

تعيين ايون الرصاص الثنائي طيفيا باستخدام الكاشف العضوي

٢- [٦-ميثوكسي - ٢- بنزو ثيازوليل (ازو) - ٤ - بنزاييل فينول

خديجة جبار علي

كلية التربية للبنات – جامعة الكوفة

الخلاصة

تضمن البحث تعيين ايون الرصاص (II) طيفيا باستخدام الكاشف الثيازوليل ازو (٢- [٦-ميثوكسي - ٢- بنزو ثيازوليل (ازو) - ٤ - بنزاييل فينول (6-MBTABP) وذلك من خلال تثبيت الظروف المثلى لتعيين الايون المذكور ومن الدالة الحامضية حيث وجد ان افضل دالة حامضية هي (7 ± 0.1) و التراكيز لكل من الايون الفلزي والكاشف المشار اليه وتعيين منحنى المعايرة القياسي للايون الفلزي ومدى مطاويعته لقانون لامبرت بير وقد وجد ان التراكيز تراوحت بين (10-80) مايكرو غرام عند الدالة الحامضية (7 ± 0.1) كذلك درست تكافؤية المعقد المتكون باستخدام طريقة النسب المولية اذ بينت النتائج ان نسبة (الكاشف العضوي : الايون الفلزي) هي (1:2) وباستخدام هذه الطريقة تم حساب ثابت الاستقرار للمعقد والتي بلغت 0.884×10^4 حيث تشير هذه القيمة الى استقرارية جيدة لمعقد ايون الرصاص (II) مع الكاشف العضوي.

اجريت دراسات طيفية متعددة منها مطيافية UV-Vis ومطيافية FT-I.R لكل من معقد ايون الرصاص (II) والكاشف العضوي كما تم قياس درجة الانصهار لكل من معقد الايون المشار اليه والكاشف العضوي وبالا اعتماد على الدراسات انفة الذكر تم اقتراح الشكل الفراغي للمعقد المتكون.

Abstract

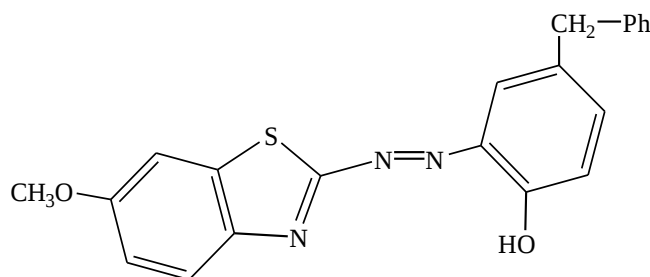
The study including the determination of pb(II) by using azo reagent 2-[(6-Methoxy -2-benzothiazolyl)azo]-4- benzylphenol [(6-MBTABP)] spectrophotometric. The effect of different parameters on determination are evaluated. The study showed that best pH=(7 ± 0.1). The study including obey concentration of Lambert –Beer's law to determination of the calibration graph of pb(II) by azo reagent. From this graph we note obey the concentration of law was between (10 -80) μg of pb(II) after this values the absorbance increased. The stoichiometry of complex Lead ion determination by mole ratio method. Results indicated reagent to metal ratio was (2:1) the stability constant of the complex determination through mole ratio method and its value indicated good stability. The UV-Vis spectra of the reagent and complex determination. The results indicated the max absorbance of complex in ethanol at ($\lambda_{\text{max}} = 616 \text{ nm}$), but to the reagent at ($\lambda_{\text{max}} = 471 \text{ nm}$). The IR spectra of the reagent and complex were determination and the melting points of complex and reagent were measured too. From all studies proposed structural formula of pb(II) complex.

المقدمة

الرصاص معدن لين مرن لونه ابيض مزرق قابل للتشكيل والطرق موصل ردي للحرارة مقاوم للتآكل . تحتوي خامات الرصاص عادة على عناصر الكبريت والزنك والنحاس ومن اهمها وجودا في الطبيعة (خام جالينا) الذي يتركب من كبريتيد الرصاص والذي يستخدم في طلاء المرايا^(١) . يوجد لايون الرصاص حالتي اكسده هما الثنائية والرابعة وتمتلك مركبات ايون الرصاص الرباعي صفات حامضية^(٢) . ويتواجد بصور مختلفة منها اكاسيد الرصاص وتشمل اول اوكسيد الرصاص وهو اكثرها استخداما في تصنيع لوح البطاريات وفي صناعة السيراميك والزجاج ومن الاكاسيد الاخرى اوكسيد الرصاص الاحمر وهو صبغة حمراء تستخدم في دهانات المنازل واسطح المعادن لمنع تاكلها وفي التشحيم وفي صناعة الزجاج والكرستال ومن مركبات الرصاص الاخرى هي كرومات الرصاص التي تدخل في صناعة الاحبار والصبغات والصناعات الجلدية . يعتبر الرصاص اول المعادن التي استخدم الانسان منصهرها في صناعة المواسير الرصاصية^(٣) . مما سبق يتضح لنا الاستخدام الواسع للرصاص ومركباته والتي تنتج عنها تلوثات بيئية خطيرة لا سيما التلوث الاشعاعي في مدن العراق الذي اظهر ارتفاع نسب تلوث الهواء بايون الرصاص الصادر عن المواد الكيميائية والقنابل الصاروخية التي استخدمت في الحروب التي خاضها النظام السابق^(٤) . هناك دراسة على الرجال الذين يتعرضون لمادة الرصاص بنسب عالية حيث توصلت الى ان هولاء العاملين قد يصابون بالعقم ، وقد وجد باحثون في الولايات المتحدة ما يشير الى ان الرصاص ومركباته تلحق اضرارا بالنطف ومن هولاء هما الصباغين والمشتغلين في الطباعة حيث أكدت هذه الدراسة بان قدرتهم على الإنجاب تقل سنة بعد سنة^(٥) . يعد الرصاص ومركباته ملوثات بيئية خطيرة عند زيادة نسبها عن الحدود المسموح بها من قبل منظمة الصحة العالمية وتكمن الخطورة في الخاصية التراكمية للرصاص ومركباته في الجسم وعند تجاوزها الحدود المسموح بها تظهر اعراضها المرضية المختلفة^(٦) .

لتعدين ايون الرصاص الثنائي هناك عدة طرق منها طريقة الدايثازون المستخدمة لتعدين الايون المذكور طيفيا حيث تعد هذه الطريقة من اكثر الطرق حساسية وانتقائية لتعدين الايون الفلزي^(٧) وتستخدم تقنيات مختلفة اخرى لتعدين الرصاص طبقا^(٧-١٢) وتختلف هذه الطريق في حساسيتها وانتقائيتها للايون قيد الدراسة .

تضمن البحث تعيين ايون الرصاص (II) طيفيا باستخدام احد كواشف الثيازوليل ازو ٢- [٦- ميثوكسي - ٢ - بنزو ثيازوليل (ازو) - ٤ - بنزايل فينول (MBTAP - 6) حيث يتسم باحتوائه على حلقة غير متجانسة يدخل في تركيبها ذرات مغايرة هي ذرات الكبريت والنيتروجين والاكسجين^(١٣) والتي تمتلك ازواجا الكترونية غير اصرية تؤهلها للارتباط مع مختلف العناصر في الجدول الدوري ولا سيما الفلزية منها لتكوين المعقدات . قد اعطت كيمياء معقدات هذه الكواشف اهمية كبيرة في مجال الصناعة كصبغات للانسجة فضلا عن استعمالاتها^(١٤) في الكيمياء التحليلية بتقنياتها لمختلفة.



شكل (١) : التركيب الكيميائي الكاشف العضوي (6 - MBTAP)

الهدف من البحث

الرصاص ومركباته تعد من اهم الملوثات البيئية وخاصة بيئة العراق في الالونة الاخيرة لذا فقد تم تسليط الضوء على هذه الدراسة كطريقة جديدة في تعيين ايون الرصاص (II) طيفيا عن طريق استخدام الكاشف العضوي الجديد (MBTAP - 6) ومعرفة مدى انتقائيتها وحساسيتها ومقارنتها مع الطرق الطيفية السابقة ليتسنى للباحث استخدام طريقة مختبرية سريعة وسهلة وحساسة لتعين الايون المذكور.

الجزء العملي

المحاليل المحضرة

- ١- محلول ايون الرصاص الثنائي ($10^{-3} \times 1$ مولاري) : حضر من اذابة 0.332 غرام من نترات الرصاص في 100 مل من الماء المقطر ومنه حضرت التراكيز المخففة باستعمال قنينة حجمية سعة 10 مل.
- ٢ - محلول الكاشف العضوي ($10^{-3} \times 1$ مولاري) : حضر من اذابة 0.375 غرام من الكاشف في 100 مل من الكحول . منه حضرت التراكيز المخففة باستعمال قنينة حجمية سعة 10 مل .
- ٣ - محاليل المنظمة من خلات الامونيوم (0.01 مولاري) : حضرت من اذابة (0.77) غرام من خلات الامونيوم في 1000 مل من الماء المقطر . ومن هذا المحلول وباستخدام الامونيا المركزة وحامض الخليك وجهاز الدالة الحامضية حضرت محاليل منظمة بدوال مختلفة بين PH (4 - 10) .

الأجهزة المستعملة

- ١ - جهاز قياس الدالة الحامضية (pH meter 720 (digital pH meter
- ٢ - جهاز قياس مطيافية UV-Vis (UV-Vis shimadzu 1700 spectrophotometer
- ٣ - جهاز قياس مطيافية FT- I.R (Tests can Shimadzu FTIR 8000 series
- ٤ - جهاز قياس درجة الانصهار (Electro thermal melting point ,Gowland)

طريقة العمل

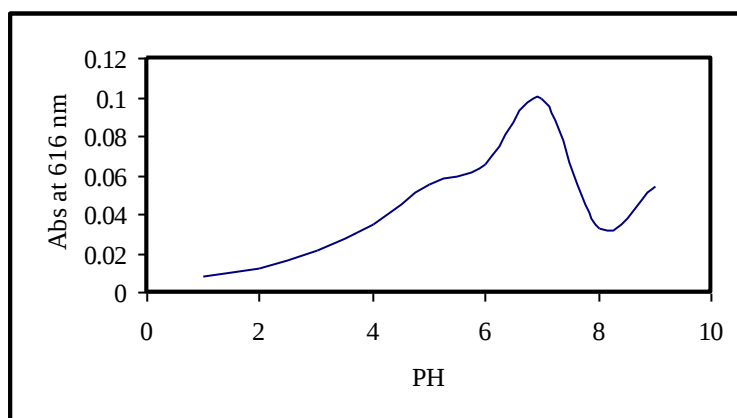
تم دراسة الظروف المثلى للتعيين الطيفي لايون الرصاص (II) باستخدام الكاشف العضوي (MBTAP - 6) منها تعيين الدالة الحامضية المثلى حيث حضرت عدة محاليل ذات دوال حامضية مختلفة تراوحت (4- 10) باستخدام محاليل منظمة من خلات الامونيوم واستخدام حجوم متساوية لكلا من الايون الفلزي والكاشف العضوي وبتراكيز متساوي ، درس مدى التراكيز المطاوعة لقانون بير - لامبرت حيث مزج 2 مل من محلول الايون الفلزي الحاوي على (10 - 100) مايكروغرام من الايون المذكور مع حجم مكافئ من الكاشف العضوي بتركيز (0.001 %) كما تمت دراسة تكافؤية المعقد من خلال طريقة النسب المولية وتضمنت تحضير تراكيز مختلفة من الكاشف العضوي تراوحت (2.5×10^{-4} - 0.25×10^{-4}) مولاري بثبوت تركيز الايون الفلزي ومن خلالها تم حساب ثابت الاستقرار لمعقد الرصاص (II) ، ولمعرفة تأثير وجود تراكيز من بعض الايونات السالبة والموجبة على عملية التعقيد اضيفت هذه الايونات الى محلول الايون الفلزي والكاشف العضوي . كما تم قياس درجة الانصهار لكل من الايون الفلزي والكاشف العضوي المستخدم .

النتائج والمناقشة

لمعرفة الظروف الفضلى لعملية تعقيد ايون الرصاص (II) والكاشف (MBTAP - 6) درس تأثير عوامل مختلفة هي

١- الدالة الحامضية

حضرت محاليل منظمة من الايون الفلزي بتركيز (1×10^{-5}) مولاري بدوال حامضية تراوحت بين (4-10) باستخدام خلات الامونيوم كمادة منظمة ، اضيف لها الحجم ذاته من الكاشف العضوي بتركيز مكافئ للايون الفلزي ، حيث لوحظ اختلاف عملية التعقيد باختلاف الدالة الحامضية كما مبينة في الشكل (٢) منه نستنتج ان الدالة الحامضية 7 هي افضل دالة لعملية التناسق بين كل من الايون المذكور والكاشف حيث اظهر المعقد اعلى امتصاص له عند هذه النقطة وتتفق هذه النتائج مع الدراسات السابقة لتعيين ايون الرصاص (II) $(^{16},^{15})$ و يعزى ذلك الى ان افضل دالة حامضية عندها يمكن للكاشف ان يمنح الازواج الالكترونية للاتاصرة لتشارك في عملية التناسق هذا من جهة ومن جهة اخرى تكون المجاميع القابلة للتناسق اكثر حرية للمساهمة في عملية التعقيد عند هذه النقطة . اما عند الدالة الحامضية 9 ظهرت قيمة امتصاص عالية ولكن عند هذه النقطة تغير لون الكاشف نفسه وقد يعزى السبب في ذلك الى تغير ترتيب المجاميع والواصر في تركيب الكاشف العضوي على غرار مبدء الدلائل الكيميائية



شكل (٢): علاقة الدالة الحامضية بالامتصاص لمعقد ايون الرصاص (II)

$$[Pb^{+2}] \text{ and } [L] = 2.6 \times 10^{-5} M$$

٢- تركيز الايون الفلزي

لمعرفة مدى التراكيز المطاوعة لقانون بير – لامبرت حضرت تراكيز مختلفة من ايون الرصاص (II) تراوحت بين (10-100) مايكرو غرام / مل، اضيف لكل محلول نفس الحجم من الكاشف العضوي بتركيز (0.001 %) ، تم القياس عند الدالة الحامضية المثلى وكانت النتائج كما مبينة في الشكل (٣) منه نلاحظ ان المطاوعة للقانون المذكور تقع بين التراكيز (80 - 10) مايكرو غرام / مل اي ما يعادل التراكيز (2.5×10^{-5} - 25×10^{-5}) مولاري بعد هذه التراكيز تنحرف قيم الامتصاص انحراف ايجابي وقد يعزى سبب ذلك الى زيادة تركيز الايون المذكور مقارنة بتركيز الكاشف العضوي مما يخل في عملية الاتزان ويحرف التفاعل الى الخلف حسب مبدء لي – شاتلية ومن الشكل (٣) نلاحظ قيمة ثابت الامتصاص المولاري ($1 \times 10^4 L mol^{-1}$) حيث تشير هذه القيمة الى الاستقرار الجيدة للمعقد المتكون . لمعرفة حساسية هذه الطريقة ومقارنتها بالطرق الطيفية الاخرى لتعيين الايون المشار اليه وضع جدول (١) ومنه يتضح اهم الطرق واكثرها حساسية وانتقائية في تعيين ايون الرصاص (II) .

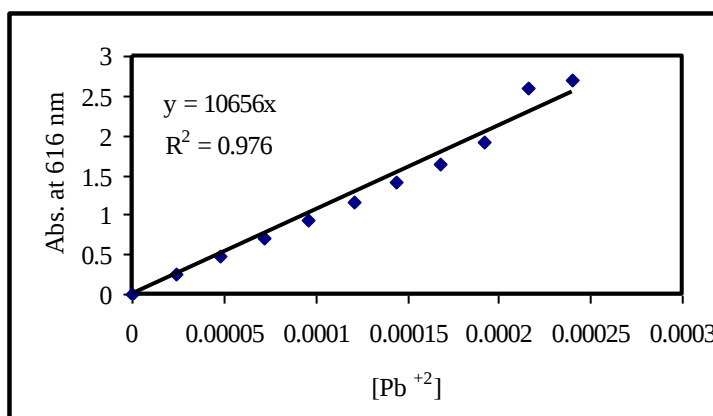
جدول (١) : قيم معامل الامتصاص المولاري لتعيين ايون الرصاص (II) باستخدام كواشف مختلفة .

Ion	Reagent	$\xi \text{ L mol.}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$
Pb^{+2}	(6 - MBTABP)	1×10^4
	PAR * ⁽⁹⁾	4×10^4
	5-Bromo PAAP ** ⁽¹⁷⁾	4.9×10^4
	Xylenol orang ⁽¹¹⁾	1.04×10^4
	Dithzone ⁽²⁾	6.86×10^4

* 4-(2- Pyridylazo) resorcinol

** 2-(5- Bromo Pyridylazo)-5- diethylamino phenol.

يتبين من الجدول (١) ان هذه الطريقة تدرج ضمن الطرق الاكثر دقة وحساسية وانتقائية لتعيين الايون المذكور باستخدام الكاشف العضوي (6 - MBTABP).

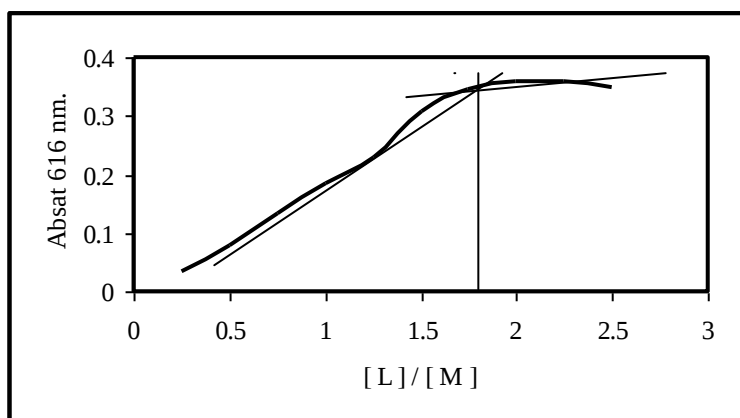


شكل (٣) : منحنى المعايرة القياسي لايون الرصاص الثنائي باستخدام الكاشف العضوي الجديد (6 - MBTABP)

$$[\text{Pb}^{+2}] = (2.5 \times 10^{-5} \text{ M} - 24 \times 10^{-5} \text{ M}), [\text{L}] = 10^{-3} \text{ M}, \text{PH} = 7 \pm 0.1$$

٣- تكافؤية المعقد المتكون

لدراسة تكافؤية معقد الرصاص (II) تم اعتماد طريقة النسب المولية حيث حضرت تراكيز مختلفة من الكاشف العضوي تراوحت بين $(2.5 \times 10^{-4} - 0.25 \times 10^{-4})$ مولاري وتركيز ثابت من الايون الفلزي والشكل (٤) يوضح النتائج ، وجدت نسبة الكاشف العضوي: الايون الفلزي هي ١:٢ ومنها تم حساب ثابت الاستقرار للمعقد^(١٨) التي بلغت (0.883×10^4) حيث تشير هذه القيمة الى الاستقرار الجيدة لهذا المعقد .



شكل (٤): العلاقة بين النسبة المولية $M : L$ و امتصاص معقد الرصاص (II) عند الطول الموجي الاعظم 616 nm

$$[Pb^{+2}] \text{ and } [L] = 1 \times 10^{-4} M, PH = 7 \pm 0.1$$

٤ - الايونات الموجبة والسالبة

لمعرفة تأثير وجود عدد من الايونات السالبة والموجبة على عملية التقدير الطيفي للايون الفلزي اضيف لمحلول الايون المذكور والكاشف تركيز ٥٠ ملليغرام / لتر من بعض الايونات السالبة والموجبة كلا على حدة وحصلنا على النتائج المبينة في جدول (٢) ، بينت الدراسة ان هناك تأثير للايونات السالبة على عملية التعقيد وقد يعزى السبب في ذلك الى ان ايون الرصاص (II) يكون معقدات مستقرة مع كلا من ايون التترات و الثايوكبريتات ومعقدات اقل استقرارا مع ايون الكلوريد^(٢) هذا من جهة ومن جهة اخرى اثر تواجد الايونات الموجبة على عملية التناسق وخاصة ايون الكادميوم (II) والنيكل (II) و يعزى السبب في ذلك الى تكون معقد الكادميوم (II) والنيكل (II) مع الكاشف العضوي^(١٩) مما يؤثر سلبا في عملية التناسق الاساسية .

جدول (٢) : تأثير وجود بعض الايونات على عملية التعقيد من خلال قيم الانحراف النسبي (E) *

Cat ion	E	Anion	E.
Cu^{+2}	0.371	$S_2O_3^{-2}$	0.188
Ag^{+}	0.085	Cl^{-}	0.051
Cd^{+2}	0.434	CN^{-}	0.188
Fe^{+2}	0.034	SCN^{-}	0.187
Hg^{+2}	0.411	Tartrat	0.125
Ni^{+2}	0.431	---	---

* تركيز الايون الفلزي 1×10^{-4} مولاري

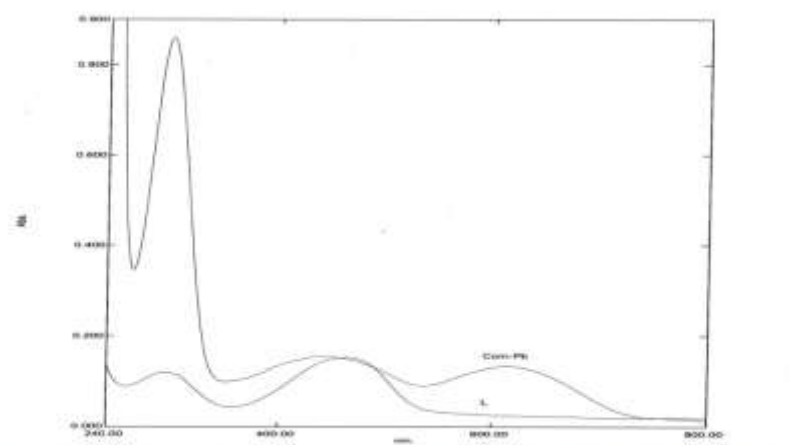
كما تم قياس درجة الانصهار لمعقد ايون الرصاص (II) والكاشف (MBTAP - 6) حيث كانت درجة انصهار معقد الايون الفلزي ($177^{\circ}C$) بينما للكاشف ($165^{\circ}C$) مما يشير الى زيادة في الوزن الجزيئي للمعقد ناجم من عملية التعقيد قابله زيادة في درجة الانصهار. جدول (٣) يبين بعض الصفات الكيميائية لكل من الكاشف العضوي والمعقد.

جدول (٣): بعض الصفات لكل من المعقد والكاشف العضوي

Sub.	Color*	m.p ^o C	$\lambda_{max}^*(nm)$	g.M.wt.(gm/mol)
reagent	Orange	165	471	375
complex	Green	177	616	973

* Reagent and complex solubility in ethanol

اجريت دراسة طيفية مثل مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية UV-Vis ومطيافية الاشعة تحت الحمراء FT-IR. لكلا من الكاشف العضوي والمعقد ، بينت دراسة مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية UV-Vis كما في الشكل (٥) طيف الامتصاص في المنطقة فوق البنفسجية – المرئية للكاشف العضوي (MBTABP - 6) المذاب في الايثانول وقد أظهر قمة امتصاص عند الطول الموجي الأعظم 471nm فيما أظهر طيف الامتصاص للمعقد المذاب في المذيب المذكور أعظم امتصاص له عند الطول الموجي الأعظم 616nm ولدى مقارنة القيمتين يتضح جليا حصول انزياح احمر لطيف المعقد مقارنة بطيف الكاشف العضوي مقداره 145nm ويمكن ان يعزى ذلك الى حصول ارتباط بين الايون الفلزي والذرات المانحة المتوفرة في الكاشف وهي كل من ذرة النيتروجين لحلقة الثيازول وذرة النتروجين لمجموعة الازو والاكسجين .



Com-pb : طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للمعقد

L- طيف الاشعة فوق البنفسجية – المرئية للكاشف

شكل (٥): مطيافية الاشعة فوق البنفسجية – المرئية UV-Vis للكاشف العضوي والمعقد

تم تشخيص المعقد باستعمال مطيافية الاشعة تحت الحمراء I.R. شكل (٦) وعند مقارنة طيفه مع طيف الكاشف العضوي شكل (٧) نلاحظ تغيرات واضحة اذ ظهرت حزما جديدة لم تكن موجودة اصلا في طيف الكاشف تارة او اختفاء بعض الحزم او تغير شكلها تارة اخرى كما مبينة في جدول (٤) حيث نلاحظ ترددات اهم القمم والتغيرات التي حصلت عليها

جدول (٤) : قيم ترددات اطياف الاشعة تحت الحمراء I.R (cm⁻¹) لكلا من الكاشف العضوي والمعدن

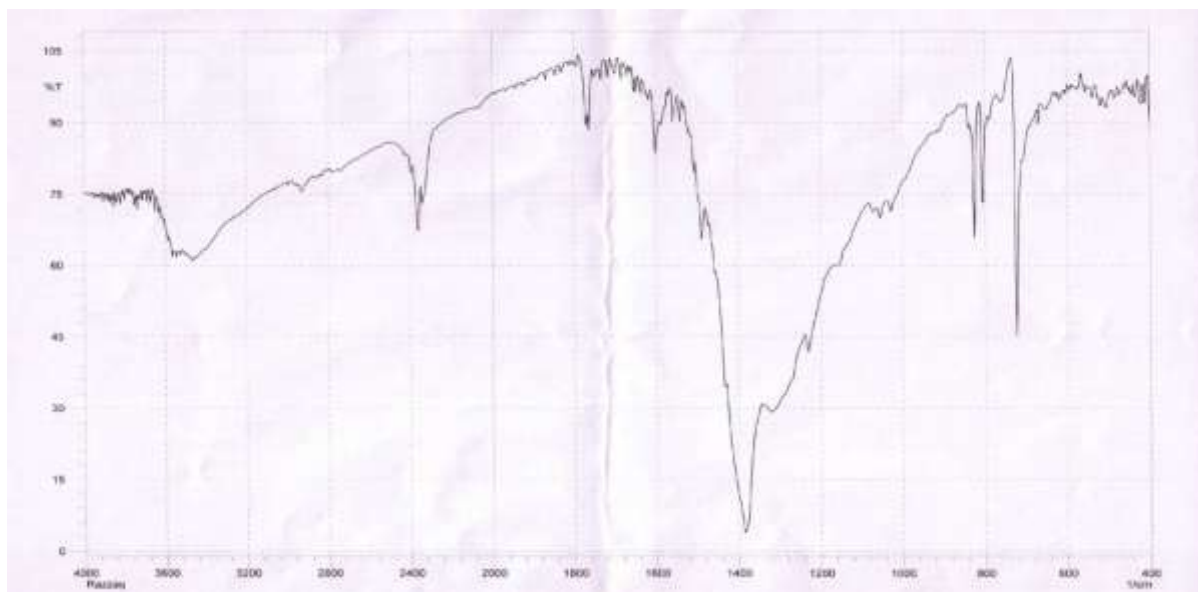
Compound	$\nu(\text{O-H})$	$\nu(\text{C=N})$	$\nu(\text{C-O-C})$	$\nu(\text{N=N})$	$\nu(\text{C-S})$	$\nu(\text{M-O})$
reagent	3350-3330 wbr	1600 s	1220 s	1575 m	1220 s 1280 m	
complex	3550-3330 wbr	1600 w	1223 w	1570 s	1220 w	500

m= medium , w= weak , w.br = weak broad , s= strong

تبين ان ترددات مجموعة الهيدروكسيل (OH) تزداد عن موقعها نحو تردد الاعلى عند التناسق ويعزى السبب في ذلك الى تكسر الاواصر الهيدروجينية الضمنية في جزيئة الكاشف واقحام المجموعة في الحلقة الكلينة للمعدن بعد فقدانها لبروتونها بتاثير الايون الفلزي والدالة اللامضية للمحلول^(٢٠-١٩). كما ان حزمة (C=N) تعاني هي الاخرى تغييرا في شكلها مما يشير الى اقحامها في عملية التناسق^(٢١). حصلت تغيرات لاهتزازات مجاميع اخرى مثل (N=N) والتي تتأثر بعملية التناسق. فضلا عن ظهور حزم جديدة مثل (M-O)^(٢٢). طيف المعدن نلاحظ وجود حزمة عريضة عند 3550 cm⁻¹ تعزى الى وجود جزيئة ماء ضمن تركيب المعدن ومما يؤكد هذا الاستنتاج هو فرق الوزن لكمية من المعدن قبل وبعد عملية التسخين لدرجة 105 °م. الشكليين (٦) و(٧) يؤكدان النتائج التي حصلنا عليها.

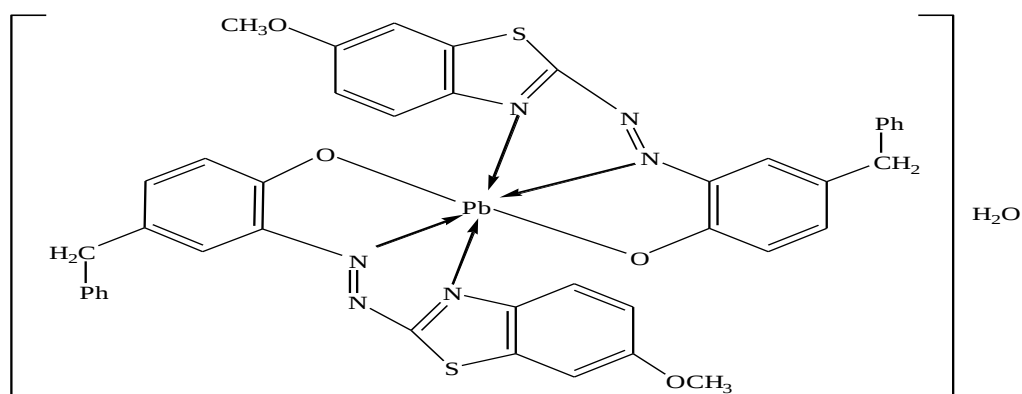


شكل(٦):صورة الاشعة تحت الحمراء للكاشف(MBTABP - 6)



شكل (٧) : صورة الأشعة تحت الحمراء لمعقد الرصاص (II)

اعتمادا على الدراسات انفة الذكر تم اقتراح الشكل الفراغي للمعقد المتكون كما مبين في الشكل (٨).



شكل (٨) : الشكل الفراغي المقترح لمعقد ايون الرصاص (II)

- 1- Pollution of Lead " [http // www. Green line . com. Kw/ Reports / 050. asp](http://www.Greenline.com.Kw/Reports/050.asp).2008.
- 2- Marczenko Z . "spectrophotometric determination of element ", first edition, p. 322, 1976.
- 3- [http// www. albadil. net/ ? page= show Details Id = 100](http://www.albadil.net/?page=showDetailsId=100), 2007 .
- 4- News . [bbc.Co.uk/ Arabic/ sci_tech /newsid_ 2731000/ 2731905. stm _ 23k](http://bbc.Co.uk/Arabic/sci_tech/newsid_2731000/2731905.stm).,2008.
- 5-Brian P. Jackson, Parlyey V. Winger and Peter J. Lasier, *J. Environmental pollution* , 130, 3, p. 445- 450 , 2004.
- 6- Khau H., Jamaluddin M. and Iqbal M. , *J. spectroscopy* , 20, 5-6, p.285-297, 2006.
- 7- Raquel B. R. Mesquita, Silvia M. V. Fernandes and Antonio O. S. Rangel, *Talanta*, 62 ,2, p. 395 -401, 2004.
- 8- Bulgakova, A. M. and Volkova A. M. , *Zh. Analit . khim.*, 15, p. 591, 1960.
- 9-Dagnall R. M. , West T. S. and Young P. ,*Talanta*, 12, p. 583-589, 1965.
- 10- Lukin A. M. , Chernaya L. S. , Petrova G. S. and Sosnina A. I. , *Zavodsk. Lab.*, 28, p. 398, 1962.
- 11- Gurkina T. V. , Igoshin A. M. ,*Zh. Analit. Khim.* , 20, p. 778, 1965.
- 12- Trinder N. , *Analyst*, 91, p. 587, 1966.
- 13- A. M. Ali, M. O. Kadhum, and Zeinab. M. B. Al-Hamdany.*J.Al--Qadisiya*,11,3,2006.
- 14- Liy feng , Li An, Chen Wen, Wy wan – Sheng and Tong Shen-yang , *Chines J.chem.* 18, 4, 2000.
- 15- Mager F. X. and Schweda P. , *Mikro chim. Acta*, p.485, 1956.
- 16- Mather O.P.and Sandell E.B.,*Tanata*,11,p.453,1964.
- 17- Guseu S.I.,Kozhevnikova I.A.,Malteseva L.S. and Shchurova L.M.,*ibid*,22,p.1191,1967.
- 18- Vosburgh W.C.,and Cooper G.R.,*J.Am.chem.Soc.*,63,437,1941.
- 19- Zeinab M.B. Al-Hamdany, *M.Sc.Thesis, Kufa university* ,2005.
- 20- Sharma R., Singla M. and Kalia K.C.,*Indian J. of chem.*,35A,1996.
- 21- Mahapatra B.,Das D.K.,Panada C.D. and Dutte A.L., *India J.chem.*,26A,66,1987.
- 22- Mallick P.K.,Strommen D.P. and Kincaid J.R., *J.Amer.chem.Soc.*,112,1686,1990.