = \text{单个晶胞原子数} \times \text{单颗粒所含晶胞数}$, 计算结果见表 3。

5 纳米性质计算

5.1 微粒的总晶胞数、总原子数与粒径的关系

由图 5a 和 5b 可知, 随着晶粒粒度的增大, 颗粒含有的总晶胞数也增加, 相应地颗粒含有的总原子

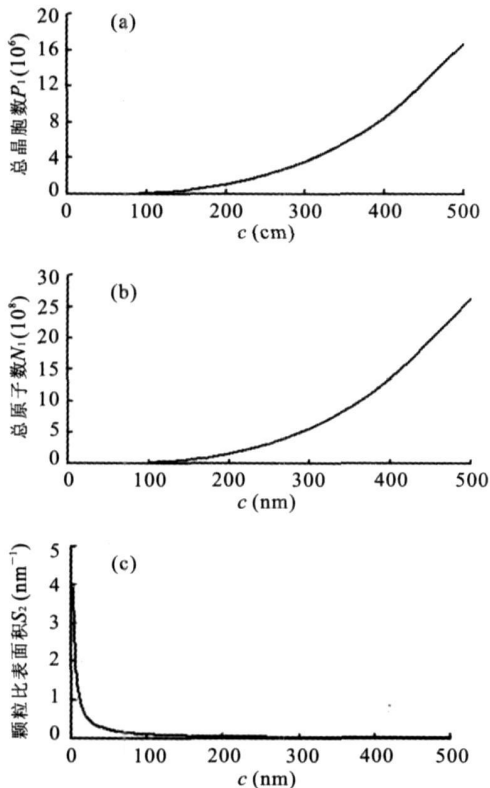


图 5 总晶胞数(a)、总原子数(b)和颗粒比表面积(c)随粒径变化关系

Fig. 5 Curves of the crystal cell number (a), the total atomicity variation (b), and specific surface (c) with the granularity

数也增加, 在大于纳米尺度时增幅比较明显. 说明晶体含有的结构单元越多, 晶体结构越完整, 稳定性越强. 随着晶粒粒度的增大, 晶体颗粒表现出相当的稳定性.

5.2 颗粒表面积、比表面积、表面晶胞数与晶粒尺度关系

从图 5c 可以看出, 随着颗粒尺度的增加, 颗粒的比表面急剧下降, 粒径大于 200 nm 以后颗粒比表面积变化很小, 由于比表面积与粒子活性成正比, 所以随着颗粒尺度增加, 配合物 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 粒子活性急剧下降. 图 6a 显示, 随着颗粒尺寸的变化, 曲线切线斜率不断变小, 单颗粒原子数与原子总数并不成比例变化, 随着粒子尺寸的不断增大, 粒子表面原子占总原子比例不断减小. 图 6b 的表面晶胞数与总晶胞数曲线上切线斜率随粒子尺度的增加进一步减小也说明了以上变化趋势. 由于表面原子数与总原子数之比及晶胞数与总晶胞数之比反应颗粒的表界面效应密切相关, 认为粒子纳米性能与粒径密切相关.

5.3 晶体最佳纳米尺度

图 7 表示颗粒比表面积和颗粒总原子数对颗粒长度在同一坐标中的关系曲线, 两条曲线交于一点.

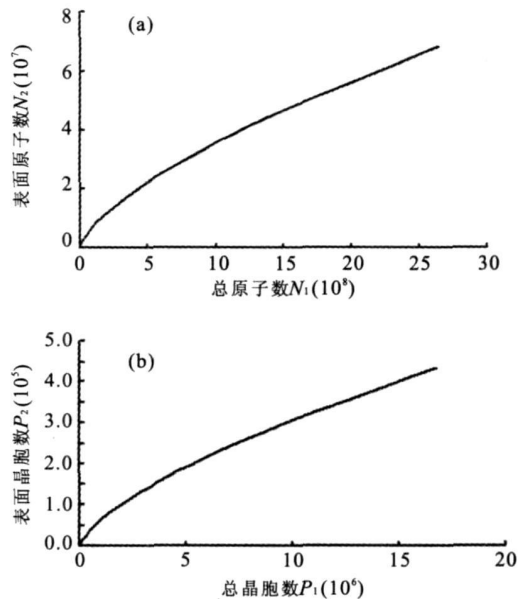


图 6 颗粒表面原子数随总原子数变化关系(a)和颗粒表面晶胞数与总晶胞数关系(b)

Fig. 6 Relationship between the surface atomicity and the total atomicity (a), and relationship between the surface cell number and the total cell number (b)

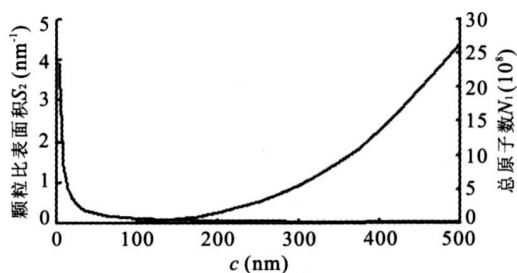


图7 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 颗粒最佳纳米尺度

Fig. 7 Optimized dimension of $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ nano-particle

颗粒的比表面积可表征晶体的化学活性,总原子数可表征晶体的稳定性,长度值则可表征晶体的粒度。由此,认为两条曲线的交点即为晶体化学活性与稳定性的平衡点,此时的长度值表现了晶体的最佳纳米尺度。图中显示,晶体的最佳纳米尺度(c 轴长度)在 138 nm 左右。

6 环境属性

$Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 实质为一种新生环境矿物,其合成条件和微观结构研究表明它具有一定的环境属性。

6.1 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 生成环境

实验合成 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的原料为天然肉桂酸、碳酸锌与 1,10-邻菲咯啉。合成的温度为 60°C ,溶液 pH 值为未经人工调节的酸性值,配合物的生成条件与医药、食品、化工等工业污染排放的废水环境条件相当,用此相关企业排放的废水可能生成此系列的配合物。同时,该配合物形成时包含的丰富表面羟基和分子孔道,可吸附废水中的毒害重金属离子,形成表面络合物(鲁安怀,2002)。进一步研究相关企业工业废水环境下类似 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的合成及纳米晶颗粒的纳米属性,可能为重金属污染处理带来新的思路。

6.2 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构与环境属性

单晶衍射显示晶体分子结构如图 1 所示(其中不包括氢原子,N 原子来自吡啶环,O 原子来自肉桂酸羧基氧)。分子中 3 个在锌原子通过 6 个羧基桥

连,其中 4 个羧基与外围锌原子共二齿连接,其余的羧基以单齿桥连的形式存在,中心的 $Zn1$ 原子位于结晶学倒转的位置,通过肉桂酸羧基中的氧形成八面体配位, $Zn1$ 原子被邻菲咯啉基的两氮原子 $N1$ 、 $N2$ 及 3 个氧原子 $O1$ 、 $O3$ 和 $O5$ 环绕,其在化合物中的配位环境可以认为是被扭曲了的三角双锥,其中羧基中的 $O3$ 原子和邻菲咯啉基中的 $N(1)$ 原子占据顶点位置。此八面体配位与锰氧化物中的 $[\text{MnO}_6]$ 相似,易形成相应的孔道结构,在特殊的环境下可以容纳金属离子或水分子(刘瑞等,2003)。同时,配合物分子经 $\pi\pi$ 堆积相互作用联结,跨平面的 phen-phen 距离为 0.335 6 nm,基于这种堆积作用,复杂的分子沿 $[110]$ 方向组装成一维链(图 2)。此种具有纳米级结构间隙的颗粒和分子链,在纳米化后其微观结构与锰的氧化物十分相似,具有内外表面积大和微观孔道结构特征(高翔等,2002),在化学元素固着和吸附方面有着重要的作用(田甜等,2007), $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 的纳米晶将是无机材料研究领域一种新的活性物质。

7 结论

在自然条件下合成的新型晶体 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,其生成环境及晶体化学微结构具有与 $[\text{MnO}_6]$ 相似的微观孔道结构和环境属性。用纳米结构计算的方法对新晶体纳米晶晶体化学结构及相关纳米属性进行了详细的计算讨论,发现该配合物晶体活性、表面效应与颗粒尺度有密切的关系,该配合物纳米级颗粒在一定尺度能达到尺度与表面效应及颗粒活性的最优化。结合晶体颗粒的比表面积与总原子数相对颗粒尺度的变化关系,计算得出 $Zn_3(\text{PhCH}=\text{CHCOO})_6(\text{phen})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 纳米晶颗粒最佳应用尺度为 138 nm,为运用纳米技术开发该新型自然环境矿物提供了有效理论依据,相关实验研究有待进一步深入。

致谢:本文得到了中国地质大学(武汉)材料科学与化学工程学院陈瀛博士和王贤文博士的悉心指导与大力支持,在此表示衷心的感谢!

References

- Chen, J. X., Wang, J. K., Yin, Q. X., et al., 2006. Crystal morphology prediction of hydrocortisone. *Journal of Tianjin University*, 39: 3-6 (in Chinese with English abstract).

- Chen, J. Z., 2001. The modern crystal chemistry theory and method. Higher Education Press, Beijing, 595—596 (in Chinese).
- Gao, X., Lu, A. H., Zheng, Z., et al., 2002. Review of the application of manganese oxide and hydroxide to the purification of the polluted water system. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 22(3): 77—82 (in Chinese with English abstract).
- Guo, G. Q., Wang, X. W., Chen, F. P., et al., 2006. Bis(2,2'-bipyridine- $k^2 N, N'$) (hippurato- $k^2 O, O'$) cadmium (II) perchlorate dihydrate. *Acta Cryst.*, E62: 2796—2798.
- Han, W., Chen, J. Z., Wu, C. F., 2005. The calculation and structural characteristics of minimum and optimum talc nanoparticles. *Acta Petrologica et Mineralogica*, 24(2): 139—144 (in Chinese with English abstract).
- Liang, S. Y., 1997. Preliminary researches on the biological genesis of Pb Zn ore deposits in Northeast Guangxi. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 17(1): 90—95 (in Chinese with English abstract).
- Liu, R., Qin, S., Lu, A. H., et al., 2003. The tunnel structure of manganese oxides and hydroxides and environmental significance. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 23(4): 28—33 (in Chinese with English abstract).
- Lu, A. H., 2002. Environmental Properties of Minerals and Natural Self-purification of Inorganic Minerals. *Bulletin of Mineralogy Petrology and Geochemistry*, 21(3): 192—196 (in Chinese with English abstract).
- Mohamed, G., El-Wahab, Z. H. A., 2005. Mixed ligand complexes of bis(phenylimine) schiff base ligands incorporating pyridinium moiety, synthesis, characterization and antibacterial activity. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 61(6): 1059—1068.
- Moulton, B., Rather, E. B., Zaworot, M. J., et al., 2001. Interpenetration of covalent and non-covalent networks in the crystal structures of $\{[M(4, 4'$ -bipyridine) $](NO_3)_2] \cdot 2p$ -nitroaniline $\}_n$ where M=Co, 1, Ni, 2, Zn, 3. *Crystal Engineering*, 4: 309—317.
- Sheldrick, G. M., 1997. SHELXL-97; Program for the refinement of crystal structure. University of Göttingen Press, Germany.
- Sheldrick, G. M., 2003. SADABS; Program for empirical absorption correction of area detector data. University of Göttingen Press, Germany.
- Su, C. L., Wang, Y. X., 2006. Pollutant characteristics and pollution control of heavy metal contaminants in sediments of Moshui Lake, Wuhan, China. *Journal of Mineralogy and Petrology*, 26(2): 111—116 (in Chinese with English abstract).
- Tian, T., Luo, H. Y., Yang, C., et al., 2007. Preparation of high purity and high specific surface area Mn_3O_4 from primary manganese ores. *Earth Science—Journal of China University of Geosciences*, 32(1): 119—122 (in Chinese with English abstract).
- Wang, X. W., Chen, F. P., Chen, L., et al., 2007. Crystal structures and fluorescent properties of two linear trinuclear zinc (II) complexes. *Journal of Molecular Structure*, 842: 75—80.
- Wu, H. L., Gao, Y. C., Yu, K. B., 2004. (Trans-Cinnamato-O) (tris(2'-benzimidazolylmethyl) amine) zinc (II) nitrate dimethylformamide solvate monohydrate. *Transition Met Chem*, 29: 175—182.

附中文参考文献

- 陈建新, 王静康, 尹秋响, 等, 2006. 氢化可的松晶体形貌预测. 天津大学学报, 39: 3—6.
- 陈敬中, 2001. 现代晶体化学—理论与方法. 北京: 高等教育出版社, 595—596.
- 高翔, 鲁安怀, 郑辙, 等, 2002. 锰的氧化物和氢氧化物在污染水体净化中的应用研究现状. 矿物岩石, 22(3): 77—82.
- 韩炜, 陈敬中, 吴驰飞, 2005. 滑石的最小及最佳纳米粒子的结构表征与计算. 岩石矿物学杂志, 24(2): 139—144.
- 梁书艺, 1997. 桂东北铅锌矿床生物成因的初步研究. 矿物岩石, 17(1): 90—95.
- 刘瑞, 秦善, 鲁安怀, 等, 2003. 锰氧化物和氢氧化物中的孔道结构矿物及其环境属性. 矿物岩石, 23(4): 28—33.
- 鲁安怀, 2002. 矿物环境属性与无机界天然自净化功能. 矿物岩石地球化学通报, 21(3): 192—196.
- 苏春利, 王焰新, 2006. 武汉市墨水湖沉积物重金属污染特征与防治对策. 矿物岩石, 26(2): 111—116.
- 田甜, 罗红玉, 杨超, 等, 2007. 用软锰矿直接制备高纯高比表面四氧化三锰. 地球科学——中国地质大学学报, 32(1): 119—122.