مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (23) العدد (10) 2001

Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research-Basic Science Series Vol (23) No (10) 2001

تأثير نوع المذيب العضوي على عملية استخلاص بعض شوارد الأرض النادرة باستخدام بعض المركبات الفوسفورية العضوية

الدكتور معين نعمان*

(قبل للنشر في 2000/10/26)

□ الملخّص □

دُرس توزع الشوارد المعدنية Sc^{3+} , Tm^{3+} , Eu^{3+} *بين وسط مائي لحمض الآزوت وبين أوساط عضوية لمحاليل مختلفة من المركب تترا فينيل ايميدو– دي حمض الفوسفور* $(OPh)_2 = TPh00$ *والمركب* $(PhO)_2\ P\ (O\ )\ N\ H\ P\ (O)$ 1، 1–دي – n – هكسيل – (3) – دي فينوكسي–تيوفوسفوريل–تيوبوريا $(PhO)_2\ P\ (S)NHC\ (S\ )–\ N\ =\ SSHex$ $(CH_2–(CH_2)_4–CH_3)_2$

كما درس أيضاً تأثير نوع المذيب العضوي على عملية الاستخلاص، حيث استخدم في هذه الدراسة العديد من المذيبات العضوية الهيدروكربونية الإليفاتية والعطرية ومذيبات كلور – فلور –كربون .

*مدرس في قسم الكيمياء كلية العلوم – جامعة تشرين

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (23) العدد (10) 2001

Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research-Basic Science Series Vol (23) No (10) 2001

The influence of on organic diluent kind on the extraction of some rare Earth cations with some Organo-phosphoric compounds .

Dr . M. Nouaman*

(Accepted 13/1/2001)

□ ABSTRACT □

The distribution of Sc^{3+},Tm^{3+} and Eu^{3+} between mineral acids (HNO_3) and different diluents solutions of tetraphenylimidodiphosphate TPhOO = $(PhO)_2$ P (O) NH P (O) $(OPh)_2$ and 1,1 – di –n-hexyl- 3- diphenoxy thiophosphoryl – thiourea SSHex = ($PhO)_2$ NH –C(S) – N (CH_2 – $(CH_2)_4$ – CH_3 $)_2$, was investigated . The effect of the kind of organic solvent was also investigated, some different diluents of the type of aliphatic and aromatic hydrocarbons and chlorfluorhydrocarbons were used.

***Lecturer at Chemistry Department faculty of sciences, Tishreen University**

المقدمـة :

تعتبر عملية الاستخلاص السائل – السائل العملية الوحيدة لاستخلاص المعادن من فلزاتها وإعادة تجميع وتركيز الشوارد المعدنية من التيارات المائية وخاصة في حماية البيئة بالإضافة إلى التقنيات العالية. كما تلعب دوراً كبيراً في فصل وتجميع الشوارد المعدنية من محاليلها حيث تستخدم هذه العملية منذ 40 عاماً وما زالت تستخدم وخاصة في استخراج المعادن النبيلة وعناصر الأتربة النادرة كما تستخدم هذه العملية في مخابر الكيمياء التحليلية من أجل حل مشاكل خاصة في عمليات الفصل والتنظيف [1] انطلاقاً من ذلك تكمن الأهمية الكبيرة لها وخاصة أنها الأسهل من حيث التقنيات المستخدمة في ذلك وخاصة عند استخراج المعادن من فلزاتها الأولية والثانوية على نطاق واسع في بلدان العالم [2]. وتستخدم في حماية البيئة وذلك من خلال استخلاص وفصل الشوارد المعدنية الضارة من التيارات المائية [3]. ويعود الفضل في استخدام هذه الطريقة إلى عوامل عدة منها فعالية فصل هذه العملية، المردود الكبير وقلة الكلفة الاقتصادية بالإضافة إلى الضرر القليل للبيئة الناتج عن هذه العملية بالمقارنة مع غيرها من العمليات الأخرى . إن العناصر الجوهرية لهذه العملية هي المكونات الأساسية للشوارد المعدنية في الأوساط المائية وإلى محاليل مواد الاستخلاص العضوية المستخدمة.

إن النقطة الأساسية في تطوير عملية الاستخلاص هي نوعية اختيار نظام الاستخلاص، حيث يتطلب من مواد الاستخلاص المستخدمة بعض الشروط ، الفعالية الجيدة في الفصل والكلفة الاقتصادية المنخفضة بالإضافة إلى إمكانية تطبيق العملية [1-2]. إن مواد الاستخلاص المستخدمة عديدة أهمها المركبات الفوسفورية وهي عديدة ومن بينها المركبات الفوسفورية العضوية الحاوية على المجموعةμ – ايميدو [4-5-6] ، التي تعتبر حموض برونشتد HA قادرة على تشكيل معقدات الشيلات (متعددة الأسنان) المعتدلة MA_n مع الشوارد المعدنية M^{n+} القابلة للاستخلاص [7–12] حيث استخلصت شوارد السكانديوم وشوارد الأتربة النادرة بواسطة المركب TPhOO. بشكل فعال عند استخدم البنزن والكلورفورم مذيبات عضوية [4–9–10–11–12]. لوحظ تباين في النتائج لذلك كان الاهتمام بنوع المذيب العضوي وتأثيره على عملية الاستخلاص ذا أهمية كبرى.

إن نتائج استخلاص شوارد الأتربة النادرة بواسطة المركب TPhOO بمذيبات عضوية أخرى عند المذكورة سابقاً لا توجد في المراجع العلمية حتى الآن وبغض النظر عن الانحلالية القليلة للمركب TPhOO في المحلات الهيدروكربونية المشبعة ومشتقاتها الهالوجينية، لذلك كان من الأهمية التقنية والتقدير النظامي دراسة استخلاص شوارد معدن السكانديوم في مذيبات عضوية مختلفة، كما لم يوجد في الدراسة المرجعية استخلاص شوارد الأتربة النادرة بواسطة المركب1،1 – ثنائية المتبادلات –3 – دي فينوكسي تيوفوسفوريل تيو يوريا ،وإنما يوجد بعض المعقدات المدروسة لهذا المركب[6]

طرق العمـل :

والمواد والأجهزة المستخدمة:

حُضر المركب TPhOO طبقاً للطريقة المشار إليها في المراجع [8 – 9] حيث حددت نقاوته بواسطة الطنين النووي المغناطيسي NMR والتحليل العنصري، كما حُضر المركب SSHex ،1 ،1 – دي – n – هكسيل – دي فينوكسي – تيوفوسفوريل – تيويوريا طبقاً للطريقة المشار إليها في المرجع [6] وحددت نقاوته بواسطة الطنين النووي المغناطيسي NMR والتحليل العنصري أيضاً.

كما استخدمت في عمليات الاستخلاص المذيبات العضوية التالية : 1،1،2،2 – تترا كلور – دي فلور– ايتان.– CCl_2 F CCl_2 F (من شركة SPCHV ustin .laben)، ويرمز له بـCFC-112، و1،1،2 – تري كلور – تري فلور – إيتان ، $CCl\ F_2$–CCl_2 F (من شركة Merck) ويرمز له بـ 113 – CFC ، بنتاكلور – تري فلور – بروبان (وهو عبارة عن مزيج من 64% CCl_3 – $CClF_2$ – CClF, 26 % CCl_2F–CClF–CCl_2F، 10% تعود لثلاثة مماكبات لهذا

المركب) ويرمز له بـ CFC- 213 والمركب تترا كلور – تترا فلوربروبان (وهو مزيج من المماكبات49%– $CClF_2$%25,CF_2–CCl_3-%26,CF_3–CClF - CCl_3 – CFC- 214 ، تعود لثلاثة مماكبات أخرى لهذا المذيب ويرمز له بـ حضرت المذيبات العضوية الثلاثة الأخيرة في الجامعة التقنية في براغ (التشيك) وحددت نقاوة هذه المذيبات بواسطة أطياف الأشعة تحت الحمراء IR.

حُضر واستخدم مزيج من CFC – 112 والبنزن بنسبة حجمية 1:10 ورمز له بـ CFC- 112/B ، إن المذيبات الأخرى المستخدمة كانت من الدرجة المطلقة واستخدمت كما هي: وهي xylene , toluene , benzene (مزيج من المركبات) iso – octane , n-heptane n-hexane (من شركة Lachema مدينة برنو Brno) ، cyclo – hexane (من Reanal ، هنغاريا) n-decane , n – octane.

استخدمت النظائر المشعة التالية كدليل لتحديد توزع شوارد الأتربة النادرة بين الطورين العضوي والمائي ^{46}Sc (نوع RSc-2 من بولونيا (445 $MBq.g^{-1}$)) ، ^{155}Eu (نوع REu-4 من بولونيا (60GBq. g^{-1})) ^{170}Tm (نوع RTm^{-2} من بولونيا،(190 TBq g^{-1})).

كما استخدم لقياس الفعالية الإشعاعية النسبية في الطورين العضوي والمائي العداد الآلي لأشعة غاما NA 3601 (شركة Tesla liberec جمهورية التشيك). **التجارب :**

نُفذت تجارب الاستخلاص في أنابيب اختبار مجهزة بسدادات زجاجية عند درجة حرارة $(2O\pm1)^oC$ في آلة هز دورانية. يحتوي الطور العضوي على المستخلص الفوسفوري HA، كما يحتوي الطور المائي على شوارد الأتربة النادرة (الحجم 5 مل: 5 مل من كلا الطورين)، ومزجت لمدة 60 دقيقة مع العلم أن تحقيق التوازن يتم بعد خمس دقائق، بعد ذلك تركت العينات للاستقرار والتوازن وأخذ من كل طور 2 مل لقياس الفعالية الإشعاعية في كل طور وقيست الفعالية الإشعاعية عند الشروط ذاتها وبعد ذلك استخدم البرنامج الإحصائي الرياضي ADSTAT 3.0 لمعالجة معطيات التجارب.

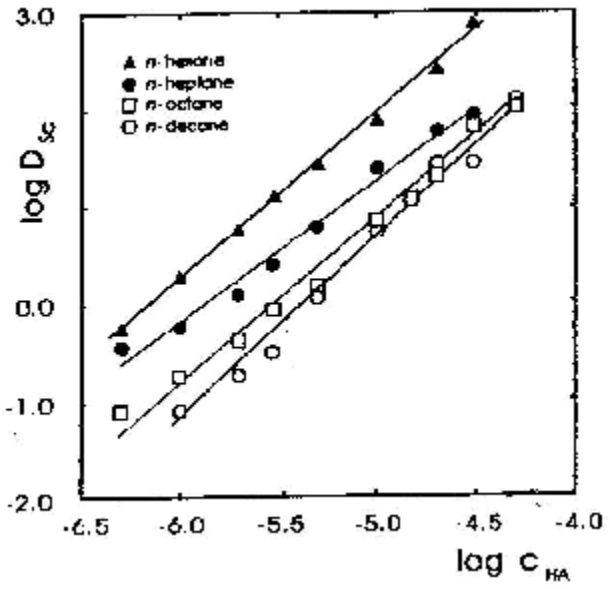
النتائج والمناقشة :

الاستخلاص بواسطة المركب TPhOO :

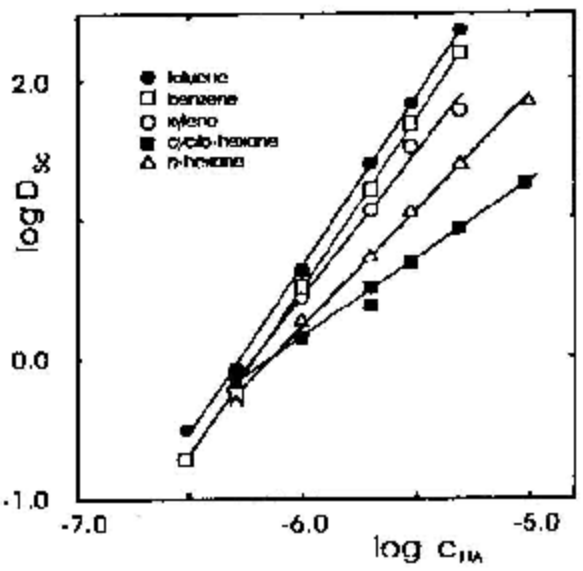
إن نسب توزع شوارد السكانديوم D_{SC} بدلالة التراكيز البدائية للمركب TPhOO في مذيبات عضوية مختلفة لدى استخلاصه من وسط مائي لحمض الآزوت تركيزه 0.1 M ، موضحة في الأشكال البيانية من 1 إلى 4. للتأكد والأخذ بعين الاعتبار من النتائج السابقة لاستخلاص السكانديوم وشوارد أخرى بواسطة المركب TPhOO عند استخدام المذيب العضوي البنزن [9–10–11–12]، إنه من المنتظر أن عملية الاستخلاص ستتم وفق المعادلتين 1 و2 :

$$Sc^{3+} + 3HA_{org} \rightleftharpoons ScA_{3,org} + 3H^+ \qquad (1)$$

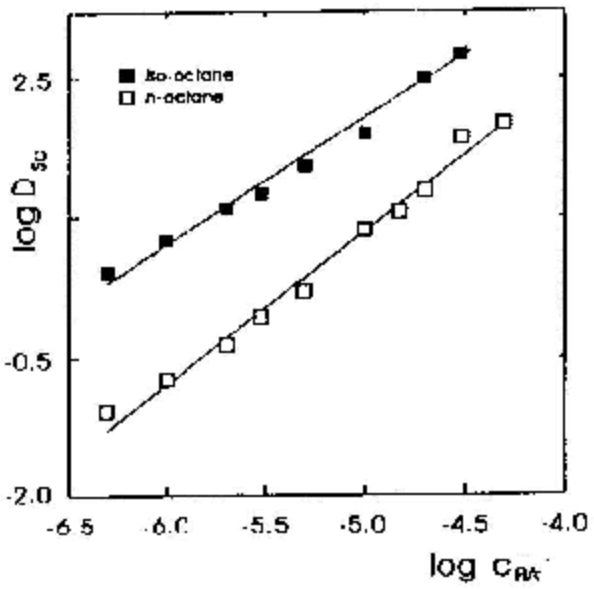
$$Sc^{3+} + 1.5(HA)_{2.org} \rightleftharpoons ScA_{3.org} + 3H^+ \qquad (2)$$



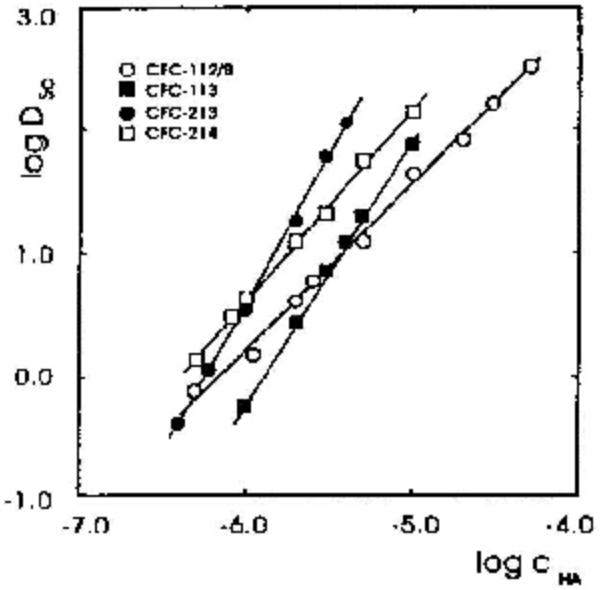
الشكل 1 : تـأثير التراكيـز البدائيـة للمركـب TPhOO ونوع المذيب العضوي على نسب توزع شوارد Sc^{+3} c(HNO3) =0.1 M,c_{Sc} = 1,8.10^{-7} M



الشكل 2: تأثير التراكيز البدائية للمركب TPhOO ونوع المذيب العضوي على نسب توزع شوارد Sc^{+3} c (HNO3) =0.1 M,c_{Sc} = 1,8.10^{-7} M



الشكل3: تـأثير التراكيـز البدائيـة للمركـب TPhOO ونوع المذيب على نسب التوزع لشوارد Sc^{+3} HNO_3) =0.1 M,c_{Sc} = 1,8.10^{-7} M) c



الشكل 4: تـأثير التراكيـز البدائيـة للمركـب TPhOO ونوع المذيب على نسب التوزع لشوارد Sc^{+3} c (HNO_3) =0.1 M,c_{Sc} = 1,8.10^{-7} M

لذلك يجب أن يكون ميل الخطوط المستقيمة الناتجة عن رسم $\log D_{SC}$ بدلالة $\log c_{HA}$، يتراوح بين 1.5 و 3 المتعلقة بالتوضع الديميري للمستخلص HA في الطور العضوي.

حدد هذا المقدار بواسطة التراكيز البدائية الكلية للمستخلص HA في الطور العضوي وذلك لكل نوع من أنواع المذيبات المستخدمة. إن القيم الناتجة كانت ضمن الحدود المتوقعة في جميع الحالات تقريباً. تبلغ قيم ميل المنحنيات المرسومة 2.4 ، 1.3،1.5،2.1،2.4،1.8،1.4،1.6،1.5،1.2،1.7،2.0،2.4 لكل من المذيبات التالية على التوالي :

benzene, toluene, xylene, n- hexane, n- Cyclo-hexane, n-heptane , n-octane, n-decane CFC-213 , CFC-113 , CFC 214, CFC –112/B.

إن ميل المنحنيات كان متوقعاً إلا في بعض الحالات كما هي الحالة لدى استخدام المذيبات – CFC-112/B, iso octane , Cyclo –hexane فقد كانت أقل مما هو متوقع. لا يوجد تفسير لهذه الظاهرة حالياً ويتطلب ذلك تجارب لاحقة. كما هو مشاهد في الأشكال البيانية 1 و 2 فإن ميل المنحنيات المستقيمة من خلال النقاط التجريبية لـ $\log D_{Sc}$ بدلالة $\log C_{HA}$ أقل لدى استخدام المذيبات العطرية منها لدى استخدام المركبات الإليفاتية، وهذا يعود إلى الميل الشديد للتوضع الديمري للمركب TPhOO في المذيبات الإليفاتية.

يستخلص المركب TPhOO شوارد السكانديوم Sc في المذيبات العطرية بشكل أكثر فعالية منهاعند استخلاصه في المذيبات الإليفاتية في مجال التراكيز 1.6×10^{-6}M ، إن هذا السلوك معاكس بالمقارنة لاستخلاص العديد من الشوارد المعدنية بواسطة المركب HDEHP [1-2].على ما يبدو يعود الأمر إلى التوضع الفراغي للخواص العطرية لدى المركب TPhOO بالقرب من محيط التعقيد للشوارد بينما للمركب HDEHP يكون التوضع الفراغي في محيط التعقيد إليفاتي .

إن علاقة نسب توزع شوارد السكانديوم D_{SC} بنوع المذيب n- alkane مرتفعة بشكل غير متوقع، تتغير نقاط نسب التوزع لدى استخدام المذيب n- decane عوضاً عن المذيب n-hexane بمقدار حوالي ضعفين من وحدات القياس المستخدمة الشكل (1) ، حيث تنخفض نسب التوزع D_{SC} بعامل حوالي خمس لدى تطويل السلسلة الكربونية حتى ولو ذرة واحدة كما هو الحال عند الانتقال من n-hexane إلى n-octane .

كما لوحظ تأثير كبير لدى تفرع السلسلة الكربونية لنوع المذيب المستخدم كما هو مبين في الشكل (3)، إن نسب توزع السكانديوم لدى استخلاصه بواسطة المركب TPhOO في المذيب iso- octane أكبر بأربع مرات لدى استخلاصه في المذيب n- octane.

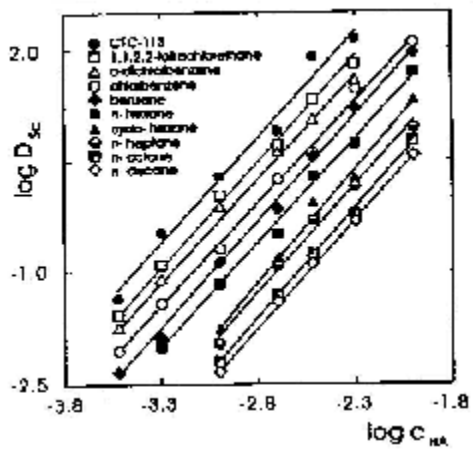
إن أعلى نسب توزع لاستخلاص السكانديوم كانت لدى استخدام المذيبات الكلور – الفلور –الكربونية كما هو ملاحظ في الشكل (4) منذ التحديد السابق لثوابت التوزع والتوضع الثنائي والديمرية للمركب TPhOO في المذيبات العضوية المستخدمة [10] حيث يمكن ببساطة رسم منحنيات بيانية لـ $\log D_{Sc}$ بدلالة التركيز عند التوازن للمركب TPhOO في حالة التوضع الأحادي له في المذيب العضوي.

إن قيم ميل الخطوط المستقيمة المحسوبة بطريقة أصغر المربعات كانت 1.6،2.3،2.8،1.6 للمذيبات S_C CFC-214 , CFC – 213 , CFC –113 , CFC –112/B على التوالي ، لذلك يوصف استخلاص السكانديوم بالمعادلة (1) بغض النظر عن الأخطاء المحددة بالنسبة للمذيب CFC-214 ، التفسير المحتمل لسلوك الاستخلاص هذا بالنسبة للمذيبات الأخرى، هو انضمام جزيء نترات إلى المعقد الناتج عن عملية الاستخلاص. يظهر الشكل البياني (5) العلاقة بين $\log D_{Sc}$ وتركيز شوارد النترات في الوسط المائي. إن ميل الخطوط المستقيمة $\log D_{SC}$ بدلالة ($\log NO_3^-$ C هي 0.9 و 1.1 و 0.0 وأيضاً 0.0 من أجل CFC- 112/B , CFC –113 , CFC –214 , CFC –112/B على على التوالي. والأكثر من ذلك أن العلاقة بين $\log D_{SC}$ و pH تنتج خطوطاً مستقيمة ميلها يقارب 2 لأجل CFC-

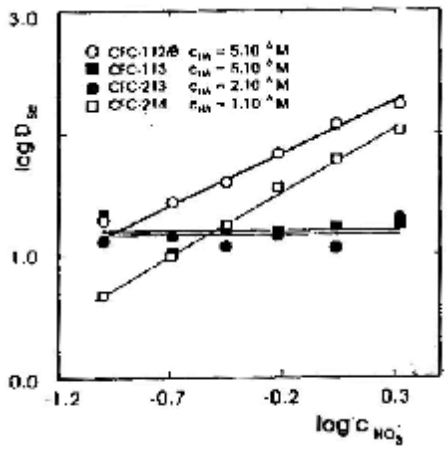
112/B، ويمكن أن يوصف بشكل مبدئي استخلاص شوارد السكانديوم باستخدام المذيبان CFC-214 , CFC-112/B وفقاً للمعادلة:

$$Sc^{3+} + NO_3^- + 2HA_{org} \rightleftharpoons ScA_2NO_{3,org} + 2H^+ \quad (3)$$

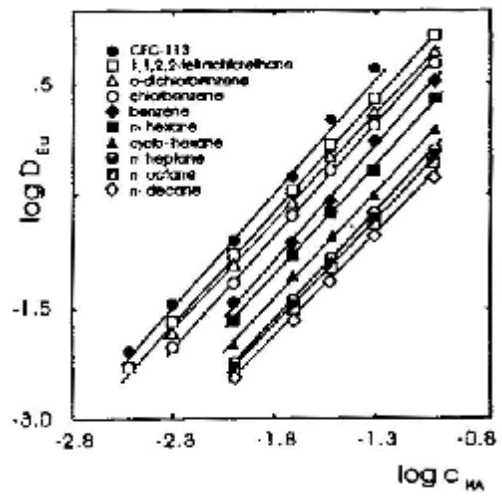
الاستخلاص بواسطة المركب SSHex : استخلصت شوارد الأتربة النادرة Sc^{3+} , Eu^{3+}, Tm^{3+} من وسط حمض الآزوت كوسط مائي بواسطة محاليل من المركب SSHex ،تظهر الأشكال البيانية من 6–8 نسب توزع تلك العناصر بدلالة تغير تراكيز المركب SSHex في مذيبات مختلفة. إن قيم ميل الخطوط البيانية المستقيمة في منحنيات $\log D_{Ln}$ بدلالة $\log C_{HA}$ وبنفس الوقت $\log D_{Ln}$ بدلالة $\log c\ (NO_3^-)$ ، كانت تقريباً 3، هذا يعني ، أن عملية الاستخلاص تتم وفقاً للمعادلة (1)



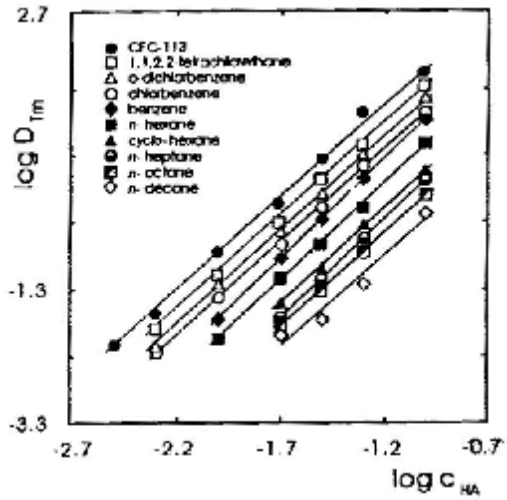
الشكل 6: تأثير التراكيز البدائية للمركب SSH_{ex} ونوع المذيب العضوي على نسب توزع شوارد Sc^{3+}
$c\ (HNO_3) = 0.1M, c_{Sc} = 1{,}8.10^{-7}$ M



الشكل 5: تأثير التراكيز البدائية لشوارد النترات في الوسط المائي على نسب توزع شوارد Sc^{+3}
$c_{Sc} = 1{,}8.10^{-7}$ M, $c(HNO_3) = 0.1M$, HA =TphOO



الشكل 8: تأثير التراكيز البدائية للمركب SSH_{ex} ونوع المذيب العضوي على نسب توزع شوارد Eu^{+3}
$c\ (HNO_3) = 2.10^{-3}$ M, $c_{Eu} = 5.10^{-11}$ M



الشكل 7: تأثير التراكيز البدائية للمركب SSH_{ex} ونوع المذيب العضوي على نسب توزع شوارد Tm^{+3}
$c\ (HNO_3) = 3.10^{-3}$ M, $c_{Tm} = 5.10^{-8}$ M

إن قيم ميل الخطوط المستقيمة وبنفس الوقت قيم ثوابت الاستخلاص K_{ex} (انظر المعادلة 4) المتعلقة بذلك توجد في الجدول رقم (1) :

$$K_{ex} = D_{Ln}[H^+]^3/[HA_{org}]^3 \quad (4)$$

لحساب قيم ثوابت الاستخلاص K_{ex} ، استخدمت التراكيز البدائية للمركب HA (SSHex) في المذيبات والتراكيز البدائية لحمض الآزوت HNO3 .

الجدول (1) : قيم ميل الخطوط المستقيمة $\log D_{Ln}$ لأجل Sc^{3+} , Tm^{3+} , Eu^{3+} بدلالة $\log C(HA)$ للمركب SSHex في الوسط العضوي وبدلالة $\log c(HNO_3)$ في الوسط المائي، لقيم للتراكيز البدائية بالاضافة الى ثوابت الاستخلاص المطابقة بشكل متتال:

المذيب	d **log D**/d **log c(HA)**			d **log D**/d **log C(HNO3)**			**Log K_{ex}**		
	Eu	**Tm**	**Sc**	**Eu**	**Tm**	**Sc**	**Eu**	**Tm**	**Sc**
CFC – 113	3.1	2.8	2.9	-2.8	-2.8	-2.9	-2.5	-2.4	7.1
1.1.2.2-Tetrachlorethane	3.0	2.8	2.9	-2.8	-2.7	-2.9	-2.9	-2.6	6.8
o- Dichlorbenzene	2.9	2.8	2.8	-2.8	-2.7	-3.0	-3.0	-2.8	6.6
Chlorbenzene	3.0	2.8	2.8	-2.9	-4.9	-2.9	-3.2	3.1	5.2
Benzene	3.0	3.0	2.9	-3.0	-2.9	-2.9	-3.5	-3.3	5.9
Cyclo-Hexane	3.0	2.8	3	-2.9	-2.8	-2.9	-4.1	-4.0	5.6
n- Hexane	3.0	2.9	2.9	-2.8	-2.7	-2.9	-3.8	-3.6	5.2
n- Heptone	2.9	3.8	2.8	-3.0	-2.8	-3.2	-4.4	-4.3	5.0
n-Octene	2.8	2.8	2.9	-2.9	-2.8	-2.9	-4.5	-4.5	4.7
n-Decane	2.8	2.7	2.9	-2.9	-2.8	-2.9	-4.7	-4.7	4.5

إن قيم نسب توزع العناصر المستخلصة بالإضافة إلى قيم ثوابت الاستخلاص تنخفض وفقاً لسلسلة المذيبات التالية :

CFC – 113 > 1.1.2.2 – Tetrachlorethane > Ortho – dichlorbenzene > Chlorbenzene >Benzene> n-hexane > Cyclo – hexane > n – heptane > n- octane > n-decane.

إن تأثير نوع المذيب العضوي على عملية الاستخلاص ينخفض نوعاً ما عندما يتزايد نصف القطر الشاردي لشوارد الأتربة النادرة.

إن الفرق بين قيم ثوابت الاستخلاص عند استخدام المذيبين CFC – 113 , n-decane كان لأجل Sc ,2.6 ولأجل Tm كانت 2.3 ولأجل Eu كانت 2.2 كما لوحظ تأثير نوع المذيب عند استخدام المذيبات الهيدروكربونية، إن قيم توزع الشوارد لدى الاستخلاص بواسطة المركب TPhOO ترتفع باطراد مع انخفاض طول السلسلة في مذيبات n-decane , n – hexane كان حوالي وحدة قياس واحدة من نظام القياس المستخدم.

الخلاصة والاستنتاجات

لقد أظهرت الدراسة بأن للمذيبات العضوية المستخدمة دوراً ملحوظاً على سلوك استخلاص شوا رد الأتربة النادرة المستخدمة بواسطة المركبات الآنفة الذكر والتي تستطيع تشكيل مقعدات الشيلات (متعددة الأسنان) مع الشوارد المعدنية كما أن نسب توزع الشوارد تنزاح فيما بينها ببعض وحدات القياس للنظام القياسي المستخدم عند المقارنة فيما بين المذيبات المستخدمة في عملية الاستخلاص ويتم ذلك مع ثبات تركيز مواد الاستخلاص في الطور العضوي وثبات درجة الـ pH في الوسط المائي وكذلك ثبات تركيز الشوارد المعدنية في الوسط المائي ويعود السبب في بعض الأحيان إلى تغير آلية الاستخلاص المسيطرة عند تغير نوع المذيب المستخدم، الذي يلعب دوراً كبيراً بالإضافة إلى التوضع الثنائي والبولميري للمادة المستخلصة. إنه من الصعب تحديد آلية الاستخلاص الحاصلة بسهولة ضمن النظام المستخدم لذلك لا بد من إجراء تجارب أخرى في هذا المجال مستقبلاً لمعرفة وتحديد آلية الاستخلاص الحاصلة.

المراجع :

.....

[1]- P.Mühl , K, Gloe, Chem, Techn . 41 . Jg , Heft ,. November 1989 (457-462) .

[2]- F. Dictze , K. Gloe, R. Jacobi, P. Mühl, J. Beger, M. Petrich, L.Beyer u.E. Hoyer Solvent Extr. Ion Exch. 7 (1989)223.

[3]- H. Stephan, A. Männel, K.Gloe , u.P.Mühl;Vortrag Jahrestagung Extraktion Freiber (1988).

[4]- E. Herrmann , O. Navràtil Hoang ba nany, J. Smola, J. Friedrich, J. Přihoda, R. Dreyer, V.A . Chalkin, S. Kulpe, Collect. Czech. Chem. Commun . 55,367 (1990)

[5]- E.Hermann, O. Navràtil , M. Nouaman, J. Smola,P.Sládek " ISEC " 93 9-15 September University of York (England) programme of the conference P.25 paper No.P5.16

[6]- O. Navrátil , E.Herrmann , G. Grassmann, J.Tep y, colleet . Czech . Chem. Commun. 55,364 (1990).

[7]- O.Navràtil,E.Herrmann, Nguen thi thu Chau, T.Channy, J. Smola , collect . Czech . Commun 58,798 (1993).

[8]- L.Meznik , A. Mareček , Z. Chem 21, 294 (1981)

[9]- M. Nouaman . Thesis Martin Luther University, Halle (Germeny) 1992 .

[10]- E. Herrmann , O. Narràtil, M. Nouaman, P.Slàdek, " ISEC 96 – Melbourne (Australia) the University of Melbourne programme of the conference P.353 – 358).

[11]- M.Nouaman E.Herrmann, O.Narràtil, P.Slàdek, in 12 th international congress of chemical process Engineering CHISA' 96 , Praha, Czech Republic, 25-30 August 1996 , Summuries 3 paper C1.2 , 5.4

[12]- E. Herrmann, O. Narràtil , P.Slàdek, M.Nouaman. in " 26, GDCH - Hauptversammlung und 100 Jahrfeier der GÖCH, Wien, (Austria) 7-bis 11.September 1997, Kurzerferate, Herausgeber Gesellschaft of Deutsch Chemiker , S.170.