

新型水合稀土多硼酸盐 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$) 的合成与结构

李林艳^{1,2} 廖复辉¹ 李国宝¹ 林建华^{*,1}

(¹ 北京大学稀土材料化学与应用国家重点实验室, 化学与分子工程学院, 北京 100871)

(² 清华大学核能与新能源技术研究院, 北京 102201)

摘要: 采用熔融硼酸法在 200 °C 下合成了一种具有层状结构的新型水合稀土多硼酸盐, $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$), 并利用粉末 X 射线衍射技术确定了它的结构。 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 晶体属于单斜晶系、 $P2_1/c$ 空间群, 它的基本构建单元(FBB)是由 3 个 BO_4 和 2 个 BO_3 组成的双三元环, $[\text{B}_5\text{O}_{12}](2\Delta+3\text{T})$ 。每一个 FBB 和邻近的 4 个 FBB 通过共用氧原子相连, 形成了具有九元环窗口的层状硼酸根基团, 稀土离子位于九元环中心附近。CSD: 391317。

关键词: 稀土; 多硼酸盐; 结构

中图分类号: O614.33*4; O614.33*5

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2005)07-0949-06

Synthesis and Structure of a Novel Hydrated Rare Earth Polyborate, $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$)

LI Lin-Yan^{1,2} LIAO Fu-Hui¹ LI Guo-Bao¹ LIN Jian-Hua^{*,1}

(¹State Key Laboratory of Rare Earth Materials Chemistry and Applications,

College of Chemistry and Molecular Engineering, Peking University, Beijing 100871)

(²Institute of Nuclear and New Energy Technology, Tsinghua University, Beijing 102201)

Abstract: A novel hydrated rare earth polyborate, $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$) has been synthesized by using boric acid as a flux at 200 °C. Its crystal structure is established by powder X-ray diffraction technique. $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ crystallizes in monoclinic space group $P2_1/c$. The title compounds consist of a double three-membered ring composed of three BO_4 and two BO_3 groups as the fundamental building block. The FBB shares four common oxygen atoms with the adjacent FBBs, producing a borate layer containing nine-membered borate ring window, of which the rare earth cations are located around the center. The Ln^{3+} cations are coordinated with ten oxygen atoms from the nine-membered ring window and the adjacent borate layer. The borate layers are stacked along the b axis and are interlinked by the Ln-O bond. CSD: 391317.

Key words: rare earth; polyborate; structure

0 引言

稀土硼酸盐作为荧光材料的基质, 具有宽的透光波段、很高的光损伤阈值和较高的发光效率, 尤其是在真空紫外辐射激发下, 一些硼酸盐表现出极好的荧光性能。如 $\text{Gd}(\text{Y})\text{BO}_3:\text{Eu}$ (或 Tb), 是目前性能最

好的真空紫外激发荧光材料之一^[1]。

以往人们对稀土硼酸盐的研究, 大部分集中在氧合硼酸盐(Ln_3BO_6)、正硼酸盐(LnBO_3)及偏硼酸盐(LnB_3O_6)这三个体系^[2-6]。这些稀土硼酸盐都是在高温常压下合成的。最近, Huppertz 等人采用高温高压固相反应的方法合成了一些稀土硼酸盐, 它们是

收稿日期: 2004-11-08。收修改稿日期: 2005-03-03。

国家自然科学基金资助项目(No.20471003)。

*通讯联系人。E-mail: jhlin@pku.edu.cn

第一作者: 李林艳, 女, 35 岁, 博士, 助理研究员; 研究方向: 无机固体材料。

$\text{Dy}_4\text{B}_6\text{O}_{15}$, $\alpha\text{-Ln}_2\text{B}_4\text{O}_9$ (Eu-Dy), $\beta\text{-Dy}_2\text{B}_4\text{O}_9$, 前两者的结构中存在不寻常的共边 BO_4 四面体^[7-9]。

上述稀土硼酸盐都是采用高温固相反应合成的。这种方法较难得到无水稀土多硼酸盐和水合稀土硼酸盐。其原因有以下两个方面:(1) 根据 Lux-Flood 酸碱概念,随着聚合度的增加,多硼酸根所带的负电荷减少,而半径较小、电荷较高的三价稀土离子多硼酸盐结构中电荷分布比较集中,这种结构稳定性差^[10,11];(2) 水合硼酸盐一般是在弱酸性、中性或碱性条件下形成的,合成方法主要采用溶液法或水热法,而三价稀土离子在此合成条件下水解倾向性较大,因而很难形成水合稀土硼酸盐。事实上,对于价态较低、半径较大的碱金属和碱土金属,由于它们的多硼酸盐比较稳定以及它们本身不易水解,确实可形成多种水合及无水多硼酸盐。近几年,我们一直致力于采用熔融硼酸作为介质和反应物在较低温度下合成亚稳态的多硼酸盐,并对它们的结构与性质进行研究^[12,13]。本文采用熔融硼酸法在较低温度下合成了一种新型水合稀土硼酸盐 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ ($\text{Ln}=\text{Pr}, \text{Nd}$), 利用粉末 X 射线衍射技术确定了其结构,并用红外、热重等手段对它进行了表征。

1 实验部分

1.1 合成方法

将 6.18 g H_3BO_3 (0.1 mol) 和 0.85 g Pr_6O_{11} (0.005 mol) 或 0.84 g Nd_2O_3 (0.005 mol) 混合,在玛瑙研钵中研磨均匀。将上述混合物装入容积为 50 mL 的聚四氟乙烯反应釜内衬中,加入 2 mL H_2O 使固体完全浸润,然后套上不锈钢反应釜外套,置于 200 °C 的烘箱中,恒温加热 5 d。反应结束后,自然冷却,用热去离子水洗涤反应后的混合物,以除去过量的硼酸。产物在室温下干燥,分别得到绿色($\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$)和粉紫色粉末($\text{Nd}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$),产率约为 95%。

1.2 产物的表征

1.2.1 粉末 X 射线衍射表征

利用 Rigaku D/Max-2000 转靶 X 射线粉末衍射仪收集产物的 X 射线衍射数据,并判断产物是否为已知物相。采用 $\text{Cu K}\alpha$ 线作为辐射源,并使用石墨单色器,扫描时工作电压为 40 kV,工作电流为 100 mA,扫描速度为 $8^\circ \cdot \text{min}^{-1}$,步长为 0.02° 。粉末 X 射线衍射图谱(图 1)表明 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 和 $\text{Nd}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 为同构化合物,且不能归属于任何已知的稀土硼酸盐或氧化物。

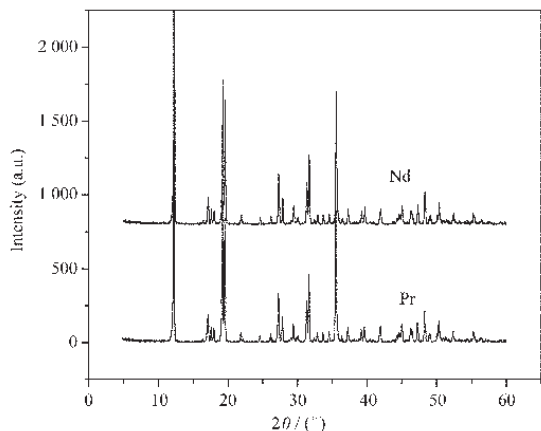


图 1 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的粉末 X 射线衍射图谱
Fig.1 Powder XRD pattern of $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$

1.2.2 元素及组成分析

样品中元素 B、Pr、Nd 的相对含量采用诱导耦合等离子体(ICP)元素分析法。首先配制标准浓度离子溶液,然后在 ESCALAB2000 ICP 元素分析仪上进行分析,得到离子浓度的绝对值,计算出样品中各元素的相对比例。结果表明 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 和 $\text{Nd}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 样品中 B:Ln (物质的量之比) 分别为 5.09:1、4.96:1,说明它们的确是稀土多硼酸盐。

1.2.3 热重分析(TGA-DTA)

样品的 TGA-DTA 分析是用 Dupont 1090 型热分析仪来完成的。采用 N_2 气氛,测试范围为室温至 800 °C,升温速度为 $5^\circ \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 。图 2 是 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的 TGA-DTA 曲线。

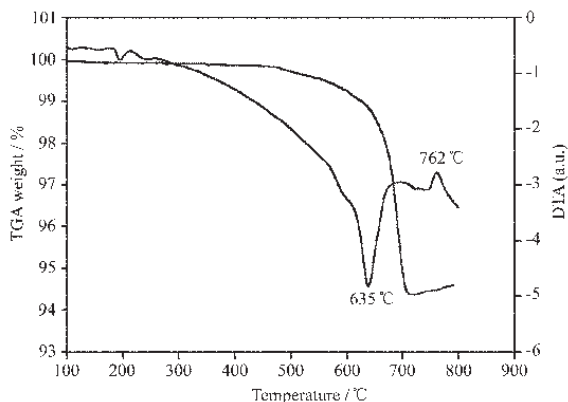
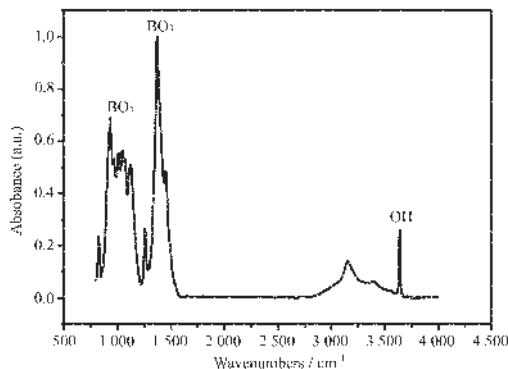


图 2 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的 TGA-DTA 曲线
Fig.2 TGA-DTA curve of $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$

1.2.4 红外光谱(IR)

样品的红外光谱实验是在 Nickel Magna-750 FTIR 光谱仪上完成的,其图谱如图 3 所示。

图 3 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的红外光谱Fig.3 IR spectrum of $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$

2 粉末 X 射线衍射晶体结构解析

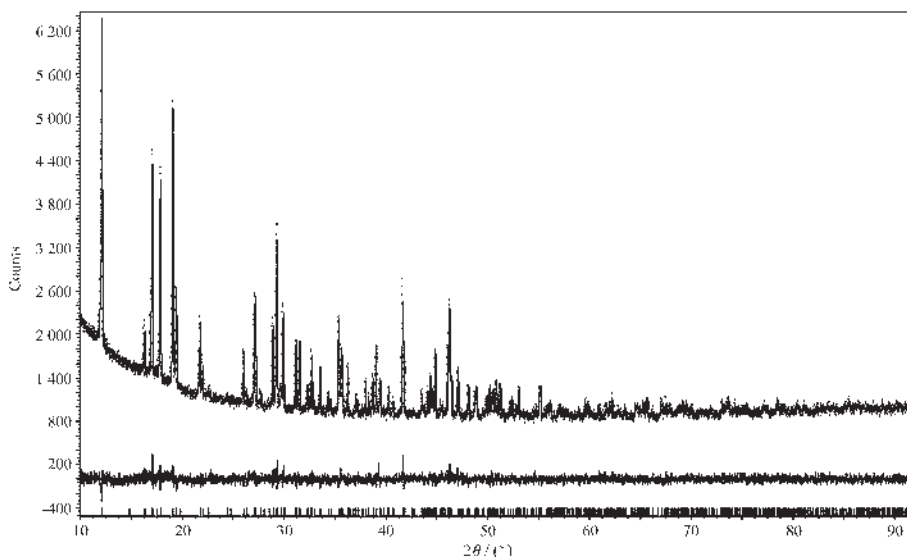
由于没有合成出适于单晶衍射技术的单晶, 我们便采用粉末 X 射线衍射技术来确定产物的结构。由于 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 和 $\text{Nd}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 为同构化合物, 我们选 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 作为收集衍射数据的样品。X 射线衍射数据于室温下在 Bruker D8 衍射仪上收集, 使用 Bragg-Brentano 测角仪和经 curved germanium primary 单色器单色化的 $\text{Cu } K\alpha_1$ 射线 ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$), 管压和管流分别为 50 kV 和 40 mA。采用透射模式对样品进行扫描, 并利用位敏探测器 (PSD) 采集数据, 扫描步长为 0.02° , 每步停留 30 s。

首先, 利用 PowderX 对原始数据进行处理和指标化^[14], 初步确定样品的晶胞参数为 $a=0.649 \text{ nm}$, $b=$

0.104 nm , $c=0.110 \text{ nm}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=113.35^\circ$, $\gamma=90^\circ$ 。

然后, 用 EXTRA 进行全谱拟合和分峰, 同时利用衍射峰的系统消光来选择合适的空间群, 对衍射峰的分析表明其最合适的空间群为 $P2_1/c$ ^[15]。利用直接法 (SIRPOW 程序) 建立初步的结构模型^[16], 确定结构中所有重原子的位置及部分 B 和 O 的位置, 再根据 B 的配位方式区分 B 和 O, 这样就确定了大部分原子的位置, 如 1 个 Pr 原子, 4 个 B 原子, 9 个 O 原子。

然后, 利用 Rietveld 方法对上述初步的结构模型进行精修, 并利用差值傅立叶合成分析得到剩余的一些原子的位置。Rietveld 结构精修方法采用每步的衍射强度 (Y_i) 代替衍射线的积分强度 (I_k) 来进行精修, 这样不仅克服了因为衍射线数量少而不能保证结构精修准确性的问题, 而且能够分解粉末衍射中复杂的重叠峰, 从而使得由粉末衍射测定晶体结构成为可能。在实际精修过程中就是把样品的每一步的理论衍射强度按衍射角度叠加起来形成理论衍射谱图, 然后与实验衍射谱图进行比较, 通过逐步修正结构和非结构参数, 采用最小二乘法, 使理论谱图与实验谱图的差值达到最小^[17]。由于 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 结构中存在重原子, 故在精修过程不能得到 H 原子的位置。本文采用 TOPAS 程序^[18]对所有非氢原子位置参数和衍射峰型参数精修得到 $R_p=0.0264$, $R_{wp}=0.0335$ 。图 4 是实验与结构模型模拟的 X 射线衍射

图 4 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的实验与结构模型计算的 X-射线粉末衍射图Fig.4 Profile fit to the powder X-ray diffraction pattern of $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$

The solid line represents observed pattern and the dotted line represents the calculated pattern; Below the diffraction patterns are the difference curve; the marks shown at the bottom of the figure are the calculated reflection positions.

图, 两者吻合得很好。样品的晶体学数据列于表 1 中。
中; 它的原子位置、主要键长及键角分别列于表 2、3 CSD:391317。

表 1 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的晶体学数据Table 1 Crystallographic Data for $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$

Formula	$\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$	Z	4
Formula mass / ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$)	356.95	T / K	293
Space group	$P2_1 / c$	λ / nm	0.154 06
a / nm	0.649(1)	$\rho_{\text{calcd}} / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	3.464
b / nm	0.104 1(1)	Diffraction technique	Bruker D8-Advance diffractometer, curved germanium primary monochromator
c / nm	0.110 3(1)	Structure solution	Direct method, Sirpow92
$\beta / (^\circ)$	113.35(1)	Refinement	Topas, Rietveld method
V / nm^3	0.684(1)	Residual value	$R_{\text{p}}=0.026\ 4$, $R_{\text{wp}}=0.033\ 5$

表 2 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的原子坐标Table 2 Atomic coordinates of $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$

Atom	x	y	z	Atom	x	y	z
Pr1	0.769 3(3)	0.139 5(4)	0.129 2(2)	O8	0.897 5(3)	0.743 0(2)	0.157 0(3)
O1	0.503 8(2)	0.441 1(3)	0.877 2(4)	O9	0.182 5(4)	0.023 7(2)	0.169 0(4)
O2	0.440 4(7)	0.302 1(1)	0.688 6(2)	O10	0.761 1(4)	0.937 9(3)	0.229 1(1)
O3	0.534 0(7)	0.217 9(2)	0.913 0(2)	B1	0.564 3(2)	0.311 5(3)	0.821 6(4)
O4	0.744 2(6)	0.110 6(2)	0.639 8(2)	B2	0.262 9(2)	0.373 5(2)	0.601 2(2)
O5	0.048 8(2)	0.285 4(5)	0.534 4(4)	B3	0.293 1(2)	0.167 8(4)	0.890 2(5)
O6	0.811 1(1)	0.336 1(5)	0.844 4(2)	B4	0.703 2(2)	0.001 4(3)	0.700 2(5)
O7	0.679 3(5)	0.928 1(5)	0.997 5(4)	B5	0.975 4(2)	0.264 9(2)	0.911 6(5)

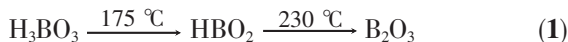
表 3 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的主要键长和键角Table 3 Selected bond distances (nm) and angles ($^\circ$) for $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$

Pr1-O2	0.254 3(5)	O1-B1	0.159 4(2)	O7-B3	0.154 5(2)
Pr1-O3	0.240 8(3)	O2-B1	0.136 9(2)	O8-B3	0.146 8(4)
Pr1-O4	0.261 2(1)	O3-B1	0.147 0(2)	O10-B3	0.164 3(2)
Pr1-O5	0.254 9(3)	O6-B1	0.154 2(1)	O1-B4	0.142 1(3)
Pr1-O6	0.229 4(1)	O2-B2	0.138 9(2)	O4-B4	0.139 6(3)
Pr1-O7	0.257 4(5)	O5-B2	0.158 2(1)	O9-B4	0.136 1(3)
Pr1-O8	0.271 2(2)	O7-B2	0.140 4(2)	O5-B5	0.135 1(2)
Pr1-O9	0.281 2(3)	O9-B2	0.151 3(3)	O6-B5	0.126 9(2)
Pr1-O10	0.238 2(4)	O3-B3	0.157 2(2)	O8-B5	0.132 5(2)
Pr1-O7	0.277 5(1)				
O1-B1-O2	101.28(3)	O2-B2-O9	110.32(5)	O7-B3-O10	97.46(3)
O1-B1-O3	100.23(5)	O5-B2-O7	109.22(7)	O8-B3-O10	103.53(3)
O1-B1-O6	110.06(5)	O5-B2-O9	110.30(2)	O1-B4-O4	122.72(1)
O2-B1-O3	120.39(3)	O7-B2-O9	112.89(2)	O1-B4-O9	112.77(3)
O2-B1-O6	114.27(4)	O3-B3-O7	119.49(2)	O4-B4-O9	122.35(4)
O3-B1-O6	108.50(3)	O3-B3-O8	107.12(4)	O5-B5-O6	119.80(1)
O2-B2-O5	103.23(3)	O3-B3-O10	104.89(8)	O5-B5-O8	133.89(2)
O2-B2-O7	110.62(3)	O7-B3-O8	120.45(1)	O6-B5-O8	105.78(3)

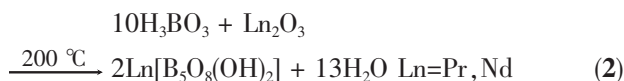
3 结果与讨论

3.1 合成反应

硼酸在受热时,随着温度的升高,逐步脱水形成偏硼酸及氧化硼,其过程可表示为:



这个过程实际上是一个简单硼酸根离子的聚合过程。在密闭的体系中, H_3BO_3 、 HBO_2 、 B_2O_3 三个物相和 H_2O 处于一个平衡状态。这个过程中,由于体系中水的含量很少,大大抑制了稀土离子的水解,并且稀土离子的加入也促进了硼酸根的聚合,形成多硼酸根离子,由此促进稀土离子直接与多硼酸根结合,从而形成水合稀土多硼酸盐。反应式如下:



3.2 晶体结构描述

化合物 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 具有层状结构,其层状硼酸根基团的基本构建单元(Fundamental building block, FBB)是一个由 3 个 BO_4 和 2 个 BO_3 所构成的双三元环,组成为 $[\text{B}_5\text{O}_{12}] (2\Delta+3\text{T})$, 如图 5 所示。这是一个常见的 FBB, 如在 $\text{Li}_3[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 中也存在这样的基本单元^[9]。该 FBB 通过共顶点氧原子与周围四个同样的单元结合成二维的 $[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ 层, 这样的连接方式在 $[\text{B}_5\text{O}_9]$ 层内产生了九元环, 如图 6 所示。相同的 $[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ 层沿着 b 方向堆积, 层与层之间没有通过键长较短 B-O 键结合(图 7)。稀土离子正好处于 $[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ 层的九元环中心附近并和 10 个氧原子配位, 其中 7 个来自九元环, 3 个来自相邻的层。因而, 层与层之间通过 Ln-O 键形成三维结构。 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的结构与我们已报道的 $\text{Ce}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的结构非常相似^[13]。它们的区别在于前者的 FBB 比后

者多一个氧原子, 两种结构中 FBB 的连接方式完全相同。此外, 在 $\text{Ce}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})]\text{NO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 中还含有 NO_3^- 。

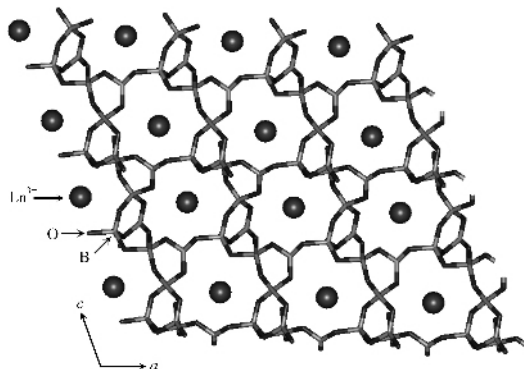


图 6 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 结构中的 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ 层

Fig.6 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ borate layer in $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$

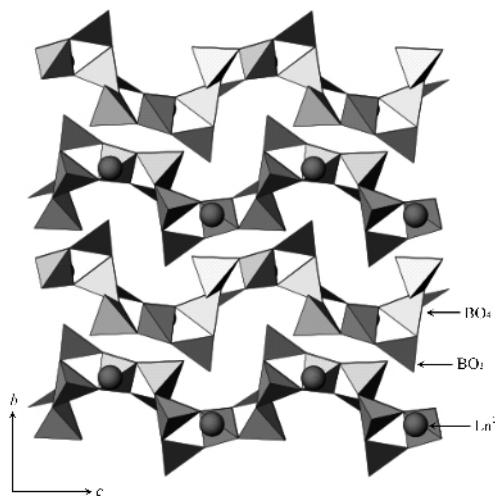


图 7 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的三维结构沿(100)方向的投影图

Fig.7 Overall view of the structure projected along the a axis

根据电荷平衡原理, $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的一个化学式中应该有两个氢原子。价键计算(BVS)表明^[20,21], 两个氢原子和 $[\text{B}_5\text{O}_{10}]$ 层中的端氧结合形成羟基, 因而结构中只有一种羟基类型, 即骨架羟基, 所以, 该化合物的受热脱水应该发生在较高的温度。从样品的 TGA-DTA 曲线(图 2)可看出 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 样品只有一步失重, 约 5.6%, 温度介于 495~700 $^\circ\text{C}$ 之间, 与理论失重率(约 5%)基本接近; 样品在 635 $^\circ\text{C}$ 处有一吸热峰, 可能对应于结构中羟基的脱除, 在 762 $^\circ\text{C}$ 处有一放热峰, 可能对应于新物相的形成及结晶过程。事实上, 我们把 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 于 750 $^\circ\text{C}$ 灼烧一天, 得到了一种无水稀土多硼酸盐 $\alpha\text{-LnB}_5\text{O}_9$ ^[13]。同时, 红外光谱(图 3)也证实了 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的结构中包含 BO_3 、 BO_4 基团以及羟基。热重和红外分析结果与结构解

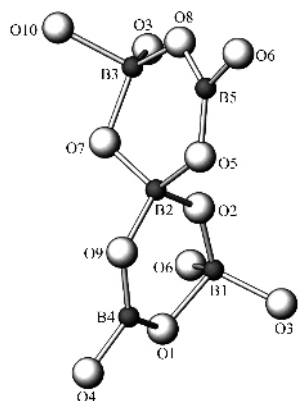


图 5 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 中的基本构建单元

Fig.5 Fundamental building block in $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$

析结果吻合得较好。

从表 3 可看出,在 $\text{Pr}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 的结构中, BO_3 和 BO_4 基团的平均键长(B-O)、键角(O-B-O)与文献报道值基本一致,但是某些键长、键角与文献值相比存在一定的差异,这可能是因为:和单晶 X 射线技术相比,粉末 X 射线数据确定原子位置所产生的误差相对较大。

4 结 论

利用熔融硼酸法,得到了一种具有层状结构特征的新型水合稀土多硼酸盐, $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$, 并利用粉末 X 射线衍射的技术确定了其结构。在熔融硼酸法的反应体系中,硼酸既作为反应物,又作为反应介质,使反应更具专一性,为拓展硼酸盐化学提供了新途径。由于 $\text{Ln}[\text{B}_5\text{O}_8(\text{OH})_2]$ 在相对较低的温度下可分解成高温固相反应不能得到的无水多硼酸盐,而无水多硼酸盐在发光、非线性材料领域有着广泛的应用,所以熔融硼酸法可提供许多新材料的合成前驱体。

参考文献:

- [1] Ronda C R. *J. Alloys Compds.*, **1995**,**225**:534~538
- [2] Lin J H, Su M Z, Wurst K, et al. *J. Solid State Chem.*, **1996**, **126**:287~291
- [3] Lin J H, Zhou S, Yang L Q, et al. *J. Solid State Chem.*, **1997**, **134**:158~163
- [4] Ren M, Lin J H, Dong Y, et al. *Chem. Mater.*, **1999**,**11**:1576~1580
- [5] YANG Zhi(杨 智), REN Min(任 敏), LIN Jian-Hua(林建华), et al. *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao(Chem. J. Chinese University)*, **2000**,**21**(9):1339~1343
- [6] Abdullaev G K, Mamedov Kh S, Dzhaferov G G. *Sov. Phys. Crystallogr.*, **1975**,**20**:161~163
- [7] Huppertz H, von der Eltz B. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**,**124**: 9376~9377
- [8] Emme H, Huppertz H. *Chem. Eur. J.*, **2003**,**9**:3623~3633
- [9] Emme H, Huppertz H. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **2002**,**628**:2165~2165
- [10] Flood H, Förland T. *Acta Chem. Scand.*, **1947**,**1**:592~593
- [11] Leonyuk N I. *J. Cryst. Growth*, **1997**,**174**:301~307
- [12] Li L Y, Lu P C, Wang Y Y, et al. *Chem. Mater.*, **2002**,**14**: 4963~4968
- [13] Li L Y, Jin X L, Li G B, et al. *Chem. Mater.*, **2003**,**15**:2253~2260
- [14] Dong C. *J. Appl. Cryst.*, **1999**,**32**:850~853
- [15] Altomare A, Burla M C, Cascarano G, et al. *J. Appl. Cryst.*, **1995**,**28**:842~846
- [16] Altomare A, Cascarano G, Giacovazzo C, et al. SIRPOW user's Manual; Inst. Di Ric. Per lo Sviluppo di Metodologie Cristllografiche, CNR.
- [17] Young R A. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, **1993**.1~38
- [18] *General Profile and Structure Analysis Software for Powder Diffraction Data*; Bruker AXS, Karlsruhe, Germany.
- [19] Bondareva O S, Egorov-Tismenko Yu K, Simonov M, et al. *Soviet Phys. Dokl.*, **1978**,**23**:806~808
- [20] Brown I D, Altermatt D. *Acta Cryst.*, **1985**,**B41**:244~247
- [21] Brese N E, O'Keeffe M. *Acta Cryst.*, **1991**,**B47**:192~197