مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (26) العدد (2)2004
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (26) No (2) 2004

دراسة تشكل المركبات المعقدة المتعددة الايترات لكلوريدات التوتياء والكالسيوم في الجملة الثلاثية :$ZnCl_2$-$CaCl_2$-THF

الدكتور نزار غنام *
الدكتور محمد ديب **

(قبل للنشر في 2004/1/13)

□ الملخّص □

تم في هذا البحث دراسة تشكل المركبات المعقدة المتعددة الايترات لكلوريدات التوتياء والكالسيوم كنتيجة للتأثيرات المتبادلة في الجملة الثلاثية : $ZnCl_2$-$CaCl_2$-THF عند درجات الحرارة T=258C، T=508C وفقاً للتفاعل التالي :

$$aZnCl_2+bCaCl_2+nTHF \leftrightarrows aZnCl_2.bCaCl_2.nTHF$$

ترافقت هذه التأثيرات المتبادلة بارتفاع درجة حرارة المزيج التفاعلي في الجملة المدروسة، انتباج الطور الصلب لفترة من الزمن وتغير الانحلالية المشتركة في الطور السائل.

ودرست ايضاً التوازنات الطورية والشروط اللازمة لفصل المركبات المعقدة عن جملها وحفظها. وتم ايضاً دراسة بعض الخواص الفيزيائية والكيميائية للمعقدات باستخدام مطيافية UV-Spectroscopy .

أظهرت هذه الدراسة أن تشكل المركبات المعقدة بين $ZnCl_2$,$CaCl_2$ في وسط المحل العضوي THF (تتراهيدروفوران) حدثت في الشروط العادية (زمن حدوث التفاعل ، سرعة التحريك الدوراني ودرجة الحرارة) وأن الصيغة المجملة هي : $aZnCl_2.bCaCl_2.nTHF$ وبالتالي فالبنية الداخلية تتغير تبعاً للشروط الخارجية المطبقة على الجملة وذلك بتغير (a,b,n).

THF : تتراهيدروفوران. (Tetrahydrofuran, (a cyclic ether

* مدرس – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية– سورية.
** أستاذ مساعد – قسم الكيمياء – كلية العلوم – جامعة تشرين – اللاذقية –سورية.

مجلة جامعة تشرين للدراسات والبحوث العلمية _ سلسلة العلوم الأساسية المجلد (26) العدد (2)2004
Tishreen University Journal for Studies and Scientific Research- Basic Science Series Vol (26) No (2) 2004

Study of the Formation of Polyethers Complex Compounds of Zinc and Calcium Chlorides in the Tri –System : $Zncl_2$-$Cacl_2$-THF

Dr. Nizar Ghannam[*]
Dr. Muhammad Deeb[**]

(Accepted 13/1/2004)

□ ABSTRACT □

The formation of polyethers complex compounds of Zinc and calcium chlorides had been studied ,as a result of exchanging effects in the Tri-system $ZnCl_2$-$CaCl_2$-THF at a Temperature of T=258C and T=508C according to the following reaction :

$$aZnCl_2+bCaCl_2+nTHF \leftrightarrows aZnCl_2.bCaCl_2.nTHF$$

This exchanging effects was coincided at the increase in Temperature of the reacting mixture in the studied system, swelling the solid phase to a period of time and changing the common solubility in the liquid phase .

The phase equilibriums and the necessary conditions for separating the complex compounds from their systems and preservation was studied .some of the physical and chemical properties of complexes had been studied ,using UV-spectroscopy .

This study demonstrated that the formation of complex compounds between $ZnCl_2$ and $CaCl_2$ in a medium of organic solvent THF occured in normal conditions (time of occurring reaction ,speed of circulatory movement and temperature). .The chemical formula is consequently, the internal structure changed a according to the external conditions ,that is applied on the system due to the changing of (a ,b, n) .

THF- Tetrahydrofuran, (a cyclic ether).

[*] **Teacher –Department Of Chemistry –Faculty Of Sciences –Tishreen University –Lattakia -Syria.**

[**] **Assistant Professor –Department Of Chemistry - Faculty Of Sciences –Tishreen University – Lattakia -Syria.**

مقدمة:

يعتبر تحضير المركبات الكيميائية ومنها المركبات المعقدة القسم الهام في الكيمياء والصناعات الكيميائية. وفي الوقت الحاضر تتوجه البحوث العلمية في الكيمياء نحو اصطناع مركبات معقدة جديدة ذات فوائد تطبيقية وكذلك فوائد علمية تؤدي إلى تطوير النظريات والفرضيات ذات القيمة الكبيرة.

يمكن تقسيم عمليات تحضير المركبات المعقدة بحسب الوسط الذي يتم فيه تفاعل التحضير إلى قسمين رئيسين:

A: تفاعلات التحضير في الأوساط المائية :

مثال: يتم استحصال المعقد $[Cu(NH_3)_4]So_4$ بسهولة بتأثير كمية زائدة من NH_3 على محلول مائي من $CuSo_4$ وفق التفاعل التالي [1]:

وسط مائي

$$[Cu(H_2O)_4]^{2+}+4NH_3 \rightarrow [Cu(NH_3)_4]^{2+}+4H_2O$$

ازرق غامق سماوي

B: تفاعلات التحضير في الاوساط اللامائية :

لقد وجدت هذه التفاعلات استعمال واسعاً منذ فترة وجيزة ، ويوجد سببين رئيسين لاستعمال المحاليل اللامائية.

- إن شاردة المعدن المشكل للمعقد ذات الفة كبيرة للماء.
- إن المرتبطة لا تنحل في الماء او تتفاعل معه.

مثال : يستعمل المحل $(CH_3)_2NCHO$ (DMF), دي ميتيل فورماميد للحصول على المعقد $Cis[Cr(en)_2Cl_2]Cl$ في وسط لا مائي ، حسب التفاعل التالي :

$$[Cr(DMF)_3Cl_3]+2en \rightarrow Cis[Cr(en)_2Cl_2]Cl$$

حيث en : ايتيلين ثنائي أمين ،مرتبطة تستطيع أن تزيح DMF وفقاً للتفاعل العام التالي [2]:

$$L_nM-L+L' \rightarrow L_nM-L'+L$$

حيث : M- الذرة المركزية ، L' – المرتبطة المزيحه ، L– المرتبطة المنزاحة .

أهمية البحث:

تكمن أهمية البحث من خلال أهمية المركبات المعقدة المحضرة ومجالات تطبيقاتها الصناعية والتكنولوجية وتكمن أهمية المركبات المعقدة في خواصها الفيزيائية والكيميائية والمختلفة عن الخواص الفيزيائية والكيميائية للمواد الداخلة في التفاعل والمشكلة للمعقد.

ولكي نحدد الخواص الفيزيائية والكيميائية للمعقدات لا بد من معرفة البنية الداخلية الفراغية (الصيغة الفراغية المنشورة) والتي تتحدد بعاملين:

- التوضع الفراغي للمجموعات المتساندة أو المجتمعة حول الشوارد المعدنية المركزية.

- نوعية الروابط المتشكلة بين المجموعات المتساندة والشوارد المعدنية المركزية (متانتها – درجة تشردها أو اشتراكها).

تعتبر معقدات متعددة المعدن Polymetallic complexes [2,3,4] ذات أهمية كبيرة لأنها تحتوي في بنيتها على اكثر من ذرة معدن بحيث ترتبط ذرات المعدن مع بعضها البعض أما ارتباط مباشر M-M أو عن طريق مرتبطات جسرية M-Cl-M وذرتي المعدن اما ان تكونا من نوع واحد أو من نوعين مختلفين.

وموضوع البحث هو تحضير معقدات متعددة ايترات لكلوريدات التوتياء والكالسيوم في الوسط اللامائي [5] $(C_4H_8O)THF$ وفي الجملة الثلاثية : $ZnCl_2$-$CaCl_2$-THF باستخدام تفاعلات تحضير المعقدات في الاوساط اللامائية. والتي بنتيجتها يمكن الحصول على معقدات متعددة المعدن ذات الصيغة المجملة: $aZnCl_2.bCaCl_2.nTHF$ وكما نلاحظ من الصيغة المجملة أنها تحتوي على ذرتين لمعدنين مختلفين Zn, Ca وحيث : a, b, n اعداد صحيحة. ومن أهمية هذه المعقدات انها تستخدم في فصل معادن التوتياء والكالسيوم والحصول عليها بشكل عالي النقاوة (لاستخداماتها المتعددة والمعروفة) وستتوضح اهمية المعقدات اكثر من خلال مناقشة النتائج.

طرائق البحث:

I–تقانات العمل التجريبي والتحاليل الكيميائية المطلوبة :

بسبب شراهة الاملاح المستخدمة ($CaCl_2$, $ZnCl_2$) للرطوبة فإن جميع العمليات المخبرية (سحب المواد الاولية ونقلها إلى جهاز التفاعل – فصل الأطوار – سحب العينات لإجراء التحاليل الكيميائية) واللازمة لتحضير المعقدات تمت في الوسط العضوي THF وبمعزل عن الهواء وبوجود تيار من غاز خامل (N_2).

تم تحديد النسبة المئوية للكلوريد (Cl^-%) بطريقة فولهارد (Volhard) [7، 6، 1] وذلك باضافة زيادة من محلول $AgNO_3$ إلى المحلول الحاوي على شوراد الكلوريد فنحصل على راسب ابيض AgCl، ثم نعاير زيادة محلول $AgNO_3$ بواسطة محلول NH_4SCN وبوجود مشعر شب الحديد III. وحددت النسبة المئوية لشوارد التوتياء (Zn^{2+}%) والكالسيوم (Ca^{2+}%) بواسطة معايرات تشكيل المعقدات (Complexmetric titrations) وباستخدام مشعر ايروكروم الاسود T (Erio chrome blak T) وذلك عند قيم محددة لـ PH الوسط لكل شاردة وذلك منعاً للتداخل [9، 8، 1] وكذلك حددت النسب المئوية للمحل العضوي (THF%) والموجود في الصيغة المجملة للمعقدات بالطرح من 100 مجموع النسب المئوية للكلوريد والتوتياء والكالسيوم. ثم اجريت الحسابات اللازمة للحصول على الصيغ المجملة للمركبات المدروسة وسنقدم لاحقاً مثال عن كيفية تحديد الصيغة المجملة : $ZnCl_2.THF$ والموجودة في الفقرة II-2.

II– دراسة الانحلالية وتشكل المركبات المعقدة في الجملة الثنائية :$ZnCl_2$-THF

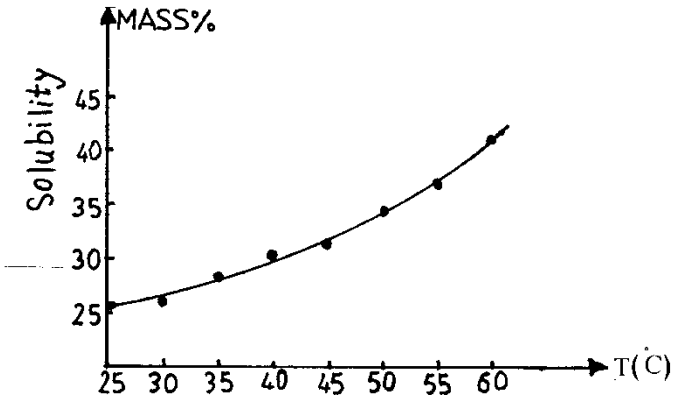
II–I– دراسة انحلالية كلوريد التوتياء في المحل العضوي THF.

درست انحلالية $ZnCl_2$ النقي (99.95%) في المحل العضوي THF في مجال درجات الحرارة [60-25 8C] أي إلى مادون درجة غليان المحل THF والبالغة (65.5 8C) [10]. يبين الجدول (1) القيم التجريبية لانحلال كلوريد التوتياء (Mass%) في THF مع ارتفاع درجة الحرارة.

الجدول (1) القيم التجريبية لانحلال $ZnCl_2$ في THF مع ارتفاع درجة الحرارة .

T(8C)	25	30	35	40	45	50	55	60
الانحلالية Mass%	25.360	27.617	28.097	31.001	31.591	34.618	36.587	41.640

يبين الشكل (1) منحني تغير انحلالية (Mass% $ZnCl_2$) في THF بتغير درجة الحرارة. حيث نلاحظ زيادة الانحلالية مع ارتفاع درجة الحرارة حيث بلغت (41.640%) عند الدرجة (60 8C).



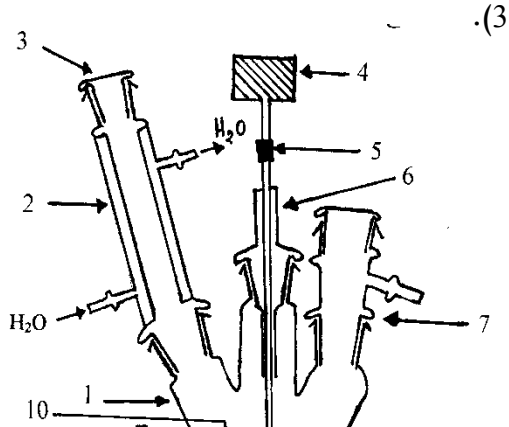
الشكل (1) انحلالية $ZnCl_2$ في THF بتغير درجة الحرارة

II –2–دراسة تشكل المركبات المعقدة في الجملة الثنائية : $ZnCl_2$ – THF عند درجتي الحرارة (258 C) و(50 8 C)

تمت الدراسة على مرحلتين :

❖ **المرحلة الأولى :دراسة تشكل المركبات المعقدة عند الدرجة (25 ° C) درجة حرارة الغرفة.**

تم أخذ كمية كيفية قدرها (6.3gr) من $ZnCl_2$ مع THF ((20ml وتم وضعهم في الجهاز التفاعلي المبين بالشكل (2). نلاحظ ارتفاع حرارة المزيج التفاعلي بشكل ملحوظ حتى الدرجة (38.4 8C) مع انتباج الطور الصلب. بعد ذلك تم تثبيت درجة حرارة الجملة المتفاعلة عند الدرجة(25 8C) بإستخدام جهاز ترموستات (LAUDA-THERMOSTAT) وبتحريك المزيج التفاعلي دورانياً بسرعة (1200 دورة / دقيقة) ولفترة زمنية (60) دقيقة، وبعد ايقاف التحريك الدوراني انفصلت الجملة إلى طورين سائل شفاف وصلب ابيض اللون بلغت كميته (1.49gr)، وبعد التأكد من حدوث التوازن الطوري في الجملة [10,11,12] وذلك بالتأكد من ثبات النسب المئوية للكلوريد ، التوتياء وTHF بالطرق التحليلية لمكونات كلا الطورين (سائل – صلب) خلال ثلاث فترات زمنية تقدر كل فترة بعشرين دقيقة. تم فصل الطورين المتشكلين في الجملة بإستخدام فلتر زجاجي معزول منعاً للرطوبة الجوية، كما هو موضح بالشكل (3).



1–حوجلة إجاصية الشكل بثلاث فتحات
2–مبرد عادي
3– سدادة مصنفرة

4-محرك كهربائي

5- وصلة مطاطية.

6-قطعة وصل مصنفرة من الوسط.

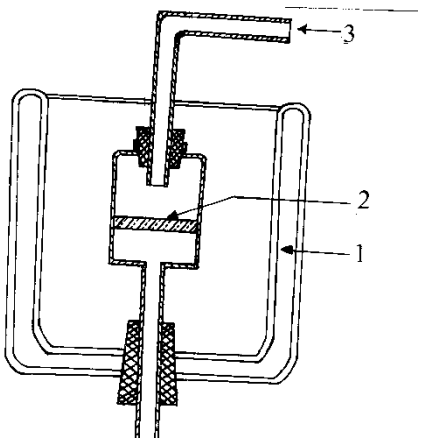
7-قطعة وصل حرف T.

8-قضيب تحريك زجاجي معولية الشكل.

9-ترموستات.

10-المزيج التفاعلي.

الشكل (2) جهاز لإجراء التفاعلات التي تتطلب تحريكاً ميكانيكياً



الشكل (3) رسم تخطيطي للفلتر الزجاجي المعزول

1- الغلاف الخارجي للفلتر 2-الفلتر الزجاجي 3-مكان دخول غاز الآزوت (N_2) .

وبالتحليل الكيميائي للطور الصلب حددت صيغته المجملة فكانت :$ZnCl_2.THF$ وتم تحديدها على النحو التالي :بعد تحديد النسب المئوية للكلوريد (Cl^- %)، التوتياء(Zn^{2+} %) وللمحل العضوي (THF%) كما سبق ذكره ،حددت النسبة المئوية لكلوريد التوتياء($ZnCl_2$%=65.515) وللمحل العضوي(THF%=34.560). بعد ذلك نجري الحسابات التالية :[14].

	$ZnCl_2$:	THF
% النسب المئوية	65.515 %	34.560 %
نقسم النسب المئوية على الوزن الجزيئي	65.515/136.276=0.4807	34.560/72.11=0.4792
نقسم الرقمين السابقين على أصغرها وهو 0.4792	$1 \approx 0.4792/0.4807=1.003$	0.4792/0.4792=1
النسب الجزيئية	$1 \approx 1.003$:	1

ملاحظة :إذا ظهر عند النسب الجزيئية عدد كسري فيمكن ضربها بـ 2، 3، 4...للتخلص من القيم الكسرية .

وبهذه الطريقة تم تحديد الصيغ المجملة لجميع المركبات المدروسة في البحث. .يبين الجدول (2) التحليل الكيميائي للمركب$ZnCl_2.THF$ والمتشكل في الطور الصلب المنتج عند الدرجة (C ْ 25). يمكن التعبير عن التفاعل الحاصل بالمعادلة التالية :

$$Zn\ Cl_2 + THF \leftrightarrows ZnCl_2.\ THF \qquad (1)$$

❖ **المرحلة الثانية :عند الدرجة(508C)**

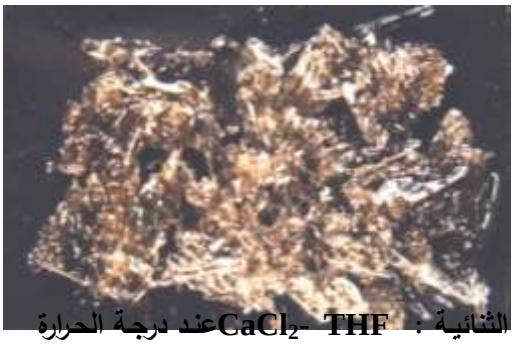
بالعودة إلى نفس خطوات العمل التجريبي والتي ذكرت في المرحلة الأولى وبزيادة $ZnCl_2$ إلى (10gr) ، وبرفع درجة حرارة الجملة :$ZnCl_2$-THF إلى الدرجة (508C) [أي درجة الحرارة التي يكون عندها كمية كلوريد التوتياء في الطور السائل من الجملة المدروسة أكبر والبالغة (% 34.618) بحسب معطيات الجدول رقم (1)].بلغت كمية الطور الصلب (3.58gr).وبفصل الطور السائل عن الطور الصلب عند الدرجة(508C) بإستخدام فلتر زجاجي معزول وبتبريده ببطء حتى الدرجة(258C) انفصلت بلورات شفافة ابرية الشكل ماصة للرطوبة ،حفظت في انبوبة مغلقة بعيداً عن الرطوبة والضوء [13] .حددت صيغتها المجملة فكانت : $ZnCl_2.2THF$ يبين الجدول (2) تحليلها الكيميائي .ويبين الشكل (4) صورة فوتوغرافية للبلورات ابرية الشكل الشفافة .يمكن التعبير عن تشكل المركب الابري الشكل $ZnCl_2.2THF$ بالمعادلة التالية :

$$Zn\ Cl_2 + 2THF \leftrightarrows ZnCl_2\ .2\ THF \qquad (2)$$

الجدول (2) التحليل الكيميائي للمركبات :$ZnCl_2.THF$ ، $ZnCl_2.2THF$

الصيغة المجملة	% القيمة التجريبية			% القيمة الحسابية		
	Zn^{2+}	Cl^-	THF	Zn^{2+}	Cl^-	THF
$ZnCl_2.THF$	31.403	34.112	34.560	31.370	34.027	34.603
$ZnCl_2.2THF$	23.299	25.353	51.354	23.306	25.279	51.415

نلاحظ من الجدول (2) تقارب القيم التجريبية والحسابية ، واختلاف في العدد التساندي n لـ THF مع $ZnCl_2$ بسبب اختلاف الشروط التجريبية لتشكل كل منهم .



الشكل (4) صورة فوتوغرافية للبلورات الابرية الشكل الشفافة ذات الصيغة المجملة :$ZnCl_2.2THF$ سحبت بكاميرا تصوير عادية وبنسبة تكبير خمس مرات .

ملاحظة :اللون الاسود ضمن البلورات من الارضية تحت البلورات .

III . دراسة الانحلالية وتشكل المركبات المعقدة في الجملة الثنائية : $CaCl_2$- THFعند درجة الحرارة (25ْC) .

درست انحلالية كلوريد الكالسيوم في THF عند الدرجة (25ْC) فبلغت (0.11% وزناً) ولا تتأثر الانحلالية كثيراً بارتفاع درجة حرارة الجملة المدروسة .وكذلك درست التأثيرات المتبادلة في الطور الصلب للجملة. فعند أخذ كمية كيفية من كلوريد الكالسيوم مقدارها (1gr)مع كمية (12ml) من THF ووضعهم في

جهاز التفاعل ، نلاحظ ارتفاع درجة حرارة المزيج التفاعلي من (25ْC) إلى (29ْC) مع انتباج لكلوريد الكالسيوم وبشكل واضح ،بعد تثبيت درجة حرارة الجملة عند الدرجة(25ْC) باستخدام جهاز ترموستات (LAUDA– THERMOSTAT) وبتحريك الجملة دورانياً بسرعة(1200 دورة /دقيقة) ولفترة زمنية قدرها ثلاث ساعات،وبعد التأكد من حدوث التوازن الطوري بين الطورين السائل الشفاف والصلب الأبيض المنتبج عن طريق التأكد من ثبات النسب المئوية لمركبات الطورين خلال ثلاث فترات زمنية تقدر كل فترة بساعة ،تم فصل الطورين باستخدام فلتر زجاجي معزول منعاً للرطوبة .ثم حددت الصيغة المجملة للطور الصلب الأبيض المنتبج فكانت :$CaCl_2$ .2THF وبلغت كميته(2.04gr) يبين الشكل(5) صورة فوتوغرافية للطور الصلب الأبيض المنتج ويبين الجدول (3) تحليلية الكيميائي.

الشكل(5) صورة فوتوغرافية للطور الصلب الأبيض المنتج ذات الصيغة المجملة : $CaCl_2$.2THF سحبت بكاميرا تصوير عادية وبنسبة تكبير خمس مرات .

الجدول(3) التحليل الكيميائي للطور الصلب الأبيض المنتبج عند الدرجة 25ْC .

الصيغة المجملة	% القيمة التجريبية			% القيمة الحسابية		
	Ca^{2+}	Cl^-	THF	Ca^{2+}	Cl^-	THF
$CaCl_2$ .2THF	15.601	27.915	56.305	15.705	27.785	56.510

نلاحظ من الجدول(3) تقارب القيم التجريبية والحسابية. يمكن التعبير عن التفاعل الحاصل في الطور الصلب بالمعادلة:

$$CaCl_2 + 2THF \leftrightarrows CaCl_2 .2THF \qquad (3)$$

IV. دراسة الانحلالية المشتركة والتأثيرات المتبادلة وتشكل المركبات المعقدة في الجملة الثلاثية :THF – $CaCl_2$- $ZnCl_2$عند درجتي الحرارة(25ْC)،(50ْC) .

تمت الدراسة حسب الخطوات التالية :

IV . 1 . دراسة الانحلالية المشتركة والتأثيرات المتبادلة في الجملة عند الدرجة(25ْC).

تم أخذ (1.109gr) من $CaCl_2$ و(1.362gr) من $ZnCl_2$ مع (25ml) THF ، أي نسبة المواد الصلبة (1 : 1)مول ، نلاحظ ارتفاع حرارة المزيج التفاعلي من (25ْC) إلى(33.7ْC) وبعد ذلك تم تثبيت درجة حرارة الجملة عند(25ْC) باستخدام جهاز ترموستاتLAUDA– THERMOSTAT وبعد تحريك

الجملة التفاعلية لفترة زمنية قدرها (40 دقيقة) وبسرعة تحريك دوراني (1200 دورة / دقيقة) تم إيقاف التحريك في الجملة فانفصلت إلى طورين سائل شفاف وصلب أبيض (زمن الفصل 30 دقيقة) وبعد التأكد من حدوث التوازن الطوري في الجملة ، تم فصل الطور السائل عن الطور الصلب بواسطة فلتر زجاجي معزول كما في الشكل (3) وحدد التركيب الكيميائي لكلا الطورين كما هو مبين في الجدول (4) وعند الدرجة (25ْC)

الجدول (4) التركيب الكيميائي للطورين السائل والصلب عند T = 25ْC .

الطور السائل			الطور الصلب		
THF%	$ZnCl_2$%	$CaCl_2$%	THF%	$ZnCl_2$ %	$CaCl_2$%
93.430	4.162	2.399	74.31	0.000	25.682

نلاحظ من الجدول (4) عدم وجود كلوريد التوتياء في الطور الصلب ، ونلاحظ وجود كلوريد الكالسيوم بنسبة 2.399% في الطور السائل ، على حين وجدنا سابقاً أن انحلالية $CaCl_2$ في THF عند الدرجة (ْC 25) هي (0.11 %) ويفسر ارتفاع انحلالية $CaCl_2$ في THF بسبب وجود $ZnCl_2$ في الطور السائل من الجملة ، ونستنتج إن ارتفاع انحلالية كلوريد الكالسيوم في THF بسبب وجود $ZnCl_2$ دليل على حدوث التأثيرات المتبادلة بين $CaCl_2$ و $ZnCl_2$ في وسط المحل العضوي THF .

لنزيد كمية كلوريد التوتياء في الجملة المدروسة بسبب انعدامها في الطور الصلب ، بحيث تصبح النسب المولية للمواد الصلبة (1 :3) وعند الدرجة(25ْC) فقد تم إضافة كمية من $ZnCl_2$ قدرها (2.72gr) فارتفعت درجة حرارة المزيج التفاعلي السابق من (25ْC) إلى (52ْC) مع حدوث انخفاض في كمية الطور الصلب وهذا دليل آخر على حدوث التأثيرات المتبادلة ، وبعد تثبيت درجة حرارة الجملة عند الدرجة(25ْC) وباتباع نفس الخطوات العملية السابقة تم فصل الطور السائل عن الطور الصلب وحدد من جديد التركيب الكيمائي لهم عند الدرجة (25ْC) كما هو مبين في الجدول (5).

الجدول 5 التركيب الكيميائي للطورين السائل والصلب عند T =25ْC وبعد إضافة $ZnCl_2$.

الطور السائل			الطور الصلب		
THF%	$ZnCl_2$%	$CaCl_2$%	THF%	$ZnCl_2$ %	$CaCl_2$%
71.794	23.676	4.530	66.471	23.901	9.627

نلاحظ من مقارنة الجدولين (4) و(5) إنه يزيادة كمية كلوريد التويتاء في الجملة فإن كمية كلوريد الكالسيوم ترتفع في الطور السائل من(2.399 %) إلى (4.530%) وتنخفض في الطور الصلب من (25.682%) إلى (9.627) وذلك بحسب شروط التجربة.

IV- 2-دراسة تشكل المركبات المعقدة في الجملة الثلاثية : $CaCl_2 - ZnCl_2 - THF$ برفع درجة حرارة الجملة إلى (50ْC) ثم تبريدها حتى (25ْC).

العمل التجريبي :

نلاحظ من الفقرة التي درست (II-1) أن انحلالية كلوريد التوتياء ترتفع مع ارتفاع درجة الحرارة ومن الفقرة(IV -1)إنه مع ارتفاع درجة حرارة الجملة:$CaCl_2 - ZnCl_2 - THF$ ترتفع انحلالية كلوريد التوتياء في THF وترتفع معها أيضا انحلالية كلوريد الكالسيوم بسبب الانحلالية المشتركة .

بعد أخذ النسب المولية لـ ($CaCl_2 : ZnCl_2$) على النحو التالي : (1 : 3)، (2 : 4) و(2 : 3) حيث أخذ بعين الاعتبار أن النسبة المولية لكلوريد التوتياء هي الأكبر ، مع كمية من المحل العضوي THF كما هو مبين في الجدول (6). حيث وضعت المواد المتفاعلة من كل تجربة في الجهاز التفاعلي الشكل (2) ، ورفعت درجة حرارة الجملة إلى (50ْC) وتم تثبيتها باستخدام جهاز تروستات (LAUDA -THERMOSTAT) ومع التحريك الدوارني بسرعة (1200 دورة / دقيقة) ولفترة زمنية (3 – 2) ساعات وبعد التأكد من حدوث التوازن الطوري في الجملة بين الطورين السائل والصلب وذلك بثبات النسب المئوية للمركبات المؤلفة للطورين. تم فصل الطور السائل عن الطور الصلب في الدرجة (50ْ C) باستخدام فلتر زجاجي معزول الشكل (3) وبالتبريد البطيء للطور السائل المفصول إلى الدرجة (25ْC) (درجة حرارة الغرفة) والانتظار لفترة زمنية حوالي (30 – 24)ساعة ، تساقطت بلورات (شفافة متعددة السطوح تنحل في الماء والمتيانول وتتميع بالرطوبة) فصلت البلورات بواسطة مرشح زجاجي معزول وحفظت في أنبوبة مغلقة بعيدة عن الرطوبة والضوء. يبين الشكل(6) صورة للبلورات المفصولة ذات الصيغ المجملة التالية :

$Ca\ Cl_2.\ 2Zn\ Cl_2.\ 5THF$ – (1)

$CaCl_2.\ 3ZnCl_2.\ 7THF$ (2)

$2CaCl_2.\ 3ZnCl_2.10THF$ - (3)

يبين الجدول (6) شروط تشكيل معقدات متعددة اتيرات كلوريد التوتياء والكالسيوم ، ويبين الصيغ المجملة للمركبات المعقدة المنفصلة عن الطور السائل المفصول عن جملته الأساسية وبعد تبريده من (50ْ C) إلى (25ْC) وهي : $CaCl_2.\ 2Zn\ Cl_2.\ 5\ THF$ ، $CaCl_2.\ 3\ ZnCl_2\ .7THF$ ، $2CaCl_2.\ 3ZnCl_2.$ .10THF

يمكن التعبير عن حدوث التفاعل الكيميائي في الجملة بالمعادلة :

$$aCaCl_2 + bZnCl_2 + nTHF \leftrightarrows aCaCl_2.\ bZnCl_2\ .nTHF \qquad (4)$$

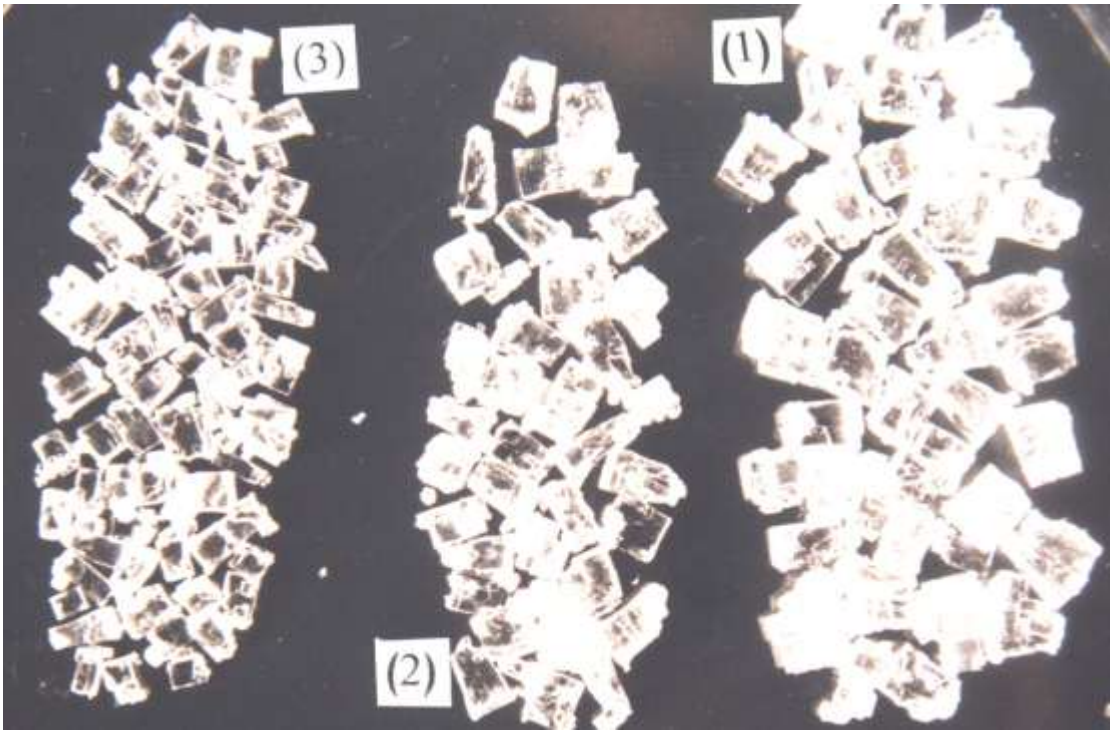
حيث :($a = 1، 2$ – $b = 2، 3$ – $n = 5، 7، 10$)

يبين الجدول (7) التحليل الكيميائي للمركبات المتبلورة المتساقطة من الطور السائل بعد تبريده من (50ْC) إلى(25ْ C) .

بعد انفصال البلورات لنحدد التركيب الكيميائي للطور السائل المتبقي عند الدرجة(25ْC)، ففي التجربة (3) من الجدول (6) تم تحديده. يبين الجدول(8)تركيب الطور السائل المفصول عنه البلورات ذات الصيغة المجملة: $2\ CaCl_2.\ 3\ ZnCl_2.\ 10\ THF$ عند الدرجة (25ْC).

نلاحظ من الجدول (8) إن كمية كلوريد الكالسيوم انعدمت في الطور السائل وهذا يدل على أن كامل كمية كلوريد الكالسيوم أصبحت ضمن تركيب البلورات المنفصلة وهذه من النتائج الهامة جداً في الدراسة فعند إدخال كمية جديدة من $CaCl_2$ إلى الطور السائل المتبقي وبرفع درجة الحرارة إلى (50ْC) وبالتبريد إلى الدرجة (25ْC) مرة ثانية وذلك بعد إجراء الأعمال التجريبية السابقة فإن كلوريد التوتياء يقوم على سحب كلوريد

الكالسيوم من الطور السائل ليدخله في تركيب البلورات المنفصلة من جديد ، وهذا يفيد في الجوانب التطبيقية بفصل وتنقية كلوريدات التوتياء والكالسيوم .



الشكل (6) صورة فوتوغرافية للبلورات المفصولة ذات الصيغ المجملة :

. $2CaCl_2.3ZnCl_2.10THF$ - (3) .$CaCl_2.3\ ZnCl_2.7THF$ −(2) $CaCl_2\ .2\ ZnCl_2.5\ THF$ −(1)

سحبت بكاميرا تصوير عادية وبنسبة تكبير خمس مرات .

الجدول (6) شروط تشكل معقدات متعددة ايثرات كلوريد التوتياء والكالسيوم

No	شروط تشكيل المعقدات							التحليل الكيميائي للمركبات المتساقطة من الطور السائل(%)				الصيغة المجملة للمركبات المعقدة المتبلورة والمتساقطة من الطور السائل بعد تبريده من 50C̊ إلى 25C̊.
	النسبة المولية		الكمية المأخوذة gr/ (mol .10^{-3})		حجم المحل العضوي THF (ml)	سرعة التحريك الدوراني دورة / دقيقة	زمن التحريك بالدقيقة (mn)	مقدار انخفاض درجة حرارة الطور السائل ΔT(°C)	الزمن اللازم للبلورة (hour)	Ca^{2+}	Zn^{2+}	Cl^-	THF	
	$ZnCl_2$	$CaCl_2$	$ZnCl_2$	$CaCl_2$										
1	3	1	4.088	1.109	15	1200	120	50-25=25	24	5.235	17.236	28.911	48.618	$CaCl_2.2ZnCl_2.5THF$
2	4	2	5.451	2.219	15	1200	180	50-25=25	26	4.013	19.827	27.341	48.819	$CaCl_2.3ZnCl_2.7THF$
3	3	2	4.088	2.219	15	1200	120	50-25=25	28	6.120	14.991	26.101	52.788	$2CaCl_2.3ZnCl_2.10THF$

الجدول(7)التحليل الكيميائي للمركبات المتبلورة المتساقطة من الطور السائل بعد تبريده من 50C̊ إلى 25C̊ .

No	الصيغة المجملة للمركبات المعقدة المتبلورة والمتساقطة من الطور السائل بعد تبريده من 50C̊ إلى 25C̊	% القيمة التجريبية				% القيمة الحسابية			
		Ca^{2+}	Zn^{2+}	Cl^-	THF	Ca^{2+}	Zn^{2+}	Cl^-	THF
1	$CaCl_2.2ZnCl_2.5THF$	5.235	17.236	28.911	48.618	5.387	17.571	28.588	48.454
2	$CaCl_2.3ZnCl_2.7THF$	4.013	19.827	27.341	48.819	3.912	19.141	27.683	49.265
3	$2CaCl_2.3ZnCl_2.10THF$	6.120	14.991	26.101	52.788	5.929	14.507	26.225	53.339

الجدول (8) تركيب الطور السائل المفصول عنه البلورات ذات الصيغة المجملة :

$2CaCl_2$.$3Zn\ Cl_2$. 10 THF عند الدرجة (C ̊ 25) .

التركيب الكيميائي		
THF %	$ZnCl_2$ %	$CaCl_2$ %
79.420	20.580	0.000

V . دراسة المركبات المتشكلة بمطيافية فوق البنفسجي :

درست المركبات المتشكلة بمطيافية فوق البنفسجي باستخدام الجهاز :

SP8 - 400 UV/ Vis Spectrophotometer في المجال (nm) 187 - 400 والذي يعتمد على قياس الكثافة الامتصاصية ، حيث إن جزيئات المواد تمتص الأشعة وفقاً لبنائها الالكتروني [15، 14] سحبت أطياف UV للمركبات بشكل آلي ونقلت إلى الورقة من الشكل (A- 7) إلى الشكل (E-7) بشكل يدوي لضرورة الرسم.

من خلال دراسة أطياف UV للمركبات المتشكلة تبين إن موقع عصابات امتصاصها يقع في مجال الأشعة ما فوق البنفسجي القريب في المجال (nm)200-390 وموقع عصابة امتصاص المحل المستخدم (الميتانول) في مجال الأشعة ما فوق البنفسجية البعيد تحت (nm) 200 [16] وهذا ما يجعله شفاف في مجال الأشعة ما فوق البنفسجية القريب.

يبين الشكل ((A-7 عصابة الامتصاص الأعظمي للمركب $ZnCl_2$. THF في الميتانول بتركيز (1%) عند طول الموجة الأعظمي (nm) 212 = λ_{max} . والشكل (B -7) يبين عصابة الامتصاص الأعظمي للمركب $CaCl_2$.2THF في الميتانول بتركيز (1%)عند (nm) 210 = λ_{max} ، بينما الأشكال (C -7) ، (D-7) و(E - 7) تبين عصابات الامتصاص الأعظمية للمركبات المعقدة (متعددة اتيرات كلوريدات التوتياء والكالسيوم) $CaCl_2.2ZnCl_2.5THF$,

$CaCl_2.3ZnCl_2.7$ THF و $2CaCl_2.3ZnCl_2.10THF$ في الميتانول بتركيز (1%) عند الأطوال الموجبة الأعظمية (nm) 228= λ_{max} ، (nm) 230 = λ_{max} و(nm) 235 = λ_{max} على الترتيب ، نلاحظ عند الانتقال من المركب في الشكل ((C-7 إلى المركب في الشكل ((D -7 ثم إلى المركب في الشكل (E -7) ازدياد في λ_{max} من (nm) 228 إلى (nm)230 ثم إلى (nm)235 وهذا يعود إلى التغير في (البناء الالكتروني الداخلي) البنية الداخلية للمركبات.

ونلاحظ من خلال مقارنة أطياف UV أن عصابات الامتصاص الأعظمية للمركبات في الأشكال (C- 7) (D-7) و(E-7) تحدث عند اطوال موجية عظمى اكبر من الأطوال الموجية العظمى للمركبين $ZnCl_2$. THF و $CaCl_2$. 2 THF في الشكلين (A− 7) و(B− 7) أي يوجد فعل باتوكرومي bathochrome انزياح عصابة الامتصاص نحو أطوال موجية أكبر [14]، وقد يعزى السبب الانتقال من تشكل المركبات في الجمل الثنائية إلى تشكل المركبات في الجمل الثلاثية. نجد أيضاً أن شدة الامتصاص للمركب في الشكل (C -7) أكبر من شدة الامتصاص للمركب في الشكل (B -7) وأصغر من شدة الامتصاص للمركب في الشكل (A -7) وكذلك نجد أن شدة الامتصاص للمركبات في الشكلين (D -7) ,(E -7) أكبر من شدة الامتصاص للمركبات في الشكلين ((A-7 و((B-7 أي يوجد فعل هيبركرومي hyperchrome أي زيادة في شدة الامتصاص [14].

مما سبق نستنتج إن المركبات المعقدة (متعددة ايترات كلوريدات التوتياء والكالسيوم) ذات الصيغة المجملة العامة : $aCaCl_2$. $bZnCl_2$. nTHF المتشكلة في الجملة الثلاثية : $CaCl_2$-$ZnCl_2$-THF قد تشكلت

انطلاقاً من المركبات $aCaCl_2 .n_1THF$ و $bZnCl_2. n_2THF$ المتشكلة في الجمل الثنائية : $CaCl_2$ - THF و $ZnCl_2$ - THF على الترتيب وذلك في وسط THF حسب المعادلات التالية :

$$aCaCl_2 + n_1\ THF \leftrightarrows aCaCl_2.\ n_1\ THF \qquad (5)$$

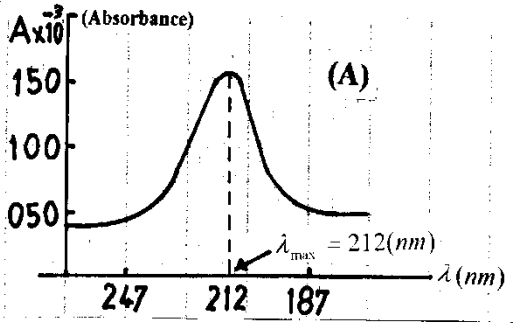
$$b\ ZnCl_2 + n_2THF \leftrightarrows bZnCl_2.\ n_2THF \qquad (6)$$

وبجمع المعادلتين (5) و(6) نحصل على التفاعل الإجمالي الحاصل في الجملة الثلاثية :

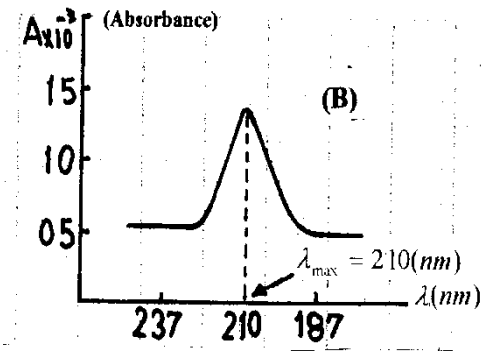
$CaCl_2$ - $ZnCl_2$- THF على النحو التالي :

$$aCaCl_2 + bZn\ Cl_2 + (n_1 + n_2)\ THF \leftrightarrows aCaCl_2.\ bZnCl_2.\ nTHF \qquad (7)$$

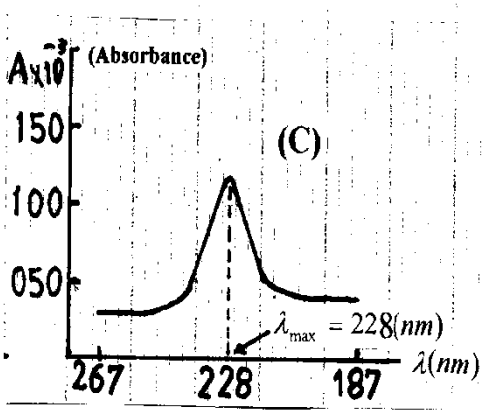
حيث : ($n= n_1 +n_2$.(5 ,7, 10 = n - b = 2, 3 - a= 1,2.



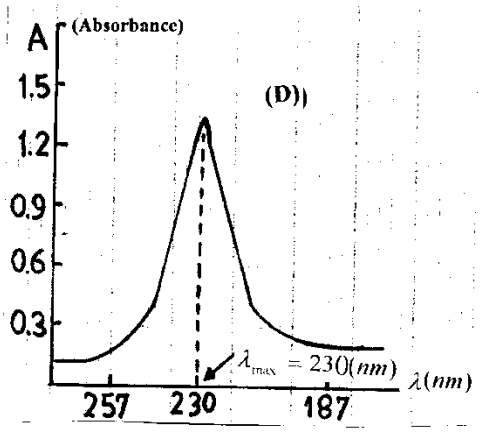
الشكل (7-A) طيف UV للمركب
$ZnCl_2.THF$ في الميتانول بتركيز (1 %).



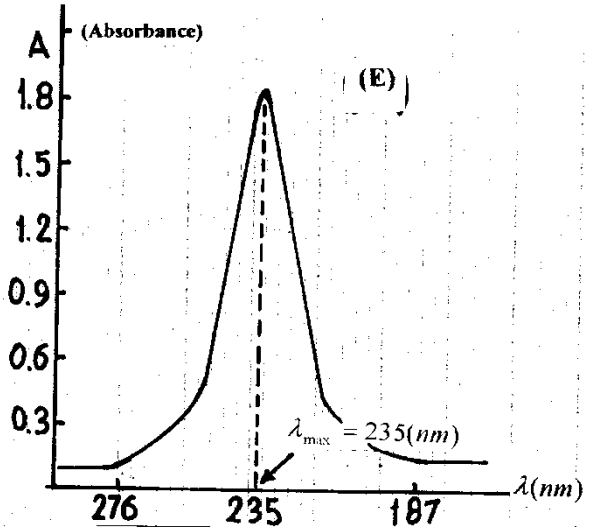
الشكل (7-B) طيف UV للمركب
$CaCl_2.2THF$ في الميتانول بتركيز (1 %).



الشكل (7-C) طيف UV للمركب
$CaCl_2.2Zn\ Cl_2.5\ THF$ في الميتانول بتركيز (1 %).



الشكل (7-D) طيف UV للمركب
$CaCl_2.3Zn\ Cl_2.7\ THF$ في الميتانول بتركيز (1 %).



الشكل (7-E) طيف UV للمركب$2CaCl_2.3Zn\ Cl_2.10\ THF$ في الميتانول بتركيز (1 %).

النتائج :

1- تشكلت المركبات المعقدة في الجمل الثنائية : $CaCl_2$ - THF, $ZnCl_2$ ـTHF وكذلك في الجمل الثلاثية : $CaCl_2$ - $ZnCl_2$ ـTHF في الشروط العادية من درجة حرارة وسرعة تحريك دوراني وزمن كما هو ملاحظ من الجدول (7). وكان دليل على حدوث التأثيرات المتبادلة ارتفاع حرارة المزيج التفاعلي وترسب البلورات.

2- الزمن اللازم لحدوث التفاعلات وللحصول على البلورات في الجمل الثلاثية أكبر منه في الجمل الثنائية (الجدول 7).

3- تشكلت مركبات معقدة ذات الصيغة المجملة : $aCaCl_2$. $bZnCl_2$ .nTHF في الجملة الثلاثية : $CaCl_2$ - $ZnCl_2$ – THF برفع درجة حرارة الجملة إلى (50ْC)ثم بفصل الطور السائل وبتبريده إلى الدرجة (25ْC) حيث قام كلوريد التوتياء بسحب $CaCl_2$ من الطور السائل وأدخله في البلورات المنفصلة ، ولذلك تفيد الدراسة في فصل وتنقية الأملاح في الأوساط العضوية.

4- تشكلت مركبات معقدة متعددة ايترات كلوريدات التوتياء والكالسيوم وفق التفاعل العام التالي :

$$aCaCl_2 + bZnCl_2 + nTHT \leftrightarrows aCaCl_2.bZnCl_2.\ nTHF \qquad (8)$$

حيث : (a = 1, 2 - b = 2, 3 - n = 5, 7, 10) إعداد صحيحة وقيمها تتحدد بشروط التجربة (الجدول 7) وبالتالي نحصل على بنى بلورية متنوعة ولكل بنية حالة تطبيقية بحسب بنيتها الداخلية.

5- مطيافية UV تظهر أن المركبات المعقدة (متعددة ايترات كلوريدات التوتياء والكالسيوم) ذات الصيغة المجملة العامة : $aCaCl_2$. $bZn\ Cl_2$ .nTHF المتشكلة في الجملة الثلاثية: THF – $CaCl_2$ –$ZnCl_2$ تمتلك عصابات امتصاص عند أطوال موجبة عظمى تختلف عن عصابات الامتصاص عند الأطوال الموجبة العظمى للمركبات $CaCl_2$. 2THF, $ZnCl_2$. THF المتشكلة في الجمل الثنائية :، $CaCl_2$ –THF $ZnCl_2$ - THF .

6- أن التحول الحاصل من الشكل الأبري للمركب $ZnCl_2$. 2THF الشكل(4) والمتشكل في الجملة الثنائية : $ZnCl_2$– THF إلى الشكل المكعبي الشفاف للمركبات ذات الصيغة المجملة : $aCaCl_2$. $bZnCl_2$.nTHF الشكل (6) والمتشكلة في الجملة الثلاثية : $CaCl_2$ - $ZnCl_2$- THF لدليل على تفاعل $CaCl_2$ على شكل ايترات كلوريد الكالسيوم مع $ZnCl_2$.2THF في وسط THF ودخوله في البنية الابرية الشكل ،حسب التفاعل التالي :

$$aCaCl_2 .(n-n')\ THF + bZnCl_2 .n'THF \leftrightarrows aCaCl_2 .bZnCl_2.nTHF \qquad (9)$$

(الشكل المكعبي الشفاف) (الشكل الابري) (الشكل المنتبج)

المناقشة :

يوجد في المراجع العلمية الكثير من المركبات الهامة التي تحتوي في بنيتها على معدنين من نوعين مختلفين مثال " MoFe Cofactor " (نوع من البروتين)يحتوي على الحديد والموليبدن [18، 4].

تعتبر معقدات متعددة المعدن Polymetallic complexes [18، 4, 3] ذات أهمية وتحتوي على أكثر من ذرة معدن مرتبطة مع بعضها أما مباشرة M–M أو عن طريق مرتبطات جسرية كالكلوريد مثلاً M- Cl- Mوذرتي المعدن أما أن تكونا من نوع واحد أو من نوعين مختلفين.

تبين المراجع [18، 17، 4، 3] أن المرتبطات Ligands الحاوية على الاكسجين تشكل رابطة تساندية مع المعدن عن طريق ثنائية الكترونية حرة موجودة على الاكسجين مثال (1) يستطيع دي ايتيل ايتر $(C_2H_5)_2O$ أن يشكل المركب $BF_3 - O (C_2H_5)_2$ دي ايتيل ايتر ثلاثي فلوريد البور [4].

مثال (2) : يستطيع THF إن يشكل الشاردة المعقدة $[M(THF)_4 (H_2O)_2]^{n+}$

حيث : $M = Mn^{II}, Fe^{III}, Co^{II}, Ni^{II}, Zn^{II}$ [17].

في دراسات تجريبية سابقة ومشابهة لهذه الدراسة ، تم دراسة التأثيرات المتبادلة بين كلوريد التوتياء مع كلوريدات عناصر المجموعة الرئيسية الأولى والثانية في وسط المحل العضوي $(C_2 H_5)_2 O$ دي ايتيل ايتر [19] وفق التفاعل التالي :

$$M^n Cl_n + Zn Cl_2 + PEt_2O \rightarrow M^n Cl_n .ZnCl_2. PEt_2O$$

حيث : (n =1, 2 - M= Li, Sr - P=4, 6)

واستخرجت من الجملة الثلاثية :$LiCl - Zn Cl_2 – Et_2O$ مركب معقد صيغته المجملة :

$LiCl .Zn Cl_2 .4Et_2O$ وكذلك استخرج من الجملة الثلاثية :

$SrCl_2 -ZnCl_2-Et_2O$ المركب المعقد $SrCl_2 . ZnCl_2 . 4 Et_2O$ وأظهرت الدراسات السابقة على أن المركبات المتشكلة تحتوي على روابط تساندية ضعيفة M-O حيث Et_2O (دي ايتيل ايتر) مانح لثنائية الكترونية ويوجد في بنيتها جسور كلورية وإنها تتفكك حرارياً وعلى مراحل وبحسب درجة الحرارة .

مما يجعلها ذات تطبيقات عملية هامة ، حيث تستخدم في الحصول على كلوريدات التوتياء وكلوريدات عناصر المجموعة الرئيسية والأولى والثانية بشكلها النقي وللحصول أيضاً على معدن التوتياء ومعادن المجموعتين IIA,IA عالية النقاوة.

من خلال المعطيات في الدراسات السابقة والمعطيات المرجعية ومن خلال التحليل الكيميائي للمركبات المتشكلة في الدراسة الذي يؤكد على وجود معدنين مختلفين (Zn^{2+}, Ca^{2+}) وعلى الكلوريد(Cl^-) و(THF) في بنيتها. **نستخلص ما يلي :**

1- وجود التوتياء والكالسيوم في بنيتها أي أنها : Polymetallic complexes (معقدات متعددة المعدن)
2- وجود الكلوريد في بنيتها يدل على أن الروابط بين المعدنين أما تكون بشكل مباشر Zn-Ca أو عن طريق الكلوريد Zn- Cl- Ca .
3- يوجد في بنيتها THF مرتبطة بروابط تساندية وبالتالي تصبح المعقدات المدروسة هي : معقدات متعددة اتيرات لكلوريدات التوتياء والكالسيوم.

وخواصها وتطبيقاتها مشابهة للمركبات المعقدة المحضرة في الدراسات التجريبية السابقة. وسوف نقوم في دراسات لاحقة بالبحث في بنيتها المنشورة بشكل أوسع حتى نتوصل إلى الصيغة الفراغية المنشورة والتي توصلنا إلى معلومات أوسع حول تطبيقاتها العملية .

المراجع:

.....

1- **Day.R.A.JR,UNDERWOOD.A.L** "Quantitative analysis" 1991 sixth edition .prentice –Hall, Inc .New Jersey .U.S.A .p. 52-53,197-198, 205 - 210.

2- **SHRIVER .D.F, ATKINS.P.W, LANGFORD.C.H** " Inorganic Chemistry " 1990 .W. H .freeman and company, New York. P.198-199, 313, 456 - 474.

3- **Emeleus. H. J, Mays .M.J** "Inorganic chemistry " 1972 series one ,volume 6 .Transition metals – part 2. Butter worth and Co. London .England. p. 46 - 48.

4- **Miessler. G .L, Tarr. D. A** "Inorganic chemistry" 1999 second edition .prentice –Hall ,Inc .New Jersey .U.S.A .p. 158 - 159, 384, 528 - 529, 567.

5- **CARET .T. L, DENNISTON. K. J ,TOPPING .J.J** " Principles applications of Inrganic, organic Biological chemistry " 1993 Wm .C. Brown communications, Inc .U.S.A. P.295-296 .

6- **Pierce .W.C, Haenisch. E .L, Sawyer .D.T** " Quntitative Analysis" 1985 Fourth edition .John wiely sons ,Inc .New York and London .P.115, 320.

7- **SKOOG.D.A,WEST.D.M,JAMES HOLLER.F** "Fundamentals of Analytical chemistry" 1988 Fifth Edition .W.B.Saunders .U.S.A .p.103-104 .

8- **Harris .D.C."Quntitative Chemical Analysis**" 1995 Fourth edition .W.H.Freeman and company .New York .U.S.A .p.321-323 .

9- **SCHWARZENBACH.G, FLASCHKA.H** "Complexometric titrations" 1969 Methuem,coltd, London .p.162-164, 260-264.

10- **CLYDER.M** "Schaums Qutline Seris of Theory and Problems of Physical Chemistry" 1976 Mc Graw –Hill ,Inc New York .U.S.A .p.148-152, 154-156, 162-175.

11- **أويليس .س**.1989 – التوازنات الطورية في التكنولوجيا الكيميائية ، في جزئين .منشورات مير – موسكو .ص 477 – 474 ، 462–457 ، 411– 406 (باللغة الروسية).

12- **جوخوفيتيكسي** أ.أ ، **شفارتسمان .ل**.أ.1979– المنهاج المختصر في الكيمياء الفيزيائية ، منشورات ميتالورجيا –موسكو .ص 98–94 ، 92– 91 (باللغة الروسية)

13- **OHTAKI.H** "Crystallization Processes" 1998 John Wiley and Sons Ltd .West Sussex Po19 IUD ,England .p.40-42 ,140-141,146.

14- **Lambert .J.B,Shurvell .H.F,Lightner .D.A,Graham Cooks .R** "Organic Structural Spectroscopy" 1998 .Prentice –Hall ,Inc .New Jersey .U.S.A .p. 270,274-277 .

15- **Brown .W.H** "Organic Chemistry" 1995 Saunders college Publishing .U.S.A .p.419,532-536.

16- **Hollas .M.J** "Modern Spectorscopy" 1996 Third edition Joun Wiley and sons Ltd ,west Sussex PO 19 IUD ,Enland .p.35-36 .

17- **Emeleus .H.J ,Sharp.D.W.A** "Inorganic Chemistry" 1972 series one ,volume 5 .Transition metals –Part 1 .Butterworth and Co .London .England .p.177-180 .

18- **Jolly .W.L "Modern Inorganic Chemistry**" 1985 Mc Graw –Hill Book Co.Singapore .p. 342,519.

19- **ريشاتوفنا .أ.ت.**1992 –دراسة التأثيرات المتبادلة لهالوجينات التوتياء مع هالوجينات معادن المجموعتين الأولى والثانية الرئيسية ، منشورات معهد الكيمياء –دوشانبي .ص.8-5 (باللغة الروسية).