

دراسة الاستبدال الإيزومورفي للموليبدات في $(\text{MoO}_4)_2\text{Me}^{\text{III}}\text{R}$ بأيون التنغستات WO_4^{2-} .

الدكتور رياض ظلي*

عبد الله الحسن**

(تاريخ الإيداع 19 / 7 / 2012. قُبِلَ للنشر في 22 / 10 / 2012)

□ ملخص □

تم اصطناع ودراسة سلسلة من العينات ودراستها $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$ حيث $(x=0.5, 1.0, 1.5, 1.75)$. تم التحكم بطريقة الاصطناع ومراقبة تطور العملية بوساطة انعراج الأشعة السينية، وحساب قيم d من قيم θ (زاوية الانعراج) وحساب قرائن ميلر وأبعاد الشبكة البلورية لكل مركب ناتج وفق نسبة معينة، تبين أن حجم الخلية الأساسية يزداد بازدياد نسبة التنغستات WO_4^{2-} في المركب وهذا واضح من خلال ازدياد نصف قطر الشاردة WO_4^{2-} مقارنة بنصف قطر شاردة MoO_4^{2-} حيث تتبلور هذه المركبات وفق نمط التبلور المعيني Orthorhombic Cell. وجدنا أن تواترات الاهتزازات المختلفة تتغير وفقا لتغير نسبة المكونات التي تغير من الكتلة الجزيئية للمركب وذلك من خلال دراسة المركبات الناتجة بوساطة الأشعة تحت الأحمر IR Spectroscopy. بينت دراسة المركبات بجهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA أن جميع المركبات المدروسة لها السلوك الحراري نفسه تقريبا مع وجود اختلاف واضح في درجات الحرارة والموافقة لأفعال امتصاص حرارية (Endothermic effect) يدل الأول منها على تغير نمط التبلور والثاني يشير إلى انصهار المركب.

الكلمات المفتاحية: موليبدات، تنغستات، انعراج الأشعة السينية XRD.

Study of Isomorphic Substitution of Molybdates in $\text{Me}^{\text{I}}\text{R}^{\text{III}}(\text{MoO}_4)_2$ With Tungstates Ion WO_4^{2-} .

Dr. Raid Tali*
Abdullah Alhassan**

(Received 19 / 7 / 2012. Accepted 22 / 10 / 2012)

□ ABSTRACT □

A Series of Samples of $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$ were synthesized by solid state reactions according to ratio ($X=0.5, 1.0, 1.5, 1.75$). X-ray diffraction technique was used for Controlling of Synthesis. The values of d were calculated by Bragg equation. Additionally, the muller indexes were indicated. It was clear that the volume of crystal cell increase, by decreasing of ratio of Molybdates. All Samples have been crystallized according to orthorhombic type of crystallization. Using the (FT-IR) spectroscopy, it was found that, wave numbers were changed by divert the value of X . The DTA method were characterization by two endothermic effect, the first one refer to phase transition of crystal type, but the second effect answers the melting point the phase.

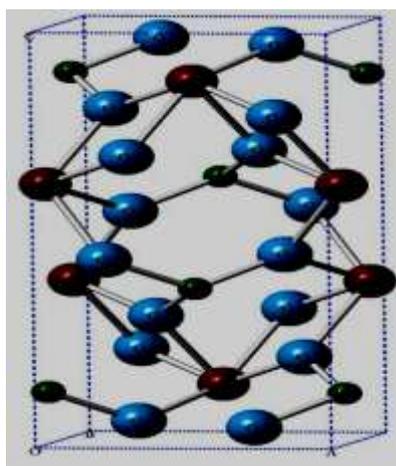
Key words: Molybdates, Tungstates, X-ray diffraction.

مقدمة:

* Associate Professor, Inorganic chemistry, Faculty of Science, Department of Chemistry, Albaath University, Syria.

** Postgraduate Student, Faculty of Science, Department of Chemistry, Albaath University, Syria.

ترتبط الدراسات المكثفة للمولبيدات والمولبيدات الثنائية والمركبات الأخرى الناتجة عن الاستبدال الإيزومورفي للأيونات رباعية الوجوه بأيون المولبيدات بإمكانية الاستخدامات العملية لهذه المركبات كمواد حفازة في التقنيات الجديدة. بالإضافة إلى استعمالها في المنظومات البلورية لخواصها الضوئية والبصرية المميزة وبخاصة الفلورة بالإضافة إلى مركبات المولبيدات الجديدة التي تتميز بخواص مغناطيسية مميزة. بالإضافة إلى المولبيدات الحاوية على عناصر نادرة تستعمل كمواد تآلق فعالة جداً. إن إدخال الأيونات رباعية الوجوه الكبريتات , الكرومات , التنغستات وعناصر أخرى في مركبات المولبيدات الثنائية يمكن أن يؤدي إلى تحسين الخواص الطيفية للمواد ويعطي إمكانية اصطناع أصناف عديدة من المركبات ذات الخواص الفيزيائية والكيميائية المعروفة مسبقاً [1-2-3]. إن أحد أهم الشروط الأساسية اللازمة لظهور المركبات الإيزومورفية هو تقارب أنصاف أقطار الذرات أو الشوارد المستبدلة بعضها ببعض وفي هذا السياق فإننا نجد أن أنصاف أقطار الأيونات التي تتميز ببنية رباعية الوجوه تكون متقاربة وهذا يسمح بإمكانية استبدال هذه الأيونات بعضها ببعض للحصول على بنية ثابتة مع بقاء التوزع الفراغي للذرات والتناظر واحداً وهذا يعني أنه يمكن أن يحدث استبدال تدريجي للشاردتين بتغير التركيب الكيميائي المتدرج لهذه الشوارد [4-5]. تبيّن الدراسات في هذا المجال أن التحاليل البنوية للمولبيدات المدروسة سابقاً معظمها ينتمي إلى النمط البنوي المعروف باسم الشيليت $CaWO_4$ [6] الذي يتميز ببنية رباعية للشبكة البلورية ، حيث تحاط كل ذرة تنغستين بأربع ذرات أكسجين مشكلة رباعي وجوه ويعمل العنصر ثنائي التكافؤ على الربط بين ربايعات الوجوه WO_4^{2-} .

الشكل رقم (1) بنية الشيليت $CaWO_4$

الجدول (1) يبين قيم أنصاف أقطار الأيونات رباعية الوجوه AO_4^{2-} مقارنة بقيم أنصاف أقطار الشوارد البسيطة المقابلة لها

AO_4^{2-}	نصف قطر الشاردة (Å)	A^{6+}	نصف قطر الشاردة (Å)
MoO_4^{2-}	3.45	Mo^{6+}	0.62
WO_4^{2-}	3.52	W^{6+}	0.65

من القيم نلاحظ :

$$r \text{ MoO}_4^{2-} \approx r \text{ WO}_4^{2-}$$

$$r \text{ MoO}_4^{2-} / r \text{ WO}_4^{2-} = 0.9801$$

وهذا يسمح بإمكانية الاستبدال التدريجي للشاردتين مع المحافظة على البنية الفراغية للمركب وذلك بتغير النسبة الوزنية بين الشاردتين (اختلاف قيمة X) وهذا يعني الحصول على مركبات إيزومورفية جديدة تختلف بالتركيب الكيميائي للشاردتين المدروستين فقط .

أهمية البحث وأهدافه:

يهدف هذا البحث إلى اصطناع مركبات مختلطة جديدة من الشكل $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$ ودراسة خواص البنية الناتجة باستخدام تقانات مختلفة نظراً إلى ندرة الأبحاث التي تهتم بدراسة المواد الصلبة واصطناعها ودراسة خواصها ونظراً إلى أهمية الموضوع في رقد التقنيات الحديثة بمواد صلبة ذات مواصفات مميزة كالمواد ذات الفعالية الضوئية و الحفازات المستعملة في التفاعلات الكيميائية المختلفة، نجد أن هذا الموضوع هام و ضروري لانشاء أساس لدراسات بنيوية في مجال البلورات.

طرائق البحث ومواده :

استخدمت في هذا البحث المواد الأتية وهي ثلاثي أكسيد الموليبدينوم MoO_3 (99.5 %) موليبدات الصوديوم المائية $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%) ثلاثي أكسيد التنغستين WO_3 (99%) تنغستات الصوديوم المائية $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (99%) وأكسيد الألمنيوم Al_2O_3 (99%) وهذه المواد جميعها من نوع ChemLab وبخاصة بالتحليل الكيميائي وهذه النقاوة ضرورية كون النسب المأخوذة من الأملاح والأكاسيد دقيقة إذ إن قلة النقاوة تؤثر في نوعية المركبات الناتجة عن الاصطناع .

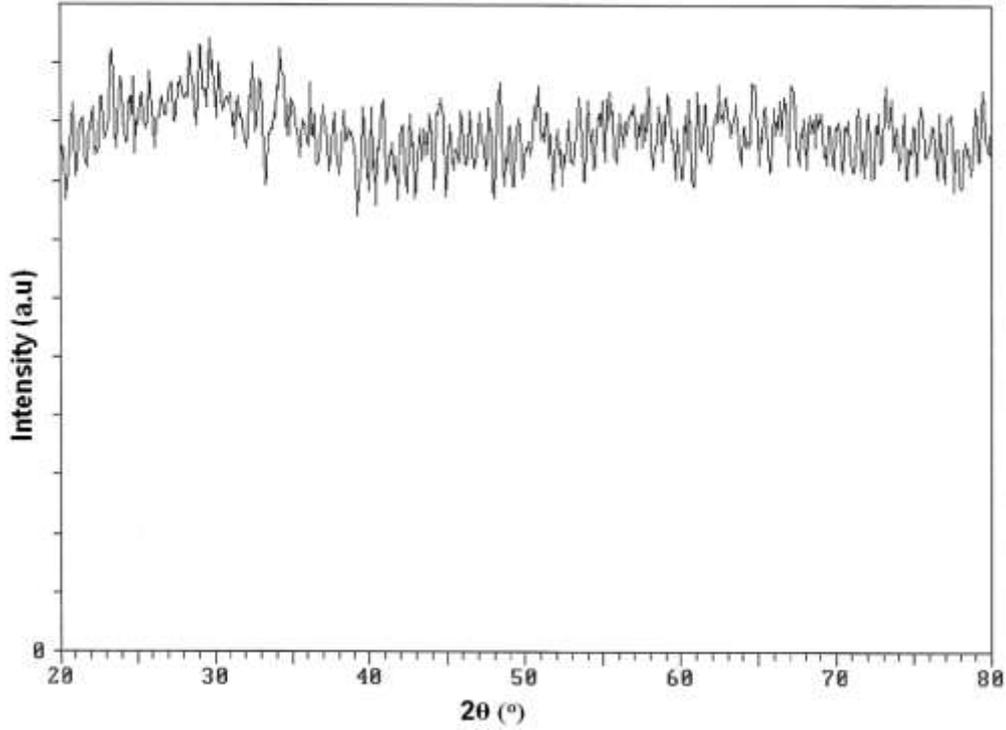
كما استخدمت الأدوات والأجهزة التالية: بوتقات خزفية تتحمل درجات حرارة حتى 1200C° , هاون خزفي , مرمدة تسخين العينات وهي من نوع Carbolite حتى الدرجة 1200C° , جهاز انعراج الأشعة السينية للمساحيق X-Ray Powder Diffractometer من طراز Philips-PW-1840, جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA , لدراسة السلوك الحراري للعينات من نوع Chimadzu , جهاز طيف تحت الأحمر من نوع Jasco-FT/IR-4106 , ميزان تحليلي وزن بدقة 0.0001gr , أداة ضغط ميكانيكية لضغط العينات على شكل أقراص بالإضافة إلى أدوات كيميائية مختلفة .

الجدول (2) بعض الخواص الأساسية للأكاسيد والأملاح المشاركة في الاصطناع:

المركب	الكتلة الجزيئية (gr/mole)	درجة الانصهار (C°)	أبعاد الشبكة البلورية Cell parameters (Å)	نمط التبلور Crystal system المجموعة الفراغية (S.G)
Na ₂ MoO ₄	205.92	687	a=10.91 b=12.87 c=6.485	خلية معينية قائمة Orthorhombic (Fddd)
Na ₂ WO ₄	293.83	692.22	a=7.72 b=10.07 c=5.58	خلية معينية قائمة Orthorhombic (Pnam)
MoO ₃	143.94	795	a=3.954 b=13.808 c=3.69	خلية معينية قائمة Orthorhombic (Pmnb)
WO ₃	231.85	1473	a=7.39 b=7.53 c=3.84	خلية معينية قائمة Orthorhombic (Pmnb)
Al ₂ O ₃	101.96	2044	a=b=4.751 c=12.97	خلية سداسية Hexagonal (R $\bar{3}c$)

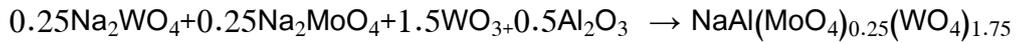
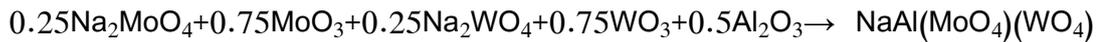
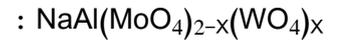
تم تحضير أربع عينات من الجملعة $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$ حيث $(x=0.50, 1.00, 1.50, 1.75)$. وذلك بغية دراسة إمكانية الاستبدال الإيزومورفي للأيونات رباعية الوجوه ودراسة التغيرات البنوية الناتجة عن ذلك . حسب في البداية كتلة المواد الداخلة في كل عينة وذلك حسب النسب المولية الموافقة والمبينة في الجدول (3) . بعد وزن أجزاء كل عينة من العينات تم خلط هذه الأجزاء مع بعضها ببعض وسحقها بعد إضافة كمية من الأسيتون بهدف تحسين عملية الخلط المتجانس لها ولمدة 15 دقيقة تقريباً حتى جفاف الأسيتون . أعيدت هذه العملية ثلاث مرات متتالية لكل عينة من العينات . بعد السحق تم ضغط كل عينة على حدة بواسطة أداة ضغط ميكانيكية وذلك بهدف تقريب الجسيمات المتفاعلة بعضها من بعض وزيادة إمكانية التفاعل . وتم صنع من 5 إلى 6 أقراص مضغوطة لكل عينة . ومن ثم وضعت كل عينة على حدة في بوتقة خزفية ووضعت العينات جميعها في مرمدة وسخنت بالتدريج لمدة 29 ساعة. بالإضافة إلى ذلك فقد تم التحكم بعملية الاصطناع ومعرفة النتائج باستخدام طريقة التحليل الطوري بأشعة X حيث تم سحب طيف الانعراج للعينات المذكورة في درجات حرارة مختلفة ($750\text{C}^\circ, 700\text{C}^\circ, 650\text{C}^\circ, 600\text{C}^\circ$) لفترة زمنية معينة عند كل درجة حرارة لانتقل عن ثماني ساعات . وفي كل مرحلة تم قياس طيف XRD للعينات يستدل على انتهاء التفاعل وتشكل المركب المطلوب من خلال الحصول على طور وحيد في كل عينة . إن الحصول على عدة أطوار في العينة الواحدة دليل قاطع على أن التفاعل الكيميائي الصلب لم يكتمل بشكل نهائي وتفيدنا مقارنة الخطوط الطيفية للانعراج بالخطوط الطيفية للمواد الأولية بمعرفة إذا كان الناتج يحتوي على طور واحد أو بقايا من المواد

الأولية التي لم تتفاعل أو بقاء المواد الأولية جميعها كما هي دون حصول أي تفاعل وهذا واضح عندما تم التسخين إلى الدرجة $600C^{\circ}$ حيث لم نحصل على أي تفاعل كيميائي بين أجزاء الخليط الصلب انظر الشكل (2).



الشكل (2) طيف انعراج الأشعة السينية عند التسخين للدرجة $600C^{\circ}$

تم الاعتماد على المعادلات التالية في حساب النسب الوزنية لكل مادة من المواد الداخلة في تشكيل الجمل



الجدول (3) وزن كل مادة تدخل في تركيب الجمللة $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$ وفق النسب المطلوبة.

كتلة الأملاح والأكاسيد (gr)	Sample $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$			
	X=0.50	X=1.00	X=1.50	X=1.75
$\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	0.2543	0.4655	0.2233
MoO_3	1.00	0.4538	-	-
$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	0.7639	0.3466	-	0.3045
WO_3	-	0.731	1.3383	1.284
Al_2O_3	0.2361	0.2143	0.1962	0.1882

إن معرفة الشدات الأقوى (القمم الأعلى) في مخططات الأشعة السينية للمواد الأولية كان ضرورياً جداً لإجراء المقارنة بين الخطوط الطيفية المواد الناتجة بالمواد الأولية واستكمال التحليل الطوري بأشعة X لكون هذه المقارنة تعطي فكرة واضحة عن اكتمال عملية الاصطناع أو اكتمالها جزئياً أو عدم إجراء أي تفاعل . لذلك وضعنا في الجدول (4) الخطوط الأكثر شدة في طيف XRD للأملاح والأكاسيد المستخدمة في عملية الاصطناع للجمل كافة.

الجدول (4) الخطوط الأقوى شدة في طيف ال XRD للأملاح والأكاسيد المستخدمة في عملية الاصطناع .

المركب Compound	$d_1(\text{Å}^\circ)$	$I_1(\%)$	$d_2(\text{Å}^\circ)$	$I_2(\%)$	$d_3(\text{Å}^\circ)$	$I_3(\%)$
Na_2MoO_4 $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54056\text{Å}^\circ$	5.120	100	3.080	60	3.401	45
MoO_3 $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54056\text{Å}^\circ$	3.800	100	3.250	100	3.450	90
Na_2WO_4 $\text{CoK}_{\alpha 1} = 1.7890\text{Å}^\circ$	4.120	100	5.020	50	3.370	40
WO_3 $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54056\text{Å}^\circ$	3.848	100	3.769	100	3.656	86
Al_2O_3 $\text{CuK}_{\alpha 1} = 1.54056\text{Å}^\circ$	2.085	100	2.5520	92	1.6010	81

النتائج والمناقشة:

أولاً - دراسة المركبات الناتجة بطريقة انعراج الأشعة السينية X-Ray Powder Diffraction :

إن العديد من المركبات الكيميائية تتشكل عند التبلور على شكل مسحوق أو Powder وهذا المسحوق لا يسمح بتحديد البنية البلورية بطريقة انعراج الأشعة السينية للبلورات الأحادية (MonoCrystal) . بهذه الحالة فإن الطريقة الوحيدة والمتوفرة لدينا في مخابر الكلية هي طريقة المسحوق في تحديد المسافات بين المستويات البلورية انظر

الجدول (6,7,8,9) التي توضح مخططات انعراج الأشعة السينية وقرائن ميلر للعينات الموافقة للقيم $(X=0.5,1,1.5,1.75)$ على الترتيب . إلا إنه عند دراسة مخطط الانعراج تحصل العديد من الصعوبات من أهمها أن هذه العملية ليست دائماً سهلة , وتكمن الصعوبة عند إيجاد قرائن ميلر بعدم معرفتنا عن أبعاد الخلية الأساسية للشبكة البلورية كالأضلاع والزوايا. إذ إنه بمعرفة أبعاد الشبكة البلورية من السهل جداً إيجاد قرائن ميلر للمستويات البلورية بمساعدة المسافة بين المستويات البلورية d . وبما أن الهدف الأساسي عند دراسة مركب جديد ناتجاً لدينا هو معرفة أبعاد الشبكة البلورية ونمط التبلور. إذا العملية بهذه الحالة ستكون صعبة للغاية ومملة جداً و خاصة عندما تكون البلورة تنتمي إلى أنماط تبلور دنيا كالخلية الأحادية الميل أو ثلاثية الميل . في هذه الحالة فإن انعكاسات الأشعة السينية عن الشبكة البلورية قد تتداخل بعضها ببعض بشكل أكبر وبخاصة عندما تكون أبعاد الشبكة البلورية كبيرة والتناظر أدنى. بالإضافة إلى ذلك إن عدم اكتمال اصطناع المركب سيؤدي إلى وجود خطوط طيفية متقطعة وغير حادة أو غير واضحة المعالم . وكقاعدة عامة إن البلورات ذات أنماط التبلور الدنيا التي أبعادها تتجاوز 10 \AA التي لا يمكن الحصول على بلورات كبيرة لها تبقى دراستها غير كاملة من ناحية التحليل البلوري بأشعة X . من هنا لابد من الإشارة إلى أهمية الحصول على بلورات أحادية (MonoCrystal) لهذه المركبات من أجل التحليل البلوري الكامل، وهذا الشيء يغيب عن مخابرينا الحالية . إذ إن اصطناع البلورات يتطلب تقنيات وأفراناً خاصة لذلك فإن طريقة الدراسة بالمسحوق تستعمل بشكل محدود في تحديد أبعاد الخلية الأساسية للشبكة البلورية وبخاصة عالية التناظر ومتوسطة التناظر. وذلك اعتماداً على العلاقة التي تربط المسافة بين المستويات البلورية d وأبعاد الشبكات البلورية وقرائن ميلر لكل نمط من أنماط التبلور [7] فمن أجل الخلية المكعبة العلاقة تكون بالشكل : $\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2}$ ومن أجل

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{: والخلية المعينية} \quad \frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2}$$

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + k^2 + hk}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2} \quad \text{: والخلية السداسية}$$

$$\text{وهكذا} \quad \frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2 \sin^2 \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2hl \cos \beta}{ac} \right)$$

ومن الواضح أن الحالات التي تكون فيها المحاور الإحداثية متعامدة ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) مثل المكعبة والرباعية والمعينية فإن تغير إشارة قرائن ميلر لا يؤثر في قيمة المسافة بين المستويات البلورية d لأن $\frac{1}{d^2}$ تتناسب مع مربعات القرائن . أما في حالات التبلور الأخرى التي تكون فيها المحاور الإحداثية غير متعامدة فإن إشارة القرائن يجب أخذها بعين الحسبان. إن تحديد قرائن ميلر تكون صعبة للغاية عند عدم معرفة أبعاد الشبكة لبلورية . لأن هذه الطريقة لا تعطي دائماً نتيجة دقيقة ومحددة . ونلجأ إلى هذه الطريقة في حال عدم توفر بلورة أحادية لأن تحديد أبعاد الخلية الأساسية بوجود البلورة الأحادية يعطي نتائج دقيقة ومحددة . ومن أهم العوامل التي نحكم بموجبها على صحة الحسابات في أثناء دراسة مخطط انعراج الأشعة السينية هو أن تكون النسبة بين عدد الخطوط النظرية والممكنة على مخطط الانعراج إلى عدد الخطوط التجريبية قريبة من الواحد بالإضافة إلى ضرورة وجود تطابق تقريبي بين الكثافة التجريبية للمادة مع الكثافة المحسوبة نظرياً من العلاقة التي تربط الكثافة النظرية ρ_E مع عدد الوحدات البلورية Z

الداخلية في الخلية الأساسية والوزن الجزيئي وحجم الخلية بالعلاقة : $Z = \frac{V \cdot \rho \cdot E}{1.66M}$ حيث V حجم الخلية الأساسية

و M الوزن الجزيئي للمادة المدروسة .

لقد تم أخذ مخططات الانعراج بأشعة X بواسطة جهاز انعراج الأشعة السينية X -RayPowderDiffractometer من طراز Philips-PW-1840 في قسم الفيزياء كلية العلوم بجامعة البعث . الكاتود المستعمل من النحاس بطول موجة مقدارها 1.54056 \AA $\text{CuK}_{\alpha 1}$ وهي من مرتبة المسافة بين المستويات البلورية تراوحت زوايا الانعراج من $(2\alpha=20^\circ \rightarrow 80^\circ)$. في هذه الجملة تمت دراسة عدد من النسب المولية وهي كالتالي $(\text{MoO}_4^{2-}:\text{WO}_4^{2-}=1.5:0.5, 1:1, 0.5:1.5, 0.25:1.75)$ في مجرى تحديد أبعاد الشبكة البلورية وحساب قرائن ميلر بطريقة التجارب والأخطاء و فرض بنى مختلفة ابتداءً من التناظر العالي بالتسلسل حتى توصلنا إلى نمط التبلور الصحيح حيث حصلنا على توافق بين قيم قرائن ميلر وأبعاد الشبكة البلورية وتطابقت أبعاد الشبكة البلورية الناتجة مع معظم الخطوط الطيفية . إن نتيجة الحساب بينت أن قرائن ميلر تطابق التبلور المعيني للمركبات المذكورة لكن هناك اختلافات بسيطة في بعض أبعاد الشبكة البلورية وهذا الاختلاف واضح أنه متدرج بتدرج تزايد نسبة التنغستات في البنية حيث نوهنا سابقاً بأن هناك اختلافاً طفيفاً في أنصاف الأقطار الشاردية بين الأيونين رباعيين الوجوه $r_{\text{WO}_4^{2-}} = 3.52 \text{ \AA}$, $r_{\text{MoO}_4^{2-}} = 3.45 \text{ \AA}$ وهذا الاختلاف قد أدى إلى زيادة بسيطة في حجم الخلية الأساسية الناتج عن تزايد في بعض أبعاد الشبكات البلورية بالإضافة إلى ذلك فإن زيادة نسبة التنغستات في المركب لا يزيد فقط في أبعاد وحجم الخلية الأساسية بل يزيد من كثافة المركب العملية والنظرية . إن ثبات نمط التبلور عند استبدال الموليبيدات بالتنغستات مع تغير بسيط في أبعاد الخلية الأساسية يدل على الاستبدال الإيزومورفي لهذين الأيونين ببعضهما مع الحفاظ على البنية ومن الواضح أنه عندما تكون نسبة التنغستات أكبر من الموليبيدات فإن أبعاد الخلية الأساسية سوف تكون أقرب إلى مركب تنغستات الألمنيوم والصدويوم $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ [9] أما عندما تصبح نسبة الموليبيدات أكبر من التنغستات فإن أبعاد الخلية الأساسية سوف تكون أقرب إلى مركب موليبيدات الألمنيوم والصدويوم $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ [8] علماً أن المركبين يملكان نمط تبلور خلية عنصرية أحادية الميل أبعاد الخلية الأساسية للمركب $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$

: $a=9.6315 (\text{ \AA})$, $b=5.3735 (\text{ \AA})$, $c=12.9785 (\text{ \AA})$, $\beta=90.2^\circ$ وللمركب $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ هي:

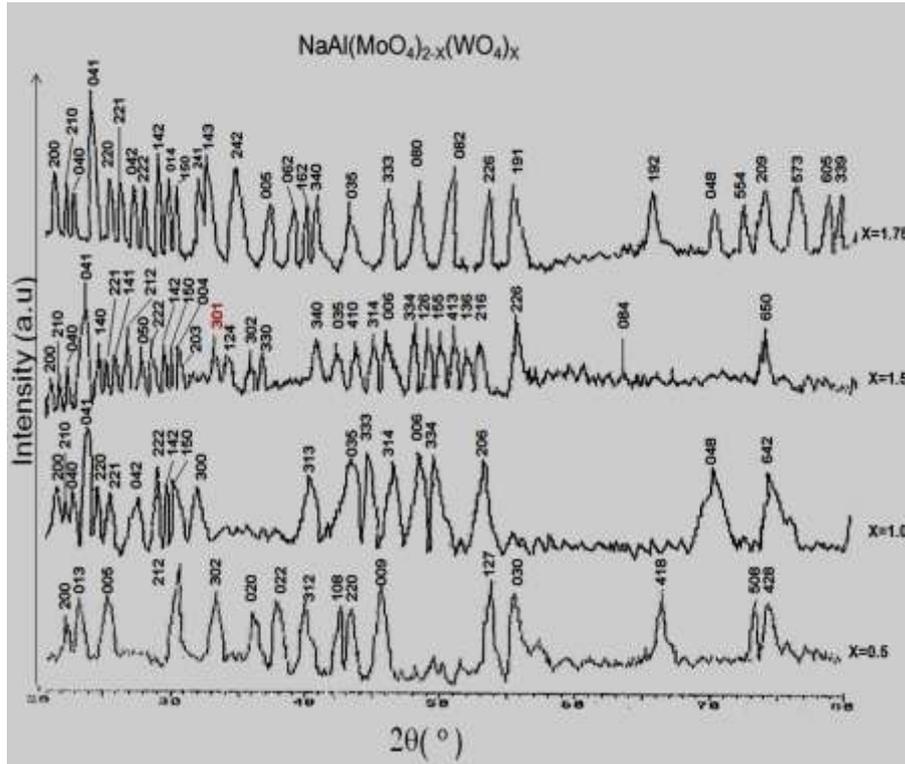
$a=9.621 (\text{ \AA})$, $b=5.3390 (\text{ \AA})$, $c=13,146 (\text{ \AA})$, $\beta=90.01^\circ$ تم إدراج أبعاد الخلية الأساسية للعينات وحجمها

. في الجدول (5) . $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$

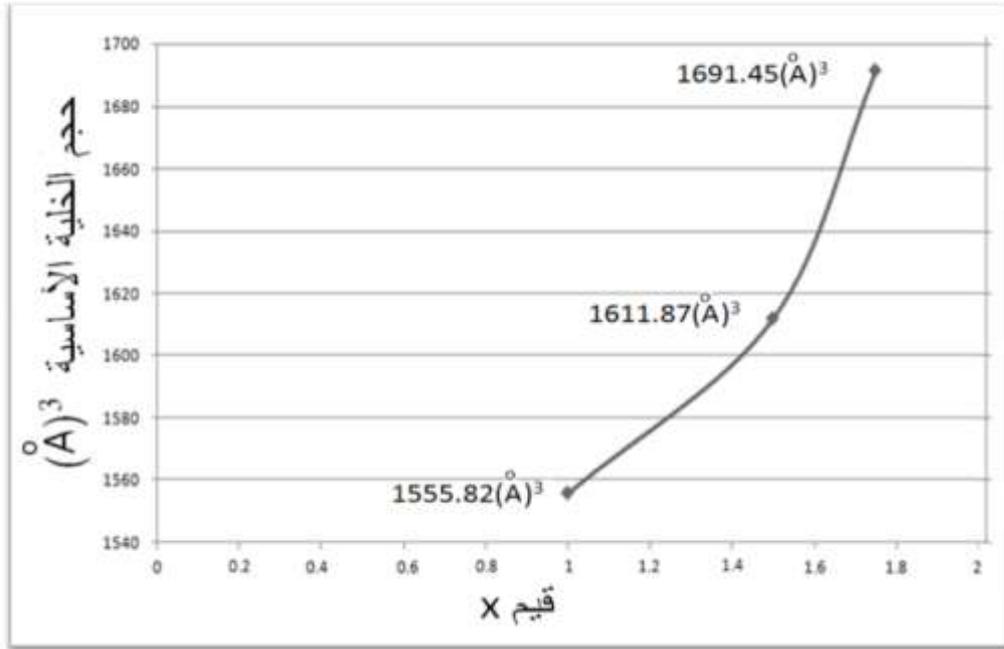
الجدول (5) أبعاد المركبات وحجمها $NaAl(MoO_4)_{2-x}(WO_4)_x$ من أجل القيم $(X=0.5,1.00,1.5,1.75)$.

Compound المركب المدروس	a (Å)	b (Å)	c (Å)	الحجم (Å) ³
$NaAl(MoO_4)_{1.5}(WO_4)_{0.5}$	7.930	4.935	17.552	686.89
$NaAl(MoO_4)(WO_4)$	8.424	16.116	11.460	1555.82
$NaAl(MoO_4)_{0.5}(WO_4)_{1.5}$	8.438	16.104	11.862	1611.87
$NaAl(MoO_4)_{0.25}(WO_4)_{1.75}$	8.484	16.020	12.445	1691.45

يبين الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية للمركبات المدروسة $NaAl(MoO_4)_{2-x}(WO_4)_x$ من أجل القيم $(X=0.5,1.0,1.5,1.75)$ ان النظر الى أطراف انعراج الأشعة السينية ابتداء من $X=0.5$ إلى $X=1.75$ حيث نلاحظ انزياح الخط (200) نحو درجات الانعراج الأقل أي تنخفض قيمة 2θ وبالتالي فإن ترافقه زيادة بقيم d وفق قانون براغ في الانعراج $n\lambda=2d\sin\theta$. وبالتالي فإن الزيادة في الخط (200) ترافقه زيادة طفيفة بقيم a الموافقة للقرائن (200) وفي الوقت ذاته يمكن ملاحظة ذلك الانزياح في خطوط انعراج اخرى مثل (210), (221), (222) وهكذا. هذه الانزياحات تؤكد التغيرات الطفيفة في أبعاد الشبكة البلورية وبالتالي في حجم الخلية الأساسية وهذا واضح في الشكل (4) الذي يمثل التغير في حجم الخلية الأساسية بتغير نسبة التنغستات في المركب.



الشكل (3) طيف انعراج الأشعة السينية للمركبات $NaAl(MoO_4)_{2-x}(WO_4)_x$ من أجل القيم $(X=0.5,1.00,1.5,1.75)$.



الشكل (4) تغير حجم الخلية الأساسية للمركبات $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$ من أجل القيم (X=1.00,1.5,1.75) .

إن بنية المركب $\text{NaAl}[(\text{MoO}_4)_{1.5}(\text{WO}_4)_{0.5}]$ قريبة بأبعادها البلورية من المركب $[\text{10}] \text{K Dy}[(\text{MoO}_4)_{1.5}(\text{WO}_4)_{0.5}]$ الذي يتميز بنمط تبلور خلية عنصرية معينة قائمة بأبعاد وحجم الخلية الأساسية هو $a=18.19 (\text{Å}), b=7.97 (\text{Å}), c=5.10 (\text{Å}), V=739.3 (\text{Å})^3$.

الجدول (6) يبين مخطط انعراج الأشعة السينية وقرائن ميلر للمركب $\text{NaAl}[(\text{MoO}_4)_{1.5}(\text{WO}_4)_{0.5}]$.

$\text{NaAl}[(\text{MoO}_4)_{1.5}(\text{WO}_4)_{0.5}]$				
I/I_0 الشدة	d, (Å) المسافة	$10^{4+}/d^2$ قيم		hkl
		Found الموجودة	Calculated المحسوبة	
80	3.965	636	636	200
98	3.794	695	703	013
98	3.509	812	812	005
100	2.909	1182	1177	212
92	2.533	1559	1561	302
90	2.466	1644	1644	020
84	2.366	1786	1774	022
84	2.250	1975	1972	312
84	2.112	2242	2238	108
84	2.096	2276	2280	220
86	1.951	2627	2631	009
89	1.715	3400	3395	127
90	1.646	3691	3699	030
89	1.410	5030	5034	418
85	1.284	6066	6053	508
92	1.264	6259	6267	428

الجدول (7) يبين مخطط انعراج الأشعة السينية وقران ميلر للمركب $\text{NaAl}[(\text{MoO}_4)(\text{WO}_4)]$

$\text{NaAl}[(\text{MoO}_4)(\text{WO}_4)]$				
I/I_0 الشدة	d, (Å) المسافة	قيم $10^{4+}/d^2$		hkl
		Found الموجودة	Calculated المحسوبة	
32	4.212	564	564	200
29	4.065	605	602	210
30	4.029	616	616	040
100	3.804	691	692	041
20	3.735	717	718	220
15	3.551	793	794	221
14.5	3.299	919	921	042
36.6	3.129	1021	1023	222
15.6	3.071	1060	1062	142
17	3.012	1102	1104	150
13.5	2.804	1272	1269	300
15	2.242	1990	1993	313
29.4	2.109	2248	2250	035
33.3	2.086	2298	2301	333
22.5	1.991	2523	2526	314
32.5	1.910	2741	2741	006
34.3	1.880	2829	2834	334
32.4	1.742	3295	3305	206
34	1.350	5487	5489	048
33	1.292	5985	5997	642

الجدول (8) مخطط انعراج الأشعة السينية وقرائن ميللر للمركب $NaAl[(MoO_4)_{0.5}(WO_4)_{1.5}]$.

$NaAl[(MoO_4)_{0.5}(WO_4)_{1.5}]$									
I/I_0 الشدة	$d, (Å)$ المسافة	قيم $10^{4+}/d^2$		hkl	I/I_0 الشدة	$d, (Å)$ المسافة	قيم $10^{4+}/d^2$		hkl
		Found الموجودة	Calculated المحسوبة				Found الموجودة	Calculated المحسوبة	
36	4.359	526.291	-	-	42	2.535	1556.12	1548.33	302
37	4.219	561.78	561.78 560.46	200 131	35	2.489	1614.17	1608.91 1612.99	053 330
38	4.088	598.38	600.57	210	39	2.306	1880.53	1884.38	340
37	4.026	616.95	620.34	040	35	2.162	2139.38	2125.68	035
100	3.812	688.17	691.41	041	39	2.096	2276.24	2285.97	410
43	3.63	758.90	760.79	140	38	2.024	2441.06	2439.93	314
36	3.588	776.77	780.08 773.67	103 132	38	1.977	2558.51	2558.51 2570.24	006 412
42	3.478	826.69	831.86	141	40	1.906	2752.67	2750.10	334
57	3.361	885.24	884.85	212	39	1.870	2859.67	2854.04	126
41	3.212	969.28	969.28	050	37	1.860	2890.51	2886.47 2906.08 2886.82	155 182 403
45	3.161	1000.81	1001.16	222	32	1.851	2918.68	2925.59	413
49	3.076	1056.88	1045.07	142	40	1.805	3038.96	3047.90 3043.15	136 280
43	3.007	1105.94	1109.72	150	34	1.779	3159.72	3159.08 3151.47	216 442
47	2.951	1148.03	1137.11	004	36	1.750	3265.31	3275.39	226
43	2.888	1198.96	1201.43	203	39	1.663	3615.89	3618.47	084
48	2.741	1331.01	1335.11	301	37	1.287	6037.30	6025.47	650
45	2.642	1432.63	1432.65	124					

الجدول (9) مخطط انعراج الأشعة السينية وقرائن ميللر للمركب $[NaAl[(MoO_4)_{0.25}(WO_4)_{1.75}]$.

$NaAl[(MoO_4)_{0.25}(WO_4)_{1.75}]$				
I/I ₀ الشدة	d, (Å) المسافة	قيم $10^{4+}/d^2$		hkl
		Found الموجودة	Calculated المحسوبة	
37	4.242	555.7234	555.7234	200
			553.05871	122
30	4.109	592.2809	594.6884	210
33	4.005	623.4404	623.4404	040
100	3.812	688.1676	688.00734	041
42	3.740	714.9189	711.5835	220
49	3.588	776.7748	776.15044	221
42	3.361	885.2440	881.70816	042
43	3.222	963.2719	969.85	222
63	3.148	1009.0915	1020.0166	142
41	3.076	1056.8840	1072.036	014
43	3.007	1105.9440	1113.0564	150
46	2.847	1233.7440	1243.730	241
54	2.731	1340.7771	1343.4737	143
58	2.651	1422.9202	1437.4315	242
39	2.489	1614.1735	1614.1735	005
41	2.451	1664.6134	1661.0087	062
37	2.353	1806.1597	1799.9395	162
			1795.4423	144
37	2.306	1880.5349	1873.8180	340
			1870.4451	313
45	2.256	1964.8156	1964.8587	035
42	2.225	2019.9470	2023.0312	261
38	2.139	2185.6390	2182.1653	333
45	2.001	2497.5019	2493.7616	080
48	1.902	2764.2605	2752.0294	082
57	1.813	3042.3165	3035.9933	226
46	1.722	3372.3583	3359.6648	191
49	1.676	3560.0162	3553.3656	192
53	1.450	4756.2426	4755.7246	048
43	1.351	5478.8486	5480.3969	554
44	1.314	5791.7428	5785.6455	209
46	1.294	5972.1602	5963.6599	573
44	1.229	6620.5830	6615.6841	605
40	1.210	6830.13	6830.9850	339

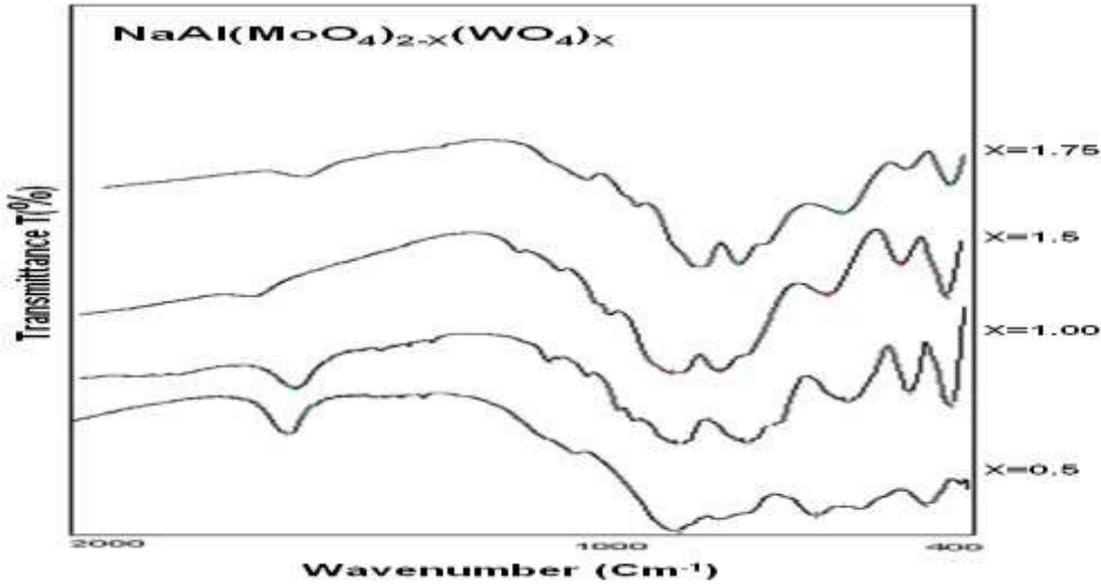
ثانياً - دراسة المركبات $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2-x(\text{WO}_4)_x$ باستخدام طيف الأشعة تحت الحمراء :

بما أن الاستبدال الإيزومورفي يحصل في الأيونات المعقدة ذات التناظر رباعي الوجوه فإنه من الضروري أن نتقرب سلوك أطيف تحت الأحمر IR لهذه الأطوار الناتجة وقد سحبت أطيف تحت الأحمر على جهاز من نوع Jasco-FT/IR-4106 باستعمال بروميد البوتاسيوم يوضح الشكل (5) النمط العام لهذه الأطيف للمركبات المختلفة والجدول (10) يعطي القيم الأعظمية لامتناس هذه الشوارد [11]. بمقارنة أطيف IR للمركبات الحدية $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ و $\text{NaAl}(\text{WO}_4)_2$ بالمركبات الوسطية ذات النسب المختلفة ضمن المجال المدروس نلاحظ اختلافاً ليس بالملحوظ في الأطيف ونلاحظ أيضاً إمكانية لتغير قيم التواترات بتغير محتوى الأيون WO_4^{2-} رباعي الوجوه. إن أطيف IR لأي أيون تتعلق بالجزء الموجود فيه هذا الأيون، وتتعلق بالتأثير المتبادل بين الجزئيات وبين الجزء نفسه. إن تناظر الأيون رباعي الوجوه AO_4^{2-} ($A=\text{Mo},\text{W}$) يرتبط بطبيعة التأثيرات المتبادلة مع المحيط ويمكن لهذه التأثيرات المتبادلة أن تصنف إلى ثلاثة تأثيرات أ- إمكانية تشكل روابط هيدروجينية من الشكل ($A-O\dots H$) ب- تأثير الحقل البلوري ج- تشكل روابط تناسقية مابين الأيون AO_4^{2-} وذرات المعدن المجاور. وفي هذا الإطار لقد اعتمدنا على بعض المعطيات المرجعية [2-3] التي تدرس مركبات مشابهة لموضوع البحث في سبيل تسهيل تفسير أطيف تحت الأحمر. يمكن التمييز بين الأنواع المختلفة للروابط الموجودة في سلسلة المركبات المدروسة حيث نجد أن القيم التي تتميز بالأعداد الموجية التالية (909;911;908;956) Cm^{-1} تشير إلى اهتزاز امتطاط متناظر للروابط الخطية ($A-O$)($A=\text{Mo},\text{W}$)($897;960\text{Cm}^{-1}$) أما القيم (837;831;828;829) Cm^{-1} فتشير إلى اهتزاز امتطاط غير متناظر للرابطة ($A=O$)(837Cm^{-1}) والقيم (655;616;641;639) Cm^{-1} تشير إلى اهتزاز الروابط $(A-O-A)_{e,c}$ في ثمانية الوجوه $[\text{AO}_6]^{6-}$ حيث ($A=\text{Mo},\text{W}$) والتي تحتل فيها A مركزه وتتوضع ذرات الأكسجين في زواياه والقيم (576;505;513;520) Cm^{-1} تشير إلى اهتزاز زمرة الهيدروكسيل التي يحصل بينها وبين الاهتزازات الداخلية للرابطة ($A-O$) تراكب (Overlapp) في المجال ($450;700\text{Cm}^{-1}$) القيم (456;431;433;437) Cm^{-1} تشير إلى اهتزاز حني للمجموعات ثمانية الوجوه $[\text{WO}_6]^{6-}$ والترددات العالية (1013;1018;1018) Cm^{-1} للمركبات الموافقة لقيم ($X=1.0,1.5,1.75$) على التوالي تشير إلى اهتزاز حني للرابطة ($O-W-O$)($992-1010\text{Cm}^{-1}$) وهو ارتباط ثنائي السن تكون فيه ذرتا الأوكسجين عائدتين لمجموعتين مختلفتين من رباعيات الوجوه $[\text{AO}_4]^{2-}$ وهذا يشير إلى وجود مجموعات بنائية من النموذج ثماني الوجوه $[\text{WO}_6]^{6-}$ أما القيم (1098;1100;1104;1109) Cm^{-1} تشير إلى اهتزاز الرابطة للمجموعات $[\text{AlO}_6]^{9-}$ مقارنة بالقيمة المرجعية (1097Cm^{-1})، الأعداد الموجية (1171-1182) Cm^{-1} يمكن أن تكون نتيجة لتأثير ثمانية الوجوه $[\text{AO}_6]^{6-}$ مع ثمانية الوجوه للمجموعات $[\text{AlO}_6]^{9-}$ أما اهتزاز الماء المتبلور فيكون موجوداً في المجال من (1615 إلى 1655) Cm^{-1} وهو يشير إلى اهتزاز حني حيث نجد الأعداد الموجية التالية : (1633;1643;1645;1643) Cm^{-1} في المركبات الأربعة. إن التفاوت في قيم اهتزاز الروابط من النوع الواحد يعود إلى تفاوت النسب المولية للأيون المستبدل وهذا ما يزيد أو ينقص الكتلة الجزيئية الذي يؤثر بدوره في ثابت الدوران وبالتالي العدد الموجي.

الجدول (10) الترددات الأساسية للشوارد الحرة رباعية الوجوه مقدرة ب Cm^{-1} .

(IR:Infrared,R:Raman)

AO_4^{2-}	ν_1 $A_1(\text{R})$	ν_2 $E(\text{R})$	ν_3 $F_2(\text{IR},\text{R})$	ν_4 $F_2(\text{IR},\text{R})$
MoO_4^{2-}	897	317	837	317
WO_4^{2-}	931	325	838	325



الشكل (5) طيف تحت الأحمر للمركبات $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$ باستخدام KBr .

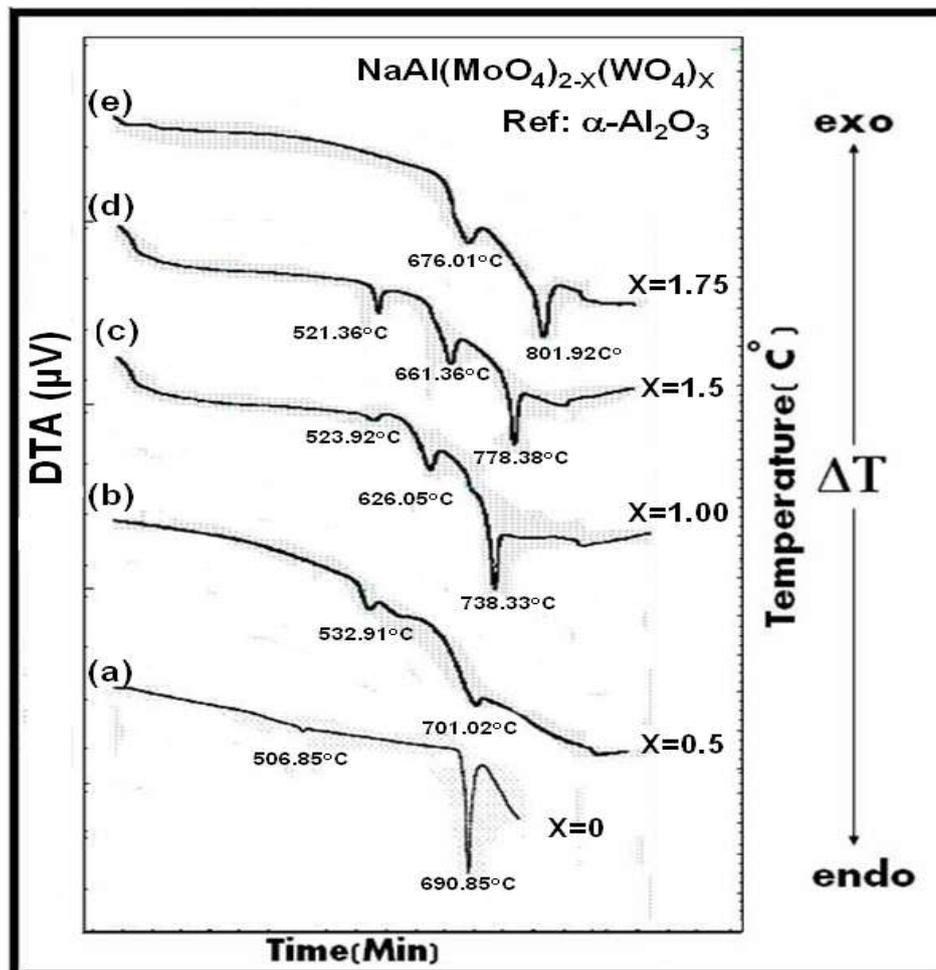
ثالثاً- دراسة السلوك الحراري للمركبات $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$ باستخدام جهاز التحليل الحراري

التفاضلي DTA :

تمت دراسة العينات $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$ باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي (Differential thermal analysis) وهو من نوع Shimadzu لقد تمت برمجة الجهاز للعمل وفق الشروط التالية في مجال من درجات الحرارة ($0 \rightarrow 900^\circ\text{C}$) سرعة التسخين بمعدل $30^\circ\text{C}/\text{Min}$ في جو من غاز النيتروجين N_2 وبمعدل تدفق مقداره $50\text{ml}/\text{Min}$ وباستخدام مسحوق الألومينا $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ كمادة مرجعية عند إجراء القياس . وكمية مقدارها 6mg لكل عينة من العينات الصلبة المدروسة . إن دراسة السلوك الحراري للعينات باستخدام جهاز DTA يعرض التأثيرات الحرارية الماصة للحرارة (endothermic) أو الناشئة للحرارة (exothermic) للمادة من خلال تدفق حرارة التسخين بين العينة والمادة المرجعية تعبر هذه التدفقات الحرارية عن التغيرات الفيزيائية والكيميائية لهذه العينة حيث إن المادة المرجعية تعد مادة خاملة (inert reference material) في الشروط نفسها التي تخضع لها العينة المدروسة. إن دراسة السلوك الحراري لهذه المركبات يبين أن جميعها تخضع لتفاعلات ماصة للحرارة (Endothermic) تبين الدراسات أن المركب $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_2$ الموافق لقيمة ($X=0$) في سلسلة المركبات المدروسة يخضع لتفاعلين ماصين للحرارة الأول عند درجة الحرارة ($T=506.85^\circ\text{C}$) وهو يشير إلى انتقال بلوري للمركب من النمط أحادي الميل

Monoclinic Cell ($C2/c$) إلى نمط تبلور Trigonal Cell ($P\bar{3}m1$) والثاني عند درجة الحرارة ($T=690.85^\circ\text{C}$) وهو يشير إلى انصهار المادة [8] تم إدراج القيم الماصة للحرارة في سلسلة المركبات $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$ في الجدول رقم (11).

إن الفعل الماص للحرارة عند الدرجة 532.91°C للعينة b يدل على تغير في نمط التبلور وإعادة ترتيب للبنية البلورية. إن الفعل الماص للحرارة عند درجة الحرارة 701.02°C للعينة b الموافقة للقيمة $X=0.5$ يدل على تفكك المركب إلى الأكاسيد الموافقة وأيضاً بالنسبة إلى النسب الأخرى الموافقة لـ ($X=1, 1.5, 1.75$) نلاحظ أن الفعل الماص للحرارة المطابق لـ 676.01°C و 661.36°C و 626.05°C , يدل على تفكك العينات إلى الأكاسيد الموافقة أما درجة الحرارة الأعلى من ذلك 801.92°C و 778.38°C تدل على انصهار العينات. إن الانزياحات الواضحة في قيم المفعول الماص للحرارة بين المركبات المختلفة يعود إلى الاختلاف الواضح في النسب المولية أو قيم X للمركبات . حيث نلاحظ أنه كلما ازدادت كتلة التنغستات على حساب نقصان كمية الموليبيدات فإن ذلك يرافقه تزايد في الفعل الماص للحرارة الموافقة لتفكك المركبات إلى أكاسيد , وهذا سببه أيضاً الاختلاف في الطاقة الشبكية والسعة الحرارية لكل منها.



الشكل (6) يبين السلوك الحراري للمركبات $\text{NaAl}(\text{MoO}_4)_{2-x}(\text{WO}_4)_x$ باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA .

الجدول (11) يبين القيم الماصة للحرارة للمركبات $NaAl(MoO_4)_{2-x}(WO_4)_x$ باستخدام جهاز التحليل الحراري DTA.

المركب المدروس $NaAl(MoO_4)_{2-x}(WO_4)_x$	DTA Peak/C°	
	endo	exo
$NaAl(MoO_4)_2$	506.85	-
	590.85	-
$NaAl(MoO_4)_{1.5}(WO_4)_{0.5}$	532.91	-
	701.02	-
$NaAl(MoO_4)(WO_4)$	523.92	-
	626.05	-
	738.33	-
$NaAl(MoO_4)_{0.5}(WO_4)_{1.5}$	521.36	-
	661.36	-
	778.38	-
$NaAl(MoO_4)_{0.25}(WO_4)_{1.75}$	676.01	-
	801.92	-

الاستنتاجات والتوصيات:

- بناءً على ما تمت دراسته وتحليله يمكن أن نخلص إلى النتائج التالية :
- اصطناع مركبات مختلطة من الموليبدات والتنغستات في درجات حرارة تراوحت من $600C^{\circ}$ إلى $750C^{\circ}$ ولمدة 29 ساعة حتى استكمال عملية الاصطناع الصلب لهذه المركبات وتم التأكد من ذلك بطريقة التحليل الطوري بأشعة X .
 - دراسة مخططات انعراج الأشعة السينية لهذه المركبات بينت أن جميع هذه المركبات تملك نمط تبلور معيني مع وجود إزاحات طفيفة في قيم d ناتجة عن تغير قيم X (تغير أنصاف الأقطار الأيونية للعنصرين البديل والمستبدل).
 - تم حساب قرائن ميللر hkl واستنتاج أبعاد الخلية الأساسية للشبكة البلورية وحجمها للمركبات الناتجة كافة.
 - دراسة المركبات الناتجة باستخدام طيف تحت الأحمر يظهر تشابهاً مع المركبات الحدية $NaAl(MoO_4)_2$ و $NaAl(WO_4)_2$ مع وجود اختلافات صغيرة في قيم تواترات الاهتزازات العائدة إلى المجموعات المختلفة ناتجة عن تغير قيم X في هذه المركبات .
 - دراسة السلوك الحراري باستخدام جهاز التحليل الحراري التفاضلي DTA لهذه المركبات بين أن جميع المركبات المدروسة لها السلوك الحراري نفسه (أفعال امتصاص حرارية) مع وجود انزياحات واضحة في درجات الحرارة.

المراجع :

- [1]. CHUANG, H.C; CHI, S.L; TENG, M.C. *Structural, Spectroscopic and Photoluminescence Studies of $LiEu(WO_4)_{2-x}(MoO_4)_x$ Near-UV Convertible Phosphor*. Journal of Solid State Chemistry U.S.A, Vol.180,2007,P.619-627.
- [2]. ANDRE L.M;JAILSON M.F;MARCIA R.S.*Yellow $Zn_xNi_{1-x}WO_4$ Pigments Obtained Using a Polymeric Precursor Method*. Dyes and Pigments. Vol.77,2008,P.210-216.
- [3]. XIAO X.W;Jian X. Shi;Qiang S;Meng L.G. *The Potential Red Emitting $Gd_{2-y}Eu_y(WO_4)_{3-x}(MoO_4)_x$ Phosphors For UV InGaN-Based Light Emitting Diode*. Materials. Science and Engineering U.S.A, Vol.B, №.140,2007,P.69-72.
- [4]. Koster A.S ;Rieck G.D.*The Structures of Potassium, Rubidium, and Cesium Molybdates and Tungstate*. By Acta Cryst U.S.A, Vol.B26,1974,p.1148
- [5]. FERNANDEZ F.M;COLON C. M.*Synthesis and Characterization of $LnAg(WO_4)(MoO_4)$* Journal of Alloys and Compounds U.S.A, Vol.451,2008,P.317-319.
- [6]. MUKTHA.B;GIRIDHAR.M;GURU T.N.*novel Scheelite -like Structure of $BaBi_2Mo_4O_{16}$: Photocatalysis and Investigation of the Solid Solution, $BaBi_2Mo_{4-x}W_xO_{16}$ ($0.25 \leq x \leq 1$)*. Journal of Photochemistry and Photobiology U.S.A, Vol.187, 2007,P.177-185.
- [7]. Kovba L.M.*Rontgen Phase Analysis*. Moscow State University,1982.
- [8]. PENA.A;Sole.R;JNA.G;MASSONS.J;Diaz.F;AGUILO.M.*Primary Crystallization Region of $NaAl(MoO_4)_2:Cr^{3+}$ Doping Crystal Growth and Characterization*. ChemMater U.S.A, Vol.18,2006,P.442-448.
- [9]. NIKOLON.I;NIKOLOV.V;PESHEV.P.*Crystal Growth of Pure and Cr^{3+} - Doped $NaAl(WO_4)_2$* . Journal of Crystal Growth U.S.A, Vol.254,2003,P.107-114.
- [10]. KHAIKINA E.*Potassium Dysprosium Molybdenium Tungsten Oxide*. Russian Journal Inorganic Chemistry R.U.S, Vol.24,1979,P.1485
- [11]. KAZUO N.*Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compound*. Fourth Edition, John Willey & Sons, London, 1986, 1138.