



وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

جامعة القادسية

كلية التربية / قسم الكيمياء

مواعد شف

بحث مقدم إلى ...

قسم الكيمياء / كلية التربية في جامعة القادسية وهو جزء من متطلبات نيل درجة البكالوريوس في الكيمياء .

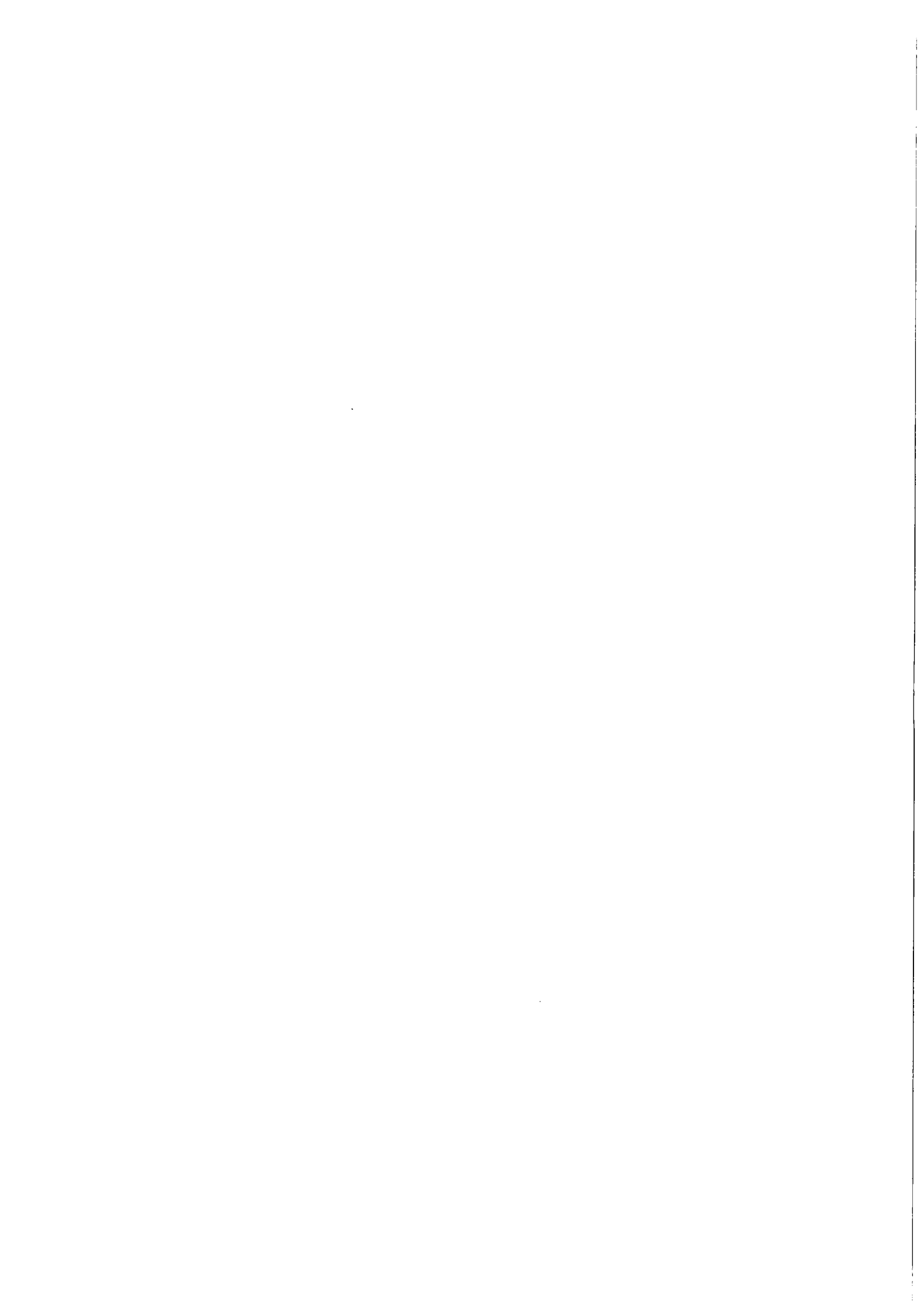
من الطالبان

علاء فاروق علي

علي وهاب رزاق

الاستاذ المشرف

علي غازي



الاهداء

بدأنا بأكثر من يد وقاسينا أكثر من هم وعانينا الكثير من الصعوبات وهانحن اليوم والحمد لله نظوي سهر

الليالي وتعب الايام وخلاصة مشوارنا بين دفتي هذا العمل المتواضع ..

إلى منارة العلم سيد الخلق إلى رسولنا الكريم سيدنا محمد (صلى الله عليه وآله وسلم) ..

إلى النبيوع الذي لا يمل العطاء إلى من حاكت سعادتي بخيوط منسوجة من قلبها إلى والدتي العزيزة ..

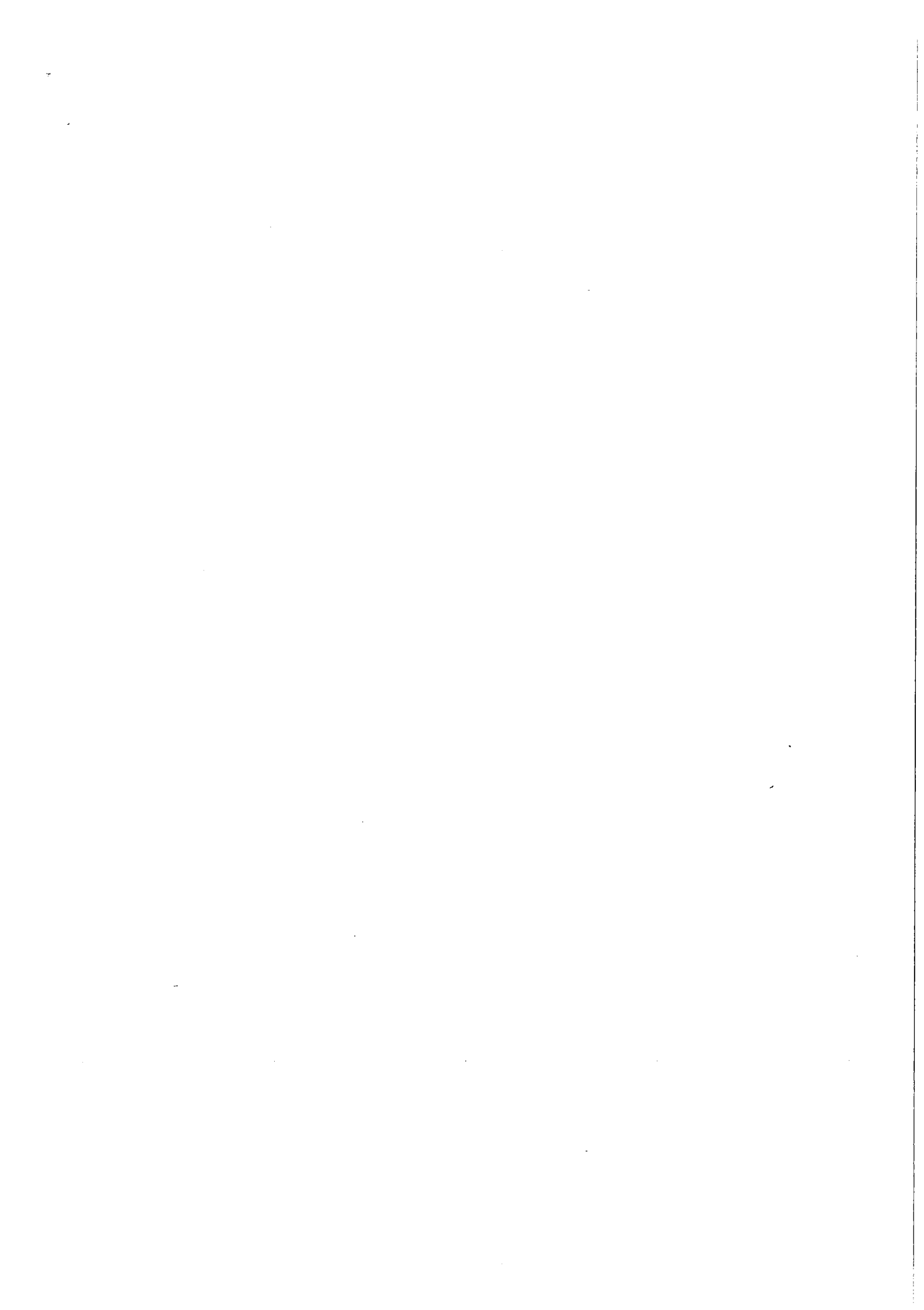
إلى من سعى وشقى لأتعم بالراحة والهناء الذي لم يخل بشيء من أجل دفعي في طريق النجاح الذي علمني أن

أمرتقي سلم الحياة بحكمة وصبر إلى والدي العزيز ..

إلى من جهم يجري في عروقي ويلهج بذكرهم فؤادي إلى أخواتي وأخواني ..

إلى من علمونا حروفا من ذهب وكلمات من دهر إلى أساتذتنا الكرام .





بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

سَزِيهِمْ ءَايَاتِنَا فِي الْأَفَاقِ وَفِي أَنْفُسِهِمْ حَتَّى

يَتَبَيَّنَ لَهُمْ أَنَّهُ الْحَقُّ أَوَلَمْ يَكْفِ بِرَبِّكَ أَنَّهُ عَلَى كُلِّ

شَيْءٍ شَهِيدٌ ﴿٥٣﴾

فصلت آية (53)

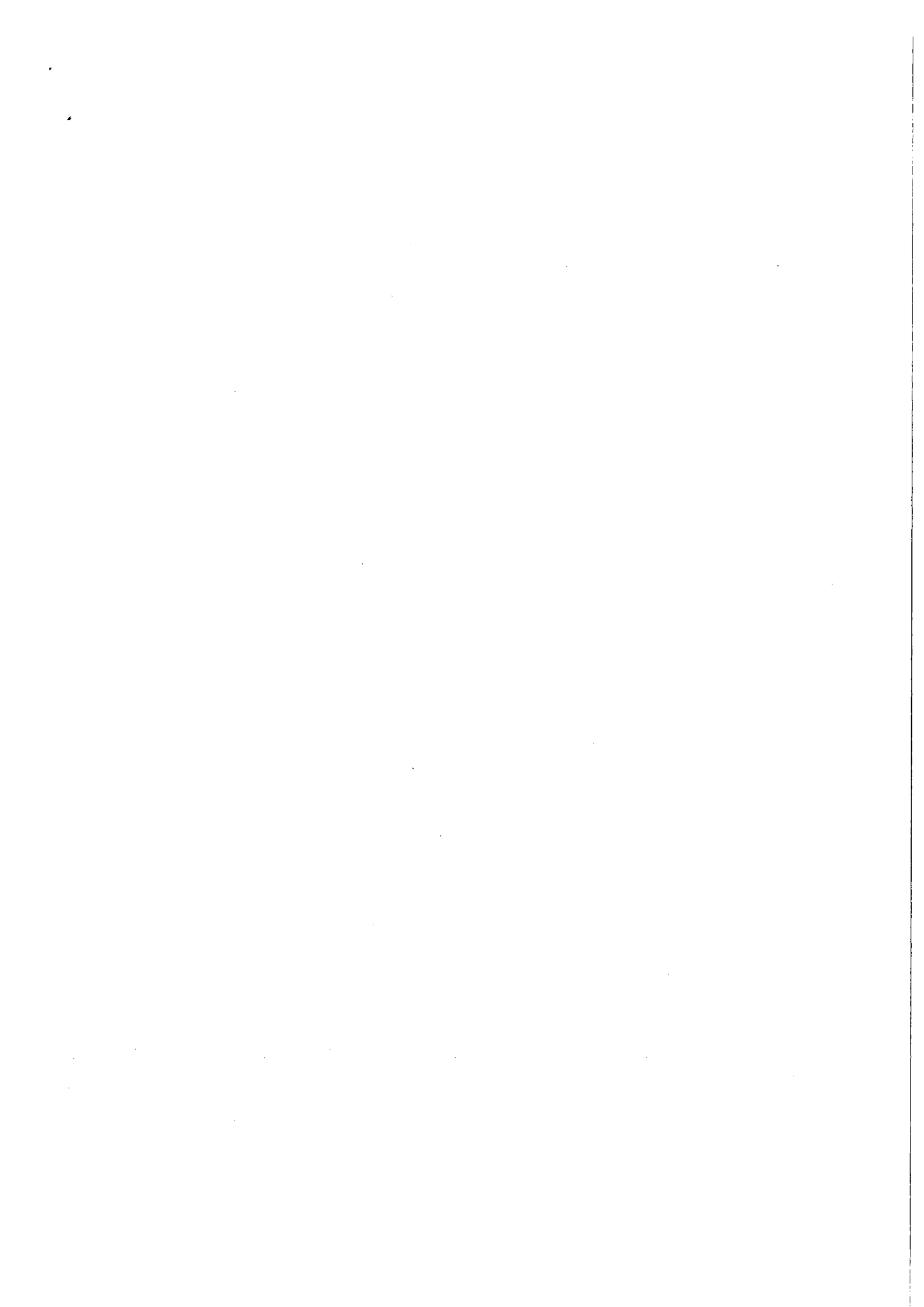
شكر وتقدير

أن الحمد والشكر لله تبارك وتعالى الذي اعانني على انجاز العمل و
يسر لي امري واهداني بالصبر والعزيمة .
وقال الرسول الكريم (من لا يشكر الناس ، لا يشكر الخالق) ،
وبهذا اشكر استاذي الفاضل (علي غازي) على ما ابداه لي
من نصيحة وارشاد ، متسني^{اً} له دوام الصحة والتوفيق .

الباحث .

الفهرست

الصفحه	الموضوع	تد
1-4	المقدمه	2
4-11	قواعد شف	3
12	طريقه العمل	4
13-17	مركبات الازو وطرق تحضيرها	5
18-19	المصادر	6



المقدمة

لم يحدد العلماء البدايه الحقيقيه لكيمياء المعقدات, لذلك دارت بعض التساؤلات في اذهان العديد من علماء الكيمياء حول البدايه لحقيقيه ترى هل بدأت معرفة المركبات التناسقية باكتشاف المادة المعروفة بـزرقة بروسيا (Prussianblue) ذات الصيغة الكيميائية $(\text{Fe}(\text{CN})_3 \cdot \text{Fe}(\text{CN})_2 \cdot \text{KCN})$ في بداية القرن الثامن عشر؟ أم ترى بدأت باكتشاف المعقد سداسي أمين كلوريد الكوبلت الثلاثي $(\text{CoCl}_3 \cdot 6\text{NH}_3)$ (1), وعلى أية حال فقد أعتبر العديد من الكيميائيين أن المركب الاخير هو بداية المعرفة الحقيقية لكيمياء المعقدات. (2)

ومن البدايه الأولى كانت المعقدات التناسقية نوعاً من التحدي للكيميائيين ، فهي مركبات غير عادية ، وما زالت في كثير من الحالات وليس من السهل تفسيرها بحسب النظريات المعروفة في حينها وقد تأكدت أهمية المركبات التناسقية ، ومن ثم دراستها حينما تبين أن الكلوروفيل مادة الحياة في عالم النبات ما هو إلا معقد لفلز المغنيسيوم ثم ازداد الاقتناع والتأكد من أهمية كيمياء المعقدات عندما أتضح مرة أخرى أن الهيموكلوبين شريان الحياة في عالم الإنسان والحيوان ما هو إلا أحد المركبات التناسقية للحديد (3)،

وهكذا تلعب المركبات التناسقية دوراً رئيسياً وحيوياً في عالمي النبات و الحيوان لهذا كله فقد جذبت الكيمياء التناسقية إلى ساحتها الكثير من الكيميائيين الأفاضل . فها هو فرنر (A.werner) يحصل على جائزة نوبل في الكيمياء عام 1913م عن جهوده في دراسة وتحضير وتفسير المركبات التناسقية, وبعد ستة عقود حصل الكيميائيان ولكنسن (G.wilkenson) وفيشر (E.O Fischer) على جائزة نوبل مشاركة عام 1973م عن أعمالهما في مجال المركبات العضوية الفلزية وهي فرع من الكيمياء التناسقية يهتم بالاصرة بين الفلز و الكاربون, أعقبها حصول هنري طوبا (H. taube) عام 1983م على جائزة نوبل عن دراساته حول آلية التفاعلات غير العضوية , و أخيراً حصل جان لين (jean lehn) عام 1987م على جائزة نوبل عن دراساته حول المركبات المعروفة بـ (فوق الجزيئات) (Supramolecules) . وهي تجمعات لمركبات تناسقية من خلال روابط قد تكون هيدروجينية أو غيرها(4).

تنوعت الاستخدمات المركبات التناسقية بشكل كبير فهي تدخل في الكيمياء التحليلية وفي دراسة الحالة الصلبة للمواد والمواد الحفازة والبوليمرات غير العضوية, كما أنها من المعين الذي لا ينضب في كل ما هو جديد في الكيمياء التركيبية والأشعة السينية

وفي المحاليل ، وهانحن نرى حقل الكيمياء اللاعضوية الحيوية قد فتح أبوابه على مصراعيها مهتما بالمركبات التناسقية في الأنظمة الحية ، ولذلك فقد أصبحت كيمياء المركبات التناسقية عالماً بذاته يشمل الكثير من الموضوعات ومع كل مركب تناسقي جديد هنالك دون شك تحديات جديدة ومعارف جديدة وثروة جديدة للمعرفة العلمية في شتى مجالاتها أخذاً وعتاءً (5).

ويعرف المعقد بأنه أيون أو ذرة مركزية محاطة بعدد من الأيونات أو الجزيئات المتعادلة تسمى الليكاندات (6) لتعطي مركباً مشحوناً أو متعادل الشحنة وقد وضعت عدّة نظريات لتفسير التآصر الحاصل بين الأيون المركزي والليكاند وكان أهمها نظرية الكيمياء السويسري Alfred Werner عام 1890. والليكاندات نوعان عضوية ولاعضوية ، يضم الأخير منها كل من الأيونات السالبة لزمرة الهالوجينات يُضاف لها الأيونات السالبة للأوكسجين والنيتروجين والكبريت والفسفور وبعض من أشباه الهالوجينات مثل أيونات السيانيد والسيانات. وتبقى الليكاندات العضوية هي الأكثر عدداً والأوسع انتشاراً بسبب العمل الدؤوب للباحثين في مجال الكيمياء التناسقية.

تعتبر قواعد شف (Schiff base) من الليكاندات المميزة في كيمياء المعقدات بسبب قابلية ذرة النتروجين في مجموعة

الأزوميثين (C=N) ، (Azomethine -) على منح مزدوجها
الإلكتروني للعناصر عامة و الانتقالية على وجه الخصوص(7).

1-1- قواعد شيف

وهي تسمية تطلق على قواعد شيف على تلك المركبات
العضوية الحاوية على مجموعة الأزوميثين كمجموعة فعالة(11).
وقد أسهم هذا النوع من المركبات في تطوير الكيمياء التناسقية,
وأضحت معقداتها موضع اهتمام الباحثين والدارسين بسبب تنوع
خصائصها الفيزيائية والكيميائية والمدى الواسع من التطبيقات في
مجالات علمية متعددة(8).

سميت هذه القواعد بأسم مكتشفها هيغو شيف (Hugo Schiff)
وقد حضرها لأول مرة عام (1864) وذلك من تفاعل تكثيف
(Condensation reaction) مركبات كاربونيلية (ألددهيدات أو
كيتونات, إيفاتية أو أروماتية) مع أمينات أولية تحت ظروف
مختلفة, وبوجود عامل مساعد

إن الصيغة العامة لقواعد شيف $(R''R'C=NR)$ إذ تمثل كل من R'
و R'' مجموعة إيفاتية أو أروماتية أو ذرة هيدروجين وحين تمثل

(R) حلقة بنزين معوضة أو غير معوضة عندها تدعى قواعد شف بالأنيلات (anils) أو البنزانيات (benzanils)⁽⁹⁾.

وقد تميزت بالعديد من الخصائص ومن أهمها الاستقرار العالي نسبياً ويرتبط هذا الإستقرار بالمواد الأولية اللازمة لتحضير هذه القواعد (مركبات الكاربونيل والأمين) من حيث الصفات الأروماتية, فقد تميزت المركبات المحتوية على معوضات أريالية (Aryl Substituents) بإستقرارها العالي⁽¹⁰⁾ نسبة إلى قواعد شف المشتقة من المركبات الإليفاتية, وهي غالباً ما تكون صلبة وذات إستقرار حراري نسبي, بينما تميزت قواعد شف المشتقة من المركبات الإليفاتية صفاتها السائلة ويعزى الإستقرار لقواعد شف الأروماتية إلى حصول حالة الرنين للمجاميع المرتبطة على طرفي مجموعة الأزوميثين.

كما أستخدمت هذه القواعد بصفة ليكاندات لوجود مجموعة الأزوميثين وسلوكها كإيكاند (مانح - مستقبل) (Donor - acceptor) وذلك من خلال منحها المزدوج الإلكتروني لذرة نيتروجين المجموعة المشار إليها أعلاه بأصرة سـ كما (σ -Donor) والذي يؤدي إلى زيادة الكثافة الإلكترونية على الذرة أو الأيون الفلزّي مما يحدو بالأيون إلى إرجاع جزء من هذه الشحنة إلى الليكاند, التي يكون بقدرتها إستيعاب هذه الشحنة بواسطة

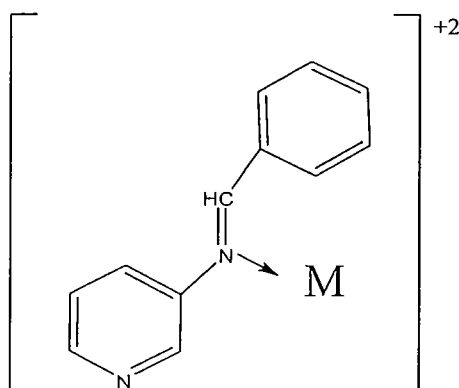
أوربتالات (π^*) الفارغة للأصرة ($C=N-$) عندها تساك قاعدة
شف سلوك (π -Acceptor).

1-1-2 تصنيف معقدات قواعد شف حسب المواقع المانحة

معقدات قواعد شف تصنف تبعاً لنوع الليكاند الداخلة في
تركيب المعقد من حيث قابليته على تكوين الأواصر التناسقية مع
الأيونات الفلزية المختلفة بالاعتماد على المواقع المانحة
للالكترونات, التي غالباً ما تتمثل بذرات النيتروجين والأوكسجين
والكبريت المتوافرة في جزيئة الليكاند إلى ما يلي:

1. معقدات قواعد شف أحادية المخلب

في هذا النوع من المعقدات ترتبط الليكاند من خلال ذرة
نيتروجين مجموعة الأزوميثين الداخلة في تركيب الجزيئة والتي
تعمل بشكل ذرة مانحة ومن البديهي فأن معظم المعقدات الفلزية
الناجمة عن هذا النوع من الليكاندات ذات استقرار واطى نسبياً و
ربما يعود السبب إلى الصفة القاعدية المتواضعة لذرة نيتروجين
مجموعة الأزوميثين⁽¹¹⁾. وخير مثال على هذا النوع من
التناسق ما قام به (Chen⁽¹²⁾) وجماعته من تحضير الليكاند أدناه مع
أيونات كل من البلاديوم والبلاتين الثنائي الشحنة الموجبة وكما
توضحه الصيغة الفراغية التالية.

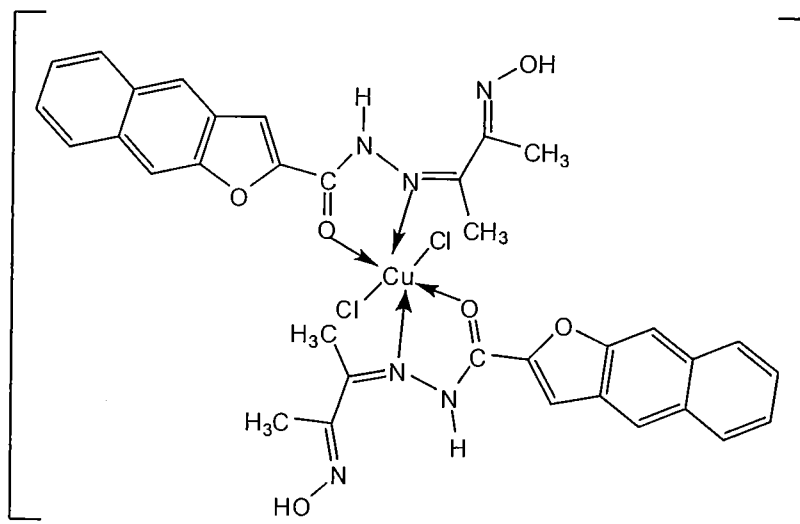


M = Pd(II) or Pt(II).

2- معقدات قواعد شف ثنائية المخلب:

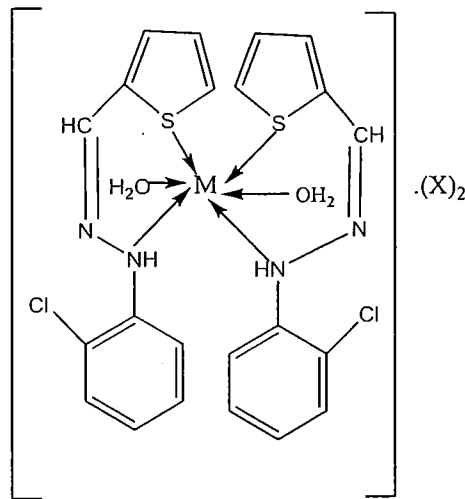
في هذا النوع من المعقدات تصنف الليكاندات بالاعتماد على نوع الذرات المانحة المتوافرة في جزيئة الليكاند فيما إذا كانت (N,N) أو (N,O) أو (N,S)⁽¹³⁾ فقد تم الحصول على ليكاندات قواعد شف حاوية على ذرات (N,N) المانحة من تكثيف جزيئتين من الألددهايد أو الكيتون مع جزيئة ثنائية الأمين أو بالعكس. وربما يعزى الاستقرار الملحوظ لمعقدات قواعد شف ثنائية المخلب إلى أصرة فلز-نيتروجين⁽¹⁴⁾. كذلك فإن سلوك هذا النوع من الليكاندات وكيفية ارتباطه يعتمد على نوع الأيون الفلزي وشحنته فقد حضر كل من (Sumathi) و (Halli)⁽¹⁵⁾ ليكاند قاعدة شف ثنائي المخلب من تفاعل تكثيف ثنائي أسيتيل أحادي الاوكزيم والنقشا

فيوران -2- كاربو هيدرازيد , كما حضرت سلسلة من المعقدات الفلزية لهذا الليكاند مع أيونات كل من الكوبلت و النيكل و النحاس و الكادميوم و الزئبق ثنائية الشحنة الموجبة , وقد شخصت المركبات المحضرة بتقنيات طيفية مختلفة مثل طيف الكتلة , والاشعة تحت الحمراء , والرنين النووي المغناطيسي فضلا عن دراسة التحاليل الحرارية وقد بينت نتائج التحاليل المذكورة ان الشكل الفراغي لمعقدات الكوبلت و النيكل و النحاس هو ثماني السطوح بينما يتخذ معقدي الكادميوم و الزئبق الشكل رباعي السطوح مما يبين تأثير الايون الفلزي على كيفية التناسق و نبين أدناه كيفية ارتباط الليكاند المذكور مع أيون النحاس(II).



كما حضر (Ibrahimi)⁽¹⁶⁾ وجماعته ليكاند آزو ميثين ثنائي المخلب ومن النوع (N,S) هو -N-(2-كلورو فنييل) -N- ثايوفين -2- أيل مثليين -هيدرازين- وذلك من مفاعلة 2- كلورو فنييل

هيدرازين مع 2- فورمايل ثايوفين. كذلك حضرت سلسلة من معقداته الفلزية مع بعض أيونات السلسلة الانتقالية الاولى لكل من المنغنيز و الكوبلت و النيكل و النحاس والخاصين ثنائية الشحنة الموجبة وبنسبة (فلز- ليكاند) (2:1) وشخصت المركبات المحضرة بالتقنيات الطيفية المختلفة كطيف الاشعة تحت الحمراء (IR) و طيف الرنين النووي المغناطيسي $^1\text{H-NMR}$ مضافاً الى القياسات المغناطيسية وتم اقتراح الشكل الفراغي ثماني السطوح وكما مبين في أدناه.



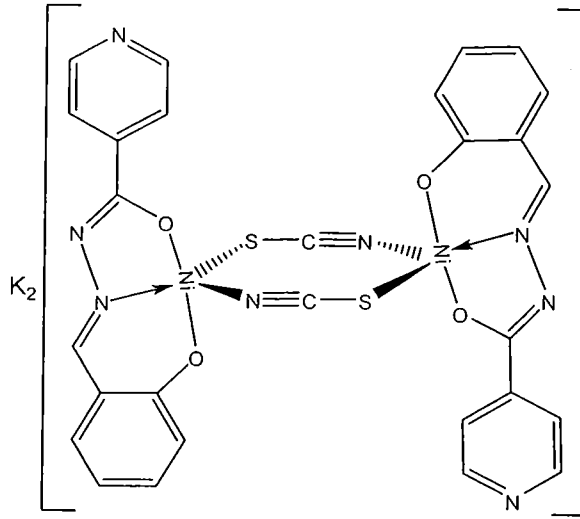
M= Mn(II), Co(II), Cu(II), Ni(II) or Zn(II)

X= (No₃⁻ or Cl⁻)

3 معقدات قواعد شف ثلاثية المخلب

في هذا النوع من المعقدات تختلف المزايا باختلاف الذرات المانحة المكونة لجزيئة ليكاند قاعدة شف, التي ترتبط بالأيون

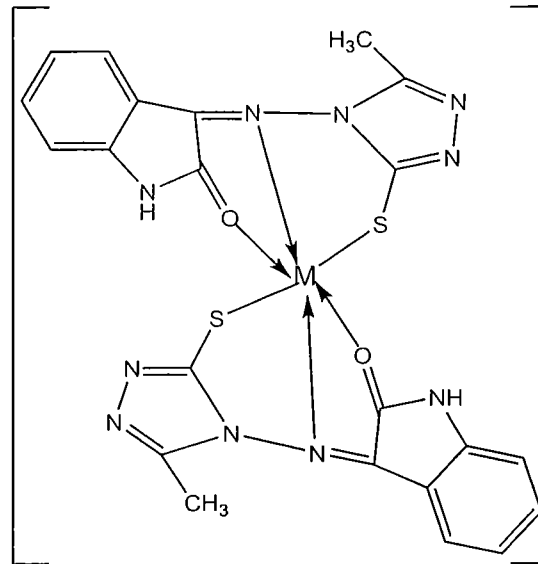
الفلزي لتكوين المعقد فقد تكون من النوع (N,O,O)⁽¹⁷⁾ أو (N,N,N)⁽¹⁸⁾ إذ يشير هذا النوع إلى توافر ثلاث ذرات مانحة يمكنها منح كثافة الكترونية بأواصر تناسقية لتكوين المعقد الفلزي ومن أمثلتها الليكاند المشتق من مفاعلة السلسلايديهايد مع آزو نيكوتين و هيدراز ايد ومعده مع أيون النيكل (II). والمبينة صيغته الفراغية في أدناه.



وهناك أنواع أخرى من قواعد شف ثلاثية المخلب منها النوع (N,N,O) (N,N,S) (N,S,O) وهي في الغالب قواعد شف ثنائية المخلب مع إضافة مجموعة أخرى جديدة مانحة مثل مجموعة الهيدروكسيل أو الأمين أو الثايول وتكون هذه الليكاندات معقدات فلزية مستقرة.

لقد حضر (Patil)⁽¹⁹⁾ وجماعته و سلسلة معقدات فلزية لايونات كل من المنغيز و الخارصين ثنائية الشحنة الموجبة والمشتقة من

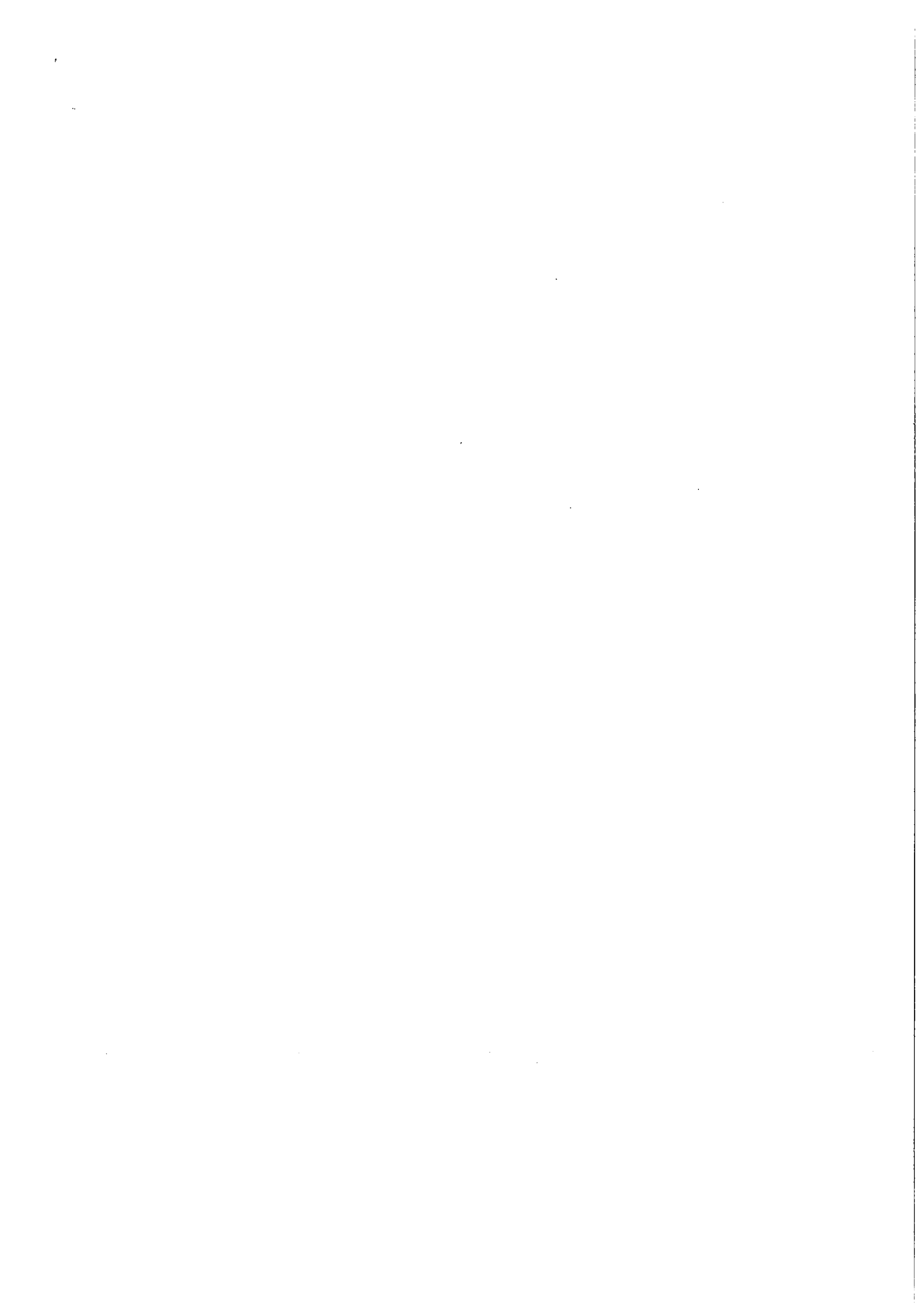
ليكاند أزو ميثين ثلاثي المخلب ومن النوع (N,S,O) جديد تم
تحضيره من مفاعلة الايزاتين مع أحد أمينات الثايو
ترايازول. ونورد في أدناه الصيغة الفراغية للمعقدات المذكورة.

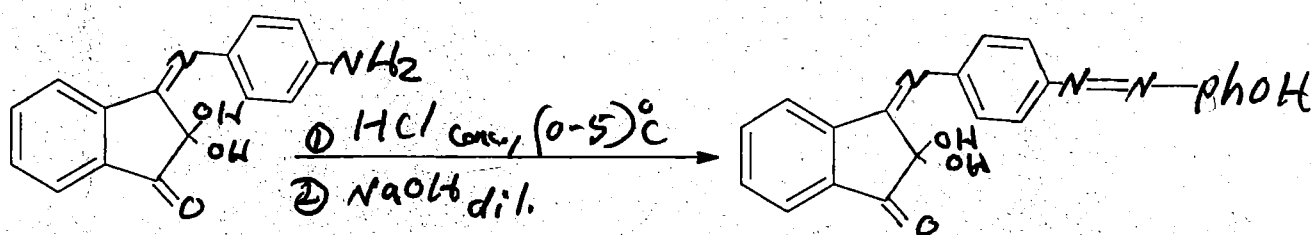
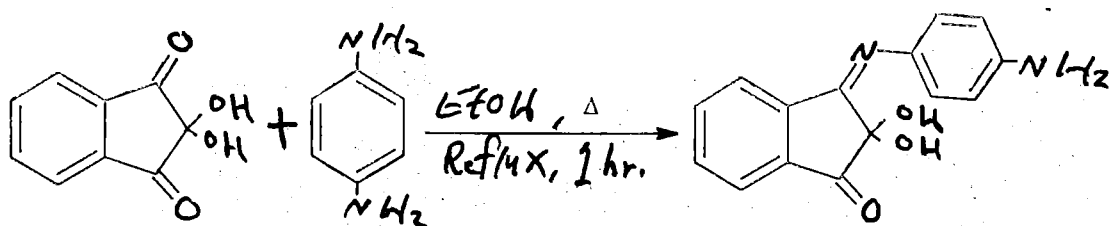


M= Mn(II) or Zn(II)

كذلك تسمى مركبات رباعية أو خماسية أو متعددة المخلب عند
احتواء المركب على أربع أو خمس أو أكثر من مواقع التناسق في
تركيبها.

الجزء العملي

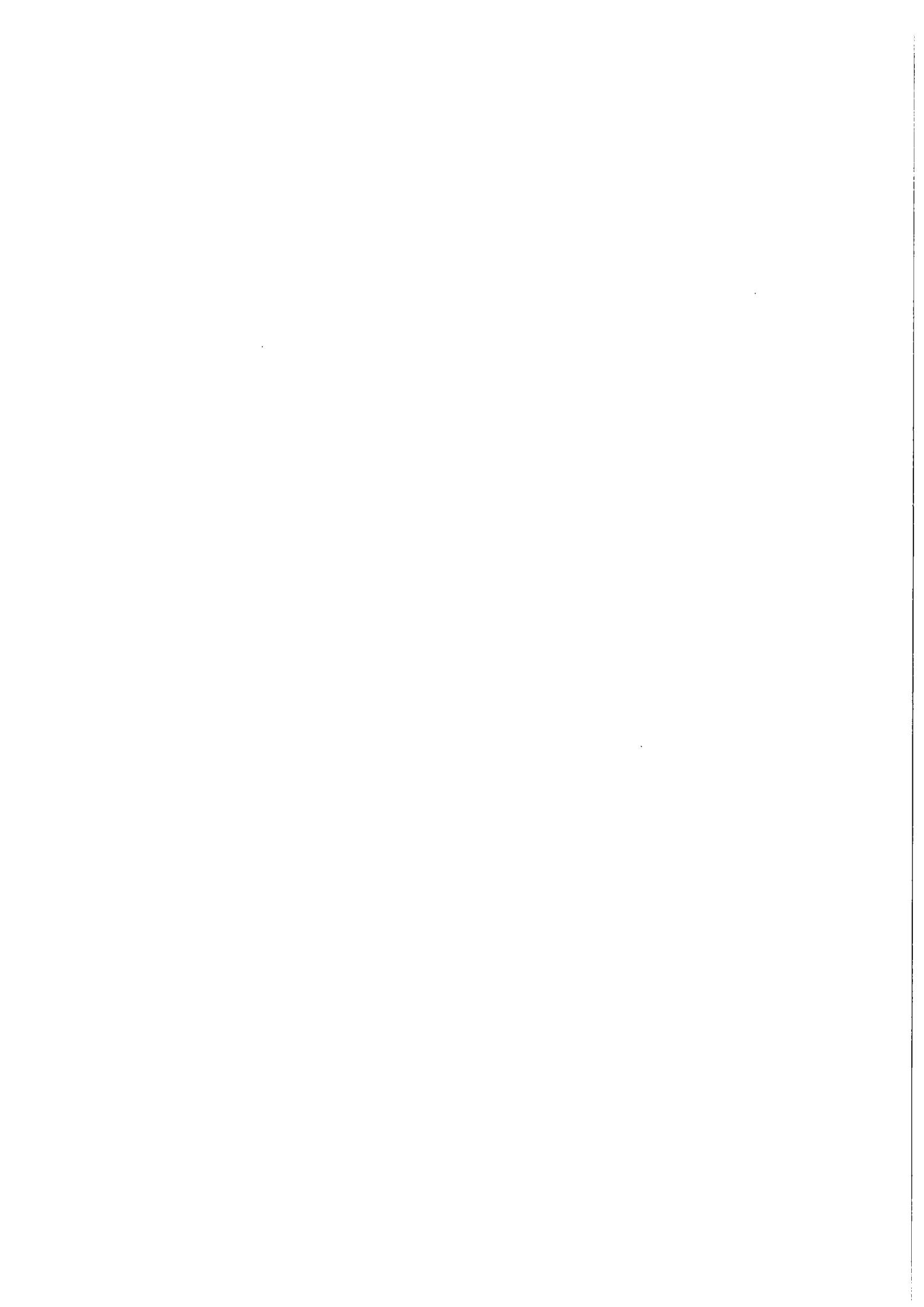




phOH = 1-naphthol, 2-naphthol

جدول : الخواص الفيزيائية

المركب	اللون	درجة الانصهار	% للناتج
1	أصفر فاتح	177 - 175	70
2	برتقالي	181 - 180	65



الأدوات والاجهزة المستخدمة :

- 4 عدد بيكر .
- ثلج .
- نترت الصوديوم .
- 1- نفتول .
- هيدروكسيد الصوديوم .

طريقة العمل :

أولاً : ضمن الحمام الثلجي :

(1) محلول كلوريد (ملح الدايزونيوم)

أ - في بيكر حضر محلول يتكون من $1.0(g) + 2(ml) H_2 + 2ml HCl$ من المشتق

المحضر .

ب - حضر محلول يتكون من 1.0 g نترت صوديوم + ماء (ml) 1 .

(2) أضف المحلول الاول المحضر إلى المحلول الثاني و اتركه .

ثانياً : تحضير محول الازدواج :

أ- حضر محلول يتكون من 1.0 (g) (من مادة 1- نفتول) + محلول قاعدي مخفف (ml) 2 .

ب- بعد اكمال تحضير محلول الازدواج ضمن الحمام الثلجي اسكبه على محلول ملح الدايزونيوم و

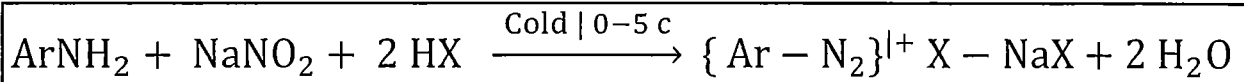
اتركه لـ (5) دقائق ثم رشح المحلول .

جزء المناقشة

الناقشه

مركبات الآزو .

يطلق اسم مركبات الازو على تلك التي تحتوي على مجموعة الازو (N=N) وترتبط بها على كال طرفيها مجموعتان عضويتان متشابهتان اروماتية او اليفاتية ولذلك تسمى مركبات الازو المتجانسة . او مجموعتان عضويتان غير متشابهتين هما مركبات الازو غير متجانسة حيث من الممكن أن تكون مجموعة الكيل أو أريل ، ففي سنة 1858 وجد بيتر كريس أن الامينات الاروماتية الأولية تتفاعل بسرعة مع حامض النتروز في درجات الحرارة الواطئة معطية امالحا سهلة الذوبان في الماء أطلق عليها اسم امالح الديازونيوم وكما موضح في المعادلة التالية :



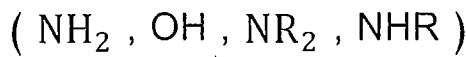
أن ملح الديازونيوم الناتج يكون متوسط الثبات في درجات الحرارة المنخفضة ولكنه سريعاً ما يتفكك بارتفاع درجة الحرارة و يجري هذا التفاعل بوساطة نترتيت الصوديوم وحامض الهيدروكلوريك في درجات الحرارة المنخفضة ، وتسمى العملية (بالديزه) على هذا التفاعل .

لقد وجد هنتزش ان أمالح الديازونيوم تكون امالحا معقدة مع كثير من الفلزات الثقيلة كالبلاتين والذهب والعديد من العناصر الانتقالية ، وتعد أمالح الديازونيوم ذات أهمية خاصة في مجال عمليات التكوين الكيميائي في الكيمياء العضوية .

◀ تحضير صبغة الازو:

يتم تحضير صبغة الازو بعد تحضير ملح الدايزونيوم عن طريق تفاعلات الازواج و تعتبر من تفاعلات المهمة لأنه يتم فيها الكشف عن المركبات الاوروماتية .

و تنتج صبغة الازو من تفاعل املاح الدايزونيوم مع المركبات الاوروماتية التي تحتوي على مجاميع دافعة مثل :



إلخ من المجاميع التي تكون قابلة للاستبدال لتكوين مركبات الازو Azo Dyes حيث يكون التفاعل على شكل نواتين مرتبطة بمجموعة الازو $\text{N}=\text{N}-$ تمتاز بأنها مواد مستقرة و غير فعالة يمكن الحصول عليها بألوان متعددة اعتماداً على المجموعة المرتبطة بالنواتين .

◀ استخدامات صبغة الازو:

أولاً: تستخدم كأصباغ Dyes.

الاصباغ عموماً سواء كانت كيميائياً او مستخلصة يجب ان تكون لها خاصية اعطاء اللون الى المادة المصبوغة بها بصورة متجانسة ومتساوية في درجة ثباتها تجاه الضوء والغسيل و الاحتكاك ، و هناك عدد كبير من المركبات العضوية لها الوان خاصة بها ولكن ال يمكن اطلاق اسم الصبغة عليها ، فالمركب الكيميائي يظهر لنا لونا معيناً عندما يمتص الضوء في المنطقة المرئية (400-800) نانومتر و يجب ان تكون للأصباغ مجموعة حاملة للون ومجموعة سائدة للون (Auxochrom) .

ثانياً : تستخدم للكشف عن العناصر .

تعد من الكواشف العضوية ذات الانتشار الواسع التي تميزت باستخدامات المتعدد و ذلك لثباتها العالي وسرعة تفاعلها مع مختلف الايونات الفلزية اذ تمتلك الكثير منها حساسية و انتقائية عاليتين مما جعلها محط أنظار العلماء والباحثين .

استخدمت مركبات الازو على نطاق واسع حيث استغلت صفة اللون السائدة فيها و لمعقداتها مع الايونات الفلزية في تحاليلها العضوية والمائية في الكشف عن العديد من الايونات الفلزية فمثلاً استخدمت في تقدير الايونات .

الكوبلت (II) والنيكل (II) و النحاس (II) و الخارصين (II) والكاديوم (II)
والزئبق (II) باستخدام الليكاند -2 [بارا- (2 - بريميدين سلفاميل) فنيل ازو - 4 .

ثالثاً : تستخدم كمضاد للفطريات و البكتريا .

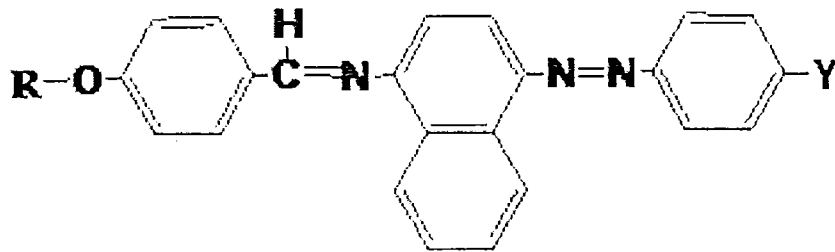
بينت الدراسات الحديثة بان الكثير من الاحياء المجهرية (Micro Organism) تسبب انواعاً مختلفة من الامراض كما انها تأثر بشكل فاعل بالمركبات العضوية و اللاعضوية في الالوة الاخيرة اتجهت معظم الدراسات الحديثة الى دراسة الفعالية التثبيطية لهذه المركبات على الاحياء المجهرية المرضية وكان لاكتشاف العوامل الكيميائية العلاجية دور كبير للسيطرة على هذه الامراض والقضاء عليها .

رابعاً : تستخدم في تقنية الاستخلاص .

في مجال الاستخلاص فقد تم تحضير اليكاند ثنائي - N - (5 - فنيل ازو -2- هايدروكسي
-1- بنزدين) - 6 ، 2 براديل رباعي التماسق حيث استخدم في تقنية استخلاص سائل - سائل
لاستخلاص الايونات الفلزية الكوبلت و الكادميوم ثنائية التكافؤ من الطور المائي الى الطور
العضوي وان لليكاند مستخلص جيد للايونات المذكورة من المحلول المائي و نبين ما يلي الصيغة
الفراغية المقترحة .

خامساً : تستخدم كبلورات سائلة .

في مجال البلورات السائلة فقد تمكن Thacker و جماعته من تحضير سلسلة من ليكاندات
الازو- ازو ميثين الجديدة و هي - 4 - (- 4 - n - الكوكسي بنزدين امينو) - نفتالين -4=
معوض-1 ازو- بنزين وقد بينت نتائج تحاليل المسح الحراري التفاضلي (DSC) والمجهر
المستقطب امتلاك جميع الليكاندات صفات بلورية سائلة و في ادناه الصيغ التركيبية لليكاندات
المحضرة :



جدول رقم (1)

Compound	M.WT	Colour	M.P	%
1. CHO	35	black		
2.				
3.				

جدول رقم (2) خواص طيفية IR

Compound	N-N	C=C	C-H	OH
1.	1180	3000-2080	2300-2600	3200-3400
2.				
3.				

1. J. R. Gispert ; " Coordination Chemistry " , Wiely-VCH Verlage GmbH & Co.KGaA , Weinheim., (2008).
2. R. A. Marusak, K. Doan and S. D. Cumming ; Integrated Approach To Coordination Chemistry: An Inorganic Laboratory Guide., John Wiley and Sons, Inc., Hoboken, New Jersey, Canada, p3, (2007).
3. O. S. Bullo and C. C. Obunow; Chemistry and Material Research., 6(1), 432, (2014).
4. D.Vito, D. J . Weber, A. E. Merbach; Conclusive Evidence for an Ia Mechanism" Inorganic Chemistry., 43,858, (2005).
5. X. Song, Z. Wang, Y. Wang, Z. Zhang and C. Chen; Yingyong Huaxue, 22, 334-336; Chem Abstr, 143, 367252, (2005).
6. N. K. Prajapati, J. A. Patel, J. Vyas, A. D. Patel and G. R. Patel; Der Chemica Sinica., 2(2), 125, (2011).
7. M. Rehkam Per ;Chem. Geol., 113,61 (1994).
8. G. Demitras, CH. R. Russ and J. Salmon; "Inorganic Chemistry"., Prentice-Hall, INC, Englewood Cliffs, New Jers.,.P. 279, (1972).
9. P.P.Kumar,and B.L.Ranil; Int. J. Chem. Tech. Res.,3(1), 155, (2011).

10. G. W. Wilkinson, R. D. Gill and J. A. Mc. Cleverty; "Comprehensive Coordination Chemistry"., Vol, 2, (1987).
11. H. Nishihara; Bull of the Chemical Soc. of Japan., 77 (3), 407, (2004).
12. H. Teranishi; and K. Takagawa; J. Occup.Health., 44, 60, (2002).

