第 19 卷 第 4 期
2013年8月

上海大学学报(自然科学版)
JOURNAL OF SHANGHAI UNIVERSITY (NATURAL SCIENCE)

Vol. 19 No. 4
Aug. 2013

DOI: 10.3969/j.issn.1007-2861.2013.04.006

电镀废水中有机多元 LDHs 的原位合成

阮秀秀, 徐楠楠, 林 昱, 钱光人
(上海大学 环境与化学工程学院, 上海 200444)

摘要: 利用层状双金属氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs) 的合成原理, 提出原位合成 LDH 处理电镀废水去除重金属的方法. 以十二烷基苯磺酸钠 (sodium dodecyl benzene sulfonate, SDBS) 和十二烷基硫酸钠 (sodium dodecyl sulfate, SDS) 作为有机阴离子插层剂, 原位合成有机多元 LDH, 同时高效去除水体中的重金属, 其中 Fe^{3+}, Al^{3+}, Ni^{2+} 和 Cu^{2+}的去除率可达到 94.9%.

关键词: 层状双金属氢氧化物; 电镀废水; 重金属; 有机阴离子
中图分类号: TU 411 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2861(2013)04-0358-05

In Situ Formation of Organic Multivariate Layer Double Hydroxides in Electroplating Wastewater

RUAN Xiu-xiu, XU Nan-nan, LIN Yu, QIAN Guang-ren
(School of Environmental and Chemical Engineering, Shanghai University, Shanghai 200444, China)

Abstract: This paper proposes a method of removing heavy metal ions from electroplating wastewater by layer double hydroxides (LDHs) synthesized in situ. The addition of sodium dodecyl benzene sulfonate (SDBS) and sodium dodecyl sulfate (SDS) as intercalated anions results in a good removal effect of the heavy metals. The rate of removal of Fe^{3+}, Al^{3+}, Ni^{2+} and Cu^{2+} can reach 94.9%.

Key words: layered double hydroxides (LDHs); electroplating wastewater; heavy metals; organic anions

电镀废水中的污染物成分较为复杂且不易控制, 常含有铬、铜、镍、锌、锡、铅、镉及铁等多种重金属离子, 危害性很大. 目前, 针对电镀废水的处理方法主要有化学还原法、化学沉淀法、蒸发浓缩回收法、反渗透法、离子交换法以及活性炭吸附法等[1], 其中化学沉淀法是广泛应用的传统的处理电镀废水技术, 通过向废水中投加如氢氧化物、碳酸盐、硫化物、氨基甲酸盐、苯甲酸盐等沉淀剂, 使重金属沉淀而除去[2]. 该方法具有投资少、处理成本低、操作容易等优点, 但也存在电镀污泥的二次污染问题. 其他处理方法也存在诸多问题和不足, 如污染物没有二次利用、处理成本较高、工艺复杂、费时费力等[1]. 因此, 研究开发高效、经济的废水处理新技术已成为环保工作者关心的热点.

层状双金属氢氧化物 (layered double hydroxides, LDHs) 也叫作阴离子粘土或类水镁石材料, 是一种无机薄层状的化合物, 其化学组成可由如下通式来表示: $[M^{2+}_{1-x}M^{3+}_{x}(OH^-)_2]^{x+}[A^{n-}_{x/n}]\cdot mH_2O$, 其中$M^{2+}$和$M^{3+}$分别代表 2 价阳离子($Ca^{2+}$, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Mn^{2+})和 3 价阳离子($A1^{3+}$, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Co^{3+}, Mn^{3+}), x 为 $M^{3+}/(M^{2+}+M^{3+})$ 的摩尔比, A^{n-}代表 n 价阴离子[3-5]. 主层板氢氧化物层由 6 个氢氧根配位于金属离子形成的八面体相互共享 6 个棱在晶体学 ab 平面上无限扩展而形成, 而层间成分包括阴离子和一些水分子. 由于 LDH 中的 M^{3+}可以同晶取代层板 M^{2+}, 使得 M^{2+}, M^{3+}, OH^-离子层带正电荷, 层间必须有阴离子与层板上的正电荷平衡, 使这一结构呈电中性. 层状双氢氧化物的层间阴离子可以是简单的无机阴离子 (OH^-, CO_3^{2-}, Cl^-等)、各种有机羧酸根阴离子[6]、配合物阴离子[7-8]和聚合物[9-10], 甚至 C_{60}[11]和基因[12]一类的生物活性分子都可以是层状氢氧化物的层间阴离子. LDH 类化合物主体层板的元素种类、组成比例、层间阴离子的种类

收稿日期: 2013-03-05
基金项目: 国家自然科学基金资助项目(20907029); 上海市教委科研创新基金资助项目(10YZ07); 上海市重点学科建设资助项目(S30109)
通信作者: 阮秀秀(1978—), 女, 博士, 研究方向为污染控制技术. E-mail: ruanxiuxiu@shu.edu.cn

及数量、层板孔道结构可以根据需要在较宽范围内调整[13-15], 从而获得具有可调变性和多功能性的材料. LDH 目前已经在复合材料[10]、催化材料[16]、活性分子存储[12,17]、阻燃材料[18]等方面得到了应用.

有机阴离子插层的 LDH 对水体有机污染物有很好的吸附效果. Nong 等[19]研究了以十二酸、十四酸、己二酸、对苯二甲酸以及十二烷基苯磺酸钠为有机阴离子插层的 LDH 对偶氮染料甲基橙的吸附效果, 其中十二酸阴离子插层的 LDH 对甲基橙的去除率最高, 达到了 98.9%. Chuang 等[20]发现化学表面活性剂 SDS 和生物表面活性剂鼠李糖脂阴离子插层改性的 LDH 对萘有比较好的吸附效果. Boutahala 等[21]发现 SDBS 阴离子插层改性的 LDH 对 2,4,5- 三氯苯酚有较好的吸附效果. 此外, LDH 具有主层板阳离子的可调变性, 可以实现不同体系无机主层板与不同构型有机插层阴离子的复合, 从而开发出新型的有机LDH材料.

本研究利用 LDH 的合成原理, 试图利用电镀废水中的重金属阳离子构建 LDH 化合物的无机主层板, 通过投加适量模拟洗涤废水 (有机阴离子表面活性剂, 如 SDBS 或 SDS), 在电镀废水中原位合成有机插层的 LDH, 以期在高效消除重金属污染的同时形成新型的有机 LDH 材料, 实现污染物的资源化和以废治废. 本实验结果可为高效有机 LDH 吸附材料的开发提供指导, 并为电镀废水乃至不同类型工业废水的实际处理应用提供理论依据.

1　实验部分

1.1　实验仪器与材料

紫外-可见分光光度计 (4802 型), 尤尼柯 (上海) 仪器有限公司; 电热恒温鼓风干燥箱 (GZX-GF101-4-BS-Ⅱ 型), 上海贺德实验设备有限公司; 集热式恒温加热磁力搅拌器 (DF-101S 型), 河南省予华仪器有限公司; 往复水浴恒温振荡器 (SHA-C 型), 金坛市科析仪器有限公司; 循环水式真空泵 (SHZD-Ⅲ 型), 上海予英仪器有限公司; X射线衍射仪 (D/max-2200 型), 日本 Rigaku 公司; 总有机碳分析仪 (Multi N/C 2100 型), 德国耶拿分析仪器股份公司; 电感耦合等离子体发射光谱仪 (Prodidy 型), 美国 LEEMAN 公司.

硫酸、磷酸、硝酸、丙酮、二苯碳酰二肼、SDBS、SDS, 分析纯, 国药集团化学试剂有限公司; 重铬酸钾, 分析纯, 上海化学试剂有限公司; 氢氧化钠, 分析纯, 上海青析化工科技有限公司.

1.2　实验方法

1.2.1　电镀废水中即时合成有机 LDH

将100 mL电镀废水与100 mL高浓度(5 700 mg/L)含锌的废水混合. 用恒压式滴定管将混合溶液分别缓慢滴加至 15 和 30 mL 浓度为 0.2 mol/L 的 SDS 溶液中, 同时滴加 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液, 使反应溶液的 pH 值控制为 7. 在 25 °C 下搅拌 2 h, 然后于 60 °C 陈化 24 h. 冷却后抽滤, 将固体在 80 °C 烘干研磨, 得到样品 a 和 b.

与上述过程相似, 将 100 mL 高浓度 (5 700 mg/L) 含锌的废水与 100 mL 电镀废水混合. 混合溶液用恒压式滴定管分别缓慢滴加至 15 和 30 mL 浓度为 0.2 mol/L 的 SDBS 溶液中, 同时滴加 0.5 mol/L 的 NaOH 溶液, 使反应溶液的 pH 值控制为 7. 在 25 °C 下搅拌 2 h, 然后于 60 °C 陈化 24 h. 冷却后抽滤, 将固体在 80 °C 烘干研磨, 得到样品 c 和 d.

1.2.2　各重金属离子及总有机碳的浓度测定

通过电感耦合等离子体发射光谱仪 (inductive coupled plasma emission spectrometer, ICP) 测定原废水以及反应后得到的滤液中 Fe^{3+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Al^{3+} 和总 Cr 的浓度. 废水原液中 Cr(Ⅵ, CrO_4^{2-}) 的浓度按 GB/T 15555.4—1995 二苯碳酰二肼分光光度法进行测定, 并通过计算总 Cr 和 Cr(Ⅵ) 的浓度得到废水中 Cr^{3+}的浓度.

使用总有机碳 (total organic carbon, TOC) 分析仪对添加有机阴离子插层剂后的废水以及反应后滤液中的总有机碳的含量进行测定, 并通过二者计算得出总有机碳的去除率.

1.3　LDH 的表征

使用 X 射线粉末衍射仪 (X-ray diffraction, XRD), 设定其电压为 40 kV, 电流为 40 mA, 测试角度为 1°～15°, 测试速度为 1°/min. 在上述条件下得到样品的 XRD 图谱, 并利用得到的图谱和 XRD 扫描的数据分析样品的结构特征.

2　结果与讨论

2.1　SDS 体系中多种污染物的去除效果

在电镀废水中原位合成有机多元 LDH 时, 不同的 SDS 添加量对各种金属阳离子去除率的影响如表 1 所示. 可见, 当加入 3 mmol 的 SDS(15 mL) 时, Fe^{3+}和 Al^{3+}的去除率均接近 100%, 其余金属阳离子如 Ni^{2+} 和 Cu^{2+}的去除率也分别达到 96.7% 和 95.2%, 总 Cr 的去除率为 44.2%. 当加入 SDS 的量增加至 6 mmol(30 mL) 时, 各 Cr 金属阳离子的去除率均达到 80% 以上, 而总 Cr 的去除率仅为 25.2%. 此外, 不同添加量情况下 TOC 的去除率分别为 87.7% 和 84.4%.

2.2　SDBS 体系中多种污染物的去除效果

在电镀废水中原位合成有机多元 LDH 时, 不同 SDBS 的添加量对各种金属阳离子去除率的影响如表 2 所示. 可见, 当加入 3 mmol 的 SDBS(15 mL) 时, Fe^{3+}和 Al^{3+}的去除率接近 100%, Ni^{2+} 和 Cu^{2+} 的去除率也与在 SDS 体系中的情况相似, 分别为 96.7%

表 1 SDS 添加量对原位合成 LDH 去除电镀废水中各金属阳离子的影响

Table 1 Effect of SDS on removal of heavy mental ions

金属离子		初始浓度/($mg\cdot L^{-1}$)	0.2 mol/L SDS			
			15 mL		30 mL	
			残留浓度/($mg\cdot L^{-1}$)	去除率/%	残留浓度/($mg\cdot L^{-1}$)	去除率/%
Fe^{3+}		185.2	未检出	100.0	4.7	94.2
Ni^{2+}		334.7	5.1	96.7	8.7	94.0
Cu^{2+}		339.3	7.5	95.2	23.7	83.9
Zn^{2+}		451.7	80.8	61.5	30.7	85.4
Al^{3+}		309.7	未检出	100.0	8.3	94.4
总Cr	Cr^{3+}	496.9	673.9	44.2	902.9	25.2
	Cr(Ⅵ)	711.4				

表 2 SDBS 添加量对原位合成 LDH 去除电镀废水中各金属阳离子的影响

Table 2 Effect of SDBS on removal of heavy mental ions

金属离子		初始浓度/($mg\cdot L^{-1}$)	0.2 mol/L SDBS			
			15 mL		30 mL	
			残留浓度/($mg\cdot L^{-1}$)	去除率/%	残留浓度/($mg\cdot L^{-1}$)	去除率/%
Fe^{3+}		185.2	未检出	100.0	0.1	99.9
Ni^{2+}		334.7	5.1	96.7	3.7	97.5
Cu^{2+}		339.3	8.1	94.9	7.7	94.8
Zn^{2+}		451.7	106.8	49.2	118.7	39.6
Al^{3+}		309.7	未检出	100.0	0.1	99.9
总Cr	Cr^{3+}	496.9	709.6	41.2	981.3	18.7
	Cr(Ⅵ)	711.4				

和 94.9%, 而总 Cr 的去除率较低, 仅为 41.2%. 当加入 6 mmol 的 SDBS (30 mL) 时, 除 Zn^{2+}以外, 其他金属阳离子的去除率均达到 90% 以上, 而总 Cr 的去除率仅为 18.7%. 同时, SDBS 的添加量分别为 3 mmol 和 6 mmol 时, TOC 的去除率分别为 93.9% 和 92.3%.

2.3 有机多元 LDH 的 XRD 分析

用 XRD 仪对实验中合成的样品 a(SDS= 15 mL), b (SDS = 30 mL), c (SDBS = 15 mL) 和 d (SDBS = 30 mL)进行结构表征, 其分析结果如图 1 所示.

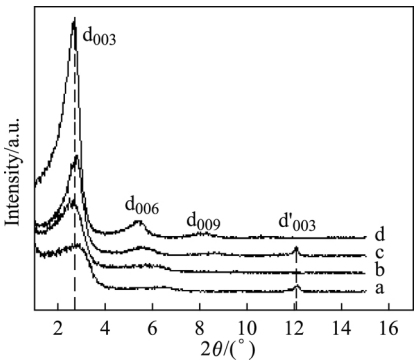

图 1 合成样品的 XRD 图谱

Fig. 1 XRD patterns of samples

从图 1 可以看出, a, b, c, d 这 4 个样品都不同程度地出现了 d_{003}, d_{006} 和 d_{009} 的特征衍射峰, 说明它们有片层结构的形成, 都有效合成了 LDH. 对于样品 a 和 c, 在 12°处有 d'_{003}特征衍射峰的出现, 说明样品中有无机 LDH 的形成. 样品 a～d 的衍射峰的峰形呈逐渐明显的趋势, 这说明所形成 LDH 的晶型结构逐渐变好, 其中以 SDBS 为阴离子插层剂的 LDH 晶型明显好于以 SDS 为阴离子插层剂的 LDH 晶型, SDS 或 SDBS 阴离子插层剂添加量为 30 mL 的 LDH(样品 b 和 d) 的晶型明显好于添加量为 15 mL 的 LDH(样品 a 和 c) 晶型.

2.4 有机多元 LDH 的形成机理和污染物去除机制解析

经计算, 100 mL 电镀废水中 2 价金属阳离子总的物质的量 $\sum M^{2+}$为 1.8 mmol, 而 3 价金属阳离子的 $\sum M^{3+}$为2.43 mmol, 所以 $\sum M^{3+}/\sum(M^{2+}+M^{3+})$的摩尔比 x 为 0.574, 高于合成 LDH 时 x 的最佳值 ($0.2\leqslant x\leqslant 0.33$)[4]. 由于电镀废水中 3 价金属阳离子的量相对多于 2 价金属阳离子, 所以本研究采用额外添加含 Zn^{2+}的废水来补充缺少的 2 价金属阳离子, 以确保 2 价和 3 价金属阳离子的比例满足合成 LDH 的需要. 加入 100 mL浓度为 5 700 mg/L 的含锌废水 (Zn^{2+}的物

质的量为 8.72 mmol) 后, $\sum M^{3+}/\sum(M^{2+}+M^{3+})$的摩尔比 x 变为 0.188, 接近形成 LDH 时的最佳值.

在 LDH 的形成过程中, 金属阳离子作为无机主层板的组成元素构建双金属氢氧化物片层, 而有机阴离子作为层间电荷的补偿离子插层于两个无机片层之间. LDH 的层间电荷来源于 3 价金属离子对 2 价金属离子的同晶置换, 因此层间电荷的数值与参与无机主层板构建的 3 价金属的量相等[22]. 当 SDS 或 SDBS 的添加量为 3 mmol (15 mL) 时, 溶液中有机阴离子 (DS^-或 DBS^-) 的量与 $\sum M^{3+}$(2.43 mmol) 相近; 而当 SDS 或 SDBS 的添加量为 6 mmol (30 mL) 时, 溶液中有机阴离子的量为 $\sum M^{3+}$的 2 倍多. 从样品的 XRD 图谱中可以看出, 样品 a 和 c 除出现有机 LDH 的三重峰外, 还出现了无机 LDH 衍射峰, 说明当有机阴离子的量为 3 mmol 时, 还不能全部形成以 DS^-和 DBS^-作为层间阴离子的有机多元 LDH, 同时产生了以 CrO_4^{2-}为层间阴离子的无机多元 LDH; 而当有机阴离子的量增加为 6 mmol 时, 样品 b 和 d 只出现了有机 LDH 的衍射峰, 说明无机 LDH 没有形成, 完全形成了有机 LDH.

如表 1 和表 2 所示, SDS 或 SDBS 的添加量为 3 mmol (15 mL) 时的金属阳离子 Fe^{3+}, Al^{3+}, Ni^{2+}和 Cu^{2+}的去除率高于添加量为 6 mmol (30 mL) 时相应的金属阳离子去除率. 结合 XRD 的分析结果可以看出, 当 SDS 或 SDBS 的添加量为 3 mmol (15 mL) 时有部分无机 LDH 的形成, 说明部分无机 LDH 的形成有利于重金属阳离子的去除. 该现象可能是由于无机 LDH 的溶度积常数 (K_{sp}) 小于有机 LDH 的溶度积常数, 从而使得在无机 LDH 形成的情况下, 溶液中残留的重金属离子的浓度更低, 重金属离子的去除率更高.

当 SDS 或 SDBS 的添加量为 3 mmol (15 mL) 时, 对总 Cr 的去除率高于添加量为 6 mmol (30 mL) 时对总 Cr 的去除率. 这是因为电镀废水中 Cr(Ⅵ) 是以 CrO_4^{2-}阴离子的形式存在的, 是作为 LDH 插层的层间阴离子而被除去的. 当 3 mmol 添加量相对不足时, CrO_4^{2-}阴离子就会进入层间形成无机 LDH, 从而降低溶液中 Cr(Ⅵ) 的含量, 使总 Cr 的去除率相应提高.

比较表 1 和 2 可以看出, 当添加量同为 6 mmol (30 mL) 时, 以 SDBS 为阴离子插层剂原位合成 LDH 时对各金属阳离子的去除率普遍高于以 SDS 为阴离子插层剂时即时合成 LDH 对金属阳离子的去除率. 这是因为在 SDBS 中含有苯环直链结构, 造成插层进入 LDH 的过程中会产生 π-π stacking[23]相互作用, 使其在 LDH 层间能更好地形成有序排列的结构, DBS^-更容易插层到有机多元 LDH 当中, 使得有机多元 LDH 结晶度较好, 结构规整性强. 相对于 SDS 不含苯环的直链烷基结构, SDBS 更容易形成 LDH, 故而参与合成 LDH 的金属阳离子也越多.

3　结 束 语

通过向电镀废水中添加高浓度含锌废水以及有机阴离子表面活性剂, 可以在电镀废水中原位合成具有层状结构的有机多元 LDH. 实验结果表明, 这种方法对其中多种重金属离子有很好的去除效果, 同时也能共同去除部分有机污染物. 原位合成法在高效消除电镀废水污染的同时, 不仅不会造成二次污染, 并且产品还能作为一种新型功能材料使用, 是一种很有应用前景的处理电镀废水中重金属和有机污染物的方法.

参考文献:

[1] 尚会来, 张雷, 张静蓉. 电镀废水处理技术展望 [J]. 给水排水, 2012, 38(S1): 260-263.

[2] 曾武. 电镀废水处理技术的研究和发展 [J]. 广东化工, 2011, 38(4): 173-174.

[3] Cavani F, Trifiro F, Vaccari A. Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications [J]. Catalysis Today, 1991, 11(2): 173-301.

[4] Khan A, O'hare D. Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications [J]. Journal of Materials Chemistry, 2002, 12(11): 3191-3198.

[5] Meyn M, Beneke K, Lagaly G. Anion-exchange reactions of layered double hydroxides [J]. Inorganic Chemistry, 1990, 29: 5201-5207.

[6] Carlino S. The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods [J]. Solid State Ionics, 1997, 98(12): 73-84.

[7] Badreddine M, Legrouri A, Barroug A. Ion exchange of different phosphate ions into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxides [J]. Materials Letters, 1999, 38(6): 391-395.

[8] Carrado K A, Kostapapa S A, Suib S L. Polymerization of silicates in layered double hydroxides [J]. Solid State Ionics, 1988, 26(4): 77-86.

[9] Zhang Z J, Feng L G, Qiu F L, et al. Advances in fire-retardant inorganic nanomaterials [J]. Progress in Chemistry, 2004, 16(4): 508-515.

[10] Parthasarathy G, Kantam M, Choudary B, et al. Pressure-induced phase transitions of hydrotalcite by electrical resistivity, structural and thermal studies [J]. Microporous and Mesoporous Materials, 2002, 56(2): 147-152.

[11] Ding W P, Gu G, Zhong W, et al. Enhanced photoluminescence of C-60 incorporated into interlayers of hydrotalcite [J]. Chemical Physics Letters, 1996, 262(3/4): 259-262.

[12] Padmasri A, Venugopal A, Kumra V S, et al. Role of hydrotalcite precursors as supports for Pd catalysts in hydrodechlorination of CCl_2F_2 [J]. Journal of Molecular Catalysis A, 2004, 223(1/2): 329-337.

[13] Hussein M, Zainal Z, Yahaya A, et al. Synthesis of layered-organic-inorganic nanohybrid material: an organic dye, naphthol blue black in magnesium-aluminum layered double hydroxide inorganic lamella [J]. Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology, 2002, 88(1): 98-102.

[14] Ulibarri M A, Pavlovic I, Barriga C, et al. Adsorption of anionic species on hydrocite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity [J]. Appl Clay Sci, 2001, 18(1/2): 17-27.

[15] Aisawa S, Hirahara H, Ishiyama K, et al. Sugar-anionic clay composite materials: intercalation of pentoses into layered double hydroxide [J]. J Solid State Chem, 2003, 174(2): 342-348.

[16] Devos D E, Wahlen J, Sels B F, et al. Peroxide reactions with anion-exchanged layered double hydroxide catalysts [J]. Synlett, 2002, 12(3): 367-380.

[17] Pavlovic I, Barriga C, Hermosin M C, et al. Adsorption of acidic pesticides 2,4-D, clopyralid and picloram on calcined hydrotalcite [J]. Applied Clay Science, 2005, 30(2): 125-133.

[18] Crespo I, Barriga C, Rives V, et al. Intercalation of iron hexacyano complexes in Zn, Al-hydrotalcite [J]. Solid State Ionics, 1997, 101: 729-735.

[19] Nong L P, Xiao C L, Jiang W. Azo dye removal from aqueous solution by organic-inorganic hybrid dodecanoic acid modified layered Mg-Al hydrotalcite [J]. Korean J Chem Eng, 2011, 28(3): 933-938.

[20] Chuang Y H, Liu C H, Zou Y M, et al. Comparison and characterization of chemical surfactants and biosurfactants intercalated with layered double hydroxides (LDHs) for removing naphthalene from contaminated aqueous solutions [J]. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2010, 366(1/2/3): 170-177.

[21] Boutahala M, Zaghouane-Boudiaf H, Tiar C, et al. Treatment of 2,4,5-trichlorophenol by MgAl-SDBS organo-layered double hydroxides: kinetic and equilibrium studies [J]. Chemical Engineering Journal, 2011, 173(1): 36-41.

[22] Rives V, Ulibarri M A. Layered double hydroxides (LDHs) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates [J]. Coordination Chemistry Reviews, 1999, 181(1): 61-120.

[23] Daniel L R , Agota D, Mark D S. Synthesis and structure of a Cu_4O_4 cubane core complex from a carboxylate ligand containing a strong π-π stacking supramolecular synthon [J]. Inorganica Chimica Acta, 2012, 386: 102-108.