

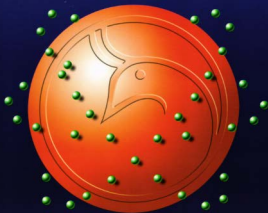


Al-Mustansiriyah

ISSN 1814 - 635X

Journal of Science

Vol. 16, No. 3, 2005



Issued by College of Science - Mustansiriyah University

AL-MUSTANSIRYA

JOURNAL OF SCIENCE

Head Editor

Prof. Dr. Ihsan S. Damirdagh

General Editor

Prof. Dr. Redha I. AL-Bayati

Editorial Board

Dr. Subhi Kemal Hassun

Member

Dr. Najat Jawad AL-Obaidi

Member

Dr. Kais Jamel Laif

Member

Dr. Inaam A. Malloki

Member

Dr. Naima Mehseen Lafta

Member

Dr. Eman N. AL-Bayati

Member

INSTRUCTION FOR AUTHORS

- 1. The journal accepts manuscripts in Arabic and English languages, which had been published before.**
- 2. Author (s) has to introduce an application requesting publication of his manuscript in the journal. Four copies (one original) of the manuscript should be submitted. Should be printed by on the computer by laser printer and re produced on A4 white paper in three coppices with floppy disc should be also submitted.**
- 3. The title of the manuscript together with the name and address of the author (s) should typed on a separate sheet in both Arabic and English. Only manuscripts title to be typed again with the manuscript.**
- 4. For manuscripts written in English, full name (s) of author (s) and only first letters of the words (except prepositions and auxiliaries) forming title of the manuscript should be written in capital letters. Author (s) address (es) to be written in small letters.**
- 5. Both Arabic and English abstracts are required for each manuscript. They should be typed on two separate sheets (not more then 250 words each).**
- 6. Figures and illustrations should be drawn using black China ink on tracing papers. Two photocopies (plus original) of each diagram should be submitted. Captions to figures should be written on separate papers. The same information should not be repeated in tables unless it is necessary and required in the discussion.**
- 7. References should be denoted by a number between two brackets on the same level of the line and directly at the end of the sentence. A list of references should be given on a separate sheet of paper, following the intentional style for names and abbreviations of journals.**

8. Whenever possible, research papers should follow this pattern: INTRODUCTION, EXPERIMENTAL (MATERIALS AND METHODS), RESULTS, DISCUSSION and REFERENCES. All written in capital letters at the middle of the page, without numbers or underneath lines.
9. The following pattern should be followed upon writing the references on the reference sheet: Surname (s), initials of author (s), title of the paper, name or abbreviation of the journal, volume, number, pages and (year). For books give the author(s) name(s), the title, edition, pages, publisher, place of publication and (year).
10. A publication fees in the amount of ID. 15 thousand is charged upon a receipt of the paper and upon the acceptance for publication for their ID. 15 thousand should be paid for the editorial board.

CONTENTS

ITEM	Page No.
A study of disinfective effect of sodium hypochlorite solution on three common pathogenic <i>Staphylococci</i> species in Iraq Suzan S. H. AL-Roznamachi	1-10
Study of Extended-Spectrum β -Lactamases Producing Enterobacteriaceae in feces Mohammed F. AL-Marjani	11-15
Synthesis and Characterization of Mn(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pd(II) and Pt(IV) Complexes With 2-(1,3-benzothiazol-2-yl thio) aceto hydrazide (BTAH) Hana Hassan Hussein	16-26
Analysis Comparison Using Satellite Channel Images Firas Sabih M. Al-Wahieb and Dr. Ali Abid D. Al-Zuky	27-36
Scheduling Two Job Classes on a Single Machine to Minimize the Total Weighted Completion Time Kawa A. Abdullah	37-46
Some results on Semi Cartan and Semi Proper G-spaces Sabeeha Ibrahim M. Al-Zubaidy	47-57

A study of disinfective effect of sodium hypochlorite solution on three common pathogenic *Staphylococci* species in Iraq

Suzan S. H. AL-Roznamachi

Biology Department, College of Science, AL-Mustansiriya University,
Baghdad, Iraq

ABSTRACT

The purpose of this study was to study the antimicrobial effect of sodium hypochlorite dilute solutions on the three pathogenic species of *Staphylococci* (*S. aureus*, *S. epidermidis*, and *S. saprophyticus*) by two methods (agar diffusion test and direct exposure test).

The results obtained for both tests, the agar diffusion test and the direct exposure test, showed that 1-2 % NaOCl have decisive antimicrobial effects against the three species under study in spite of their unusual resistance against antibiotics. Brief discussion was given to explain the background of that effect. The magnitude of this effect was influenced by experimental method, characteristics of the strain and the exposure time. The exposure time of the three species for such dilution rang is less than 10 minutes, which is reliable for hand washing, hand rubbing, and surface tests simulating practical conditions, and the use in hospitals surgery hall.

الخلاصة

أن هدف هذه الدراسة هو بحث فاعلية محاليل هايپوكلورات الصوديوم المخففة على ثلاث أنواع مرضية للمكورات العنقودية هي المكورات العنقودية الذهبية، المكورات الجلدية، والمكورات الرمية بطريقتين هما طريقة انتشار الأكار وطريقة التعرض المباشر.

لقد أظهرت النتائج بكلا الطريقتين طريقة انتشار الأكار وطريقة التعرض المباشر أن لمحلول ١-٢ % هايپوكلورات الصوديوم NaOCl تأثير فاعل ضد الأنواع الثلاثة للمكورات العنقودية على الرغم مما هو معروف من مقاومتها العالية للمضادات الحيوية. لقد نوقشت خلفيات هذا التأثير بشكل مختصر والذي يتأثر حسب طريقة الفحص المستخدمة وصفات نوع

البكتيريا وزمن التعرض. أن زمن التعرض لهذا المدى من التخفيفات يكون عمليا و مناسباً " لغسل الأيدي وفركها به ولفحوصات السطح المشابهة للظروف العملية و للاستخدام في صالات العمليات.

INTRODUCTION

Staphylococci are among the more resistant of the non-sporing organisms. They grow well in media containing 12 % sodium chloride, and some growth occurs in all attainable concentration (1). In pure culture they resist a concentration of 1 % phenol for 15 minutes, but are killed by 2 %. Mercuric chloride solution could kill *Staphylococcus* in 10 minutes (2). Strains of *S. aureus* and *S. intermedius* show various appearances on media containing subinhibitory concentrations of crystal violet (3). When seeded heavily into plates containing crystal violet diluted to 1 in 500,000 (w/v) distilled water the more sensitive strains give a thin streak of purple-stained growth, and the more resistant give definite colonies that may be yellow or white according to the pigment-forming ability of the strain.

The halogens, chlorine and iodine, as well as the compounds from which they are liberated constitute a group of chemical disinfectants largely used for hospital equipment and general industry. The chlorine is used as disinfectant in its gaseous form as well as organic and inorganic compounds, e.g. chloramines and hypochlorites, both have a wide spectrum of action over several bacteria such as *Enterococcus faecalis*, *Escherichia coli*, *Porphyromonas gingivalis* and *Fusobacterium nucleatum*, as well as fungi and viruses (4). Sodium hypochlorite presents antimicrobial activity with action on bacterial essential enzymatic sites promoting irreversible inactivation originated by hydroxyl ions and chloramination action. Dissolution of organic tissue can be verified by using the saponification reaction of sodium hypochlorite, which destroys fatty acids and lipids resulting in the formation of soap and glycerol. The mechanism was discussed by of action of sodium hypochlorite based on its antimicrobial and physico-chemical properties (5-7).

Sodium hypochlorite has advantages such as low cost, low toxicity, fast sanitary action and effectiveness over viruses and spore bacteria. As disadvantages, it is pointed out irritation of animal and manipulator's tissues, low stability for stocking and difficulties in handling due to the

requirement of active chlorine on the utilization. The presence of organic material can also interfere with its action.

The purpose of this study was to study the antimicrobial effect of sodium hypochlorite on the three pathogenic species of *Staphylococci* by two methods (agar diffusion test and direct exposure test).

MATERIAL AND METHOD

1. Samples

Samples of clinical specimens were isolated from Central Health Laboratories, and Teaching Laboratories of Baghdad Medical City. A total of 60 samples were collected randomly regardless of sex or age of patients. *Staphylococcus* species isolated and identified according to the procedure mentioned by (8-11). They were taken from patients with urinary tract infection (UTI), pyogenic wounds, conjunctivitis, otitis, throat swab, and burns. classified into three major groups: *Staphylococcus aureus*, *Staphylococcus epidermidis*, and *Staphylococcus saprophyticus*. The isolates were maintained on slants of nutrient agar and stored at 4°C. Subcultures were done every 3-4 weeks on blood agar to ensure its viability.

2. Preparation of the inoculum

- i) The organism subcultured on blood agar 18-24 hrs at 35-37 °C.
- ii) The genus *Staphylococcus* and culture purity was checked according to the colonies morphology, Gram Stain, catalase, oxidase, coagulase, DNase, RNase, and nitrate reduction test (8-9, 11).
- iii) A homogeneous bacterial cell suspension (3×10^8 cells/ml) was prepared with turbidity equal to 0.5 McFarland (12).

3. Solutions

1. Sodium hypochlorite solutions:

Prepared by diluting with distilled water a solution of 6 % sodium hypochlorite of commercial grade, adding solid sodium bicarbonate (~12.5 g to each 250 ml) to bring the final concentration to 5 % (s/V)⁽¹³⁾, and adjusting to the final strength of NaOCl to the following: 0.1, 0.25, 0.5, 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 and 5.0 % (13).

2. Mcfarland standard turbidity solution:

Mcfarland standard turbidity solution was prepared according to the following procedure (12):

- i) Barium chloride $\text{BaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (1.174 g) dissolved in distilled water to a final volume of 1 liter, to make up exactly 0.048 M solution.
- ii) 1 % Sulfuric acid solution was prepared.
- iii) Barium chloride solution (0.5 ml) mixed with 99.5 ml of sulfuric acid solution in glass tube and the mixture was kept well closed in dark place at room temperature.

4. The agar diffusion test:

For the agar diffusion test, 27 Petri plates with 20 ml of brain heart infusion agar were inoculated with 0.1 ml of the microbial suspensions, of the three species of Staphylococci: *S. aureus*, *S. epidermidis*, and *S. saprophyticus*, using sterile loop that were spread on the medium, obtaining growth in junction. Five filter paper disks (9 mm in diameter) were immersed in the experimental solutions for 1 min and then placed over the brain heart infusion agar medium surface in each plate. The plates were maintained for 1 h. at room temperature, and then incubated at 37 °C for 48 h. The diameter of microbial inhibition zone was measured in mm around the paper disks containing the substances. Controls were done, maintaining the plates inoculated, for the same time periods and under identical incubation conditions.

5. The direct exposure test:

For the direct exposure test, 5 mm diameter sterile absorbent paper (Oxoid) were immersed in the experimental suspensions of turbidity equal to 0.5 McFarland (1.5×10^8 cells/ml) of the three species of Staphylococci: *S. aureus*, *S. epidermidis*, and *S. saprophyticus*, for 5 min. and were then placed on Petri plates and covered with different NaOCl solutions, or with sterile distilled water. At intervals of 5, 10, 20, 30 and 40 min, absorbent paper points were removed from contact with the substances, individually transported, and immersed in 7 ml of Nutrient Broth (Oxoid), and subsequently incubated at 37°C for 48 h. Microbial growth was analyzed by turbidity of the culture medium was measured, or compared with the measurement of a turbidimeter (HATCH, U. S. A).

RESULTS AND DISCUSSION

The results of the agar diffusion test are presented in table-1, the following conclusion can be obtained:

1. At a concentration less than 0.5 % NaOCl, there was heavy growth of the three species of Staphylococci: *S. aureus*, *S. epidermidis*, and *S. saprophyticus*.
2. At a concentration more than 2.0 % NaOCl, there was very poor growth of the three species of Staphylococci.
3. The concentration between 0.5-2.0 % gives poor growth.
4. Generally *S. aureus* showed a slightly more resistance to the antiseptic effect of NaOCl than *S. epidermidis*, and *S. saprophyticus*.
5. The inhibition effect was at 5 % NaOCl or higher.

The results of the direct exposure test are presented in table-2, almost similar conclusions were observed as the following:

1. At a concentration at 0.1 % NaOCl, there was heavy growth of the three species of Staphylococci: *S. aureus*, *S. epidermidis*, and *S. saprophyticus* indicating weak antiseptic effect of this solution.
2. Longer exposure time (>20 minutes) was required to achieve good antiseptic effect for the concentration below 0.5 %.
3. At a concentration more than 1.0 % NaOCl, there was no turbidity observed indicating very poor growth, or no growth at all, of the three species of Staphylococci.
4. The concentration between 0.25-0.5 % gives poor growth.
5. Generally *S. aureus* showed a slightly more resistance to the antiseptic effect of NaOCl than that of *S. epidermidis*, and *S. saprophyticus* at a concentration lower than 0.5 %.

The best performance of antimicrobial effectiveness of NaOCl was observed in the direct exposure test, ~1.0 % compared with the concentration of 2.0 % NaOCl for the agar diffusion test. All *in vitro* experimental methods have advantages and disadvantages. In the agar diffusion test, the diameter of the microbial inhibition zone depends upon the solubility and diffusibility of the test substance and, therefore, may not express its full effective potential. The direct exposure test is correlated to substance effectiveness and its direct contact with the microorganism; it seems to be independent of the other variables and appears to be a practical laboratory test. Generally a concentration that is too low increases the risk of contamination and the risk of acquisition of resistance to the

disinfectant, and a concentration that is too high increases the cost and the environmental burden.

NaOCl has an excellent capability of tissue dissolution according to Spanó et al. (14), who studied the solvent effect of four concentrations of NaOCl solutions (0.1%, 1.0%, 2.5% and 5.0%) in vitro on bovine pulp tissue, the level of residual chlorine pH and surface tension before and after tissue dissolution. He concluded that all concentrations of NaOCl reduced the pH and the surface tension, and the higher concentrations of the solutions had the least consumption of chlorine during tissue dissolution. The residual chlorine was directly proportional to the concentration in the process of pulp tissue dissolution and there was residual chlorine at all concentrations used in this study. Estrela et al. (7) discussed the mechanism of action of sodium hypochlorite based on its antimicrobial and physico-chemical properties. The antimicrobial effect of sodium hypochlorite was based on its high pH (hydroxyl ions action), seems similar to the mechanism of the action of calcium hydroxide.

The high pH of sodium hypochlorite interferes in cytoplasmic membrane integrity with irreversible enzymatic inhibition, biosynthetic alterations in cell metabolism and phospholipid destruction observed in lipidic peroxidation. The amino acid chloramination reaction forming chloramines interferes in cell metabolism. Oxidation promotes irreversible enzymatic inhibition of bacteria replacing hydrogen with chlorine. Enzyme inactivation can be observed in the reaction of chlorine with amino groups (NH_2) and an irreversible oxidation of sulphhydryl groups (SH) of bacteria enzymes (cystein) (5).

Thus, sodium hypochlorite presents antimicrobial activity with action on bacterial essential enzymatic sites promoting irreversible inactivation originated by hydroxyl ions and chloramination action. Dissolution of organic tissue can be verified in the saponification reaction when sodium hypochlorite destroys fatty acids and triglycerides resulting in the formation of soap and glycerol (15).

CONCLUSIONS

From the results of both test, the agar diffusion test and the direct exposure test, one can conclude that 1-2 % NaOCl have decisive antimicrobial effects against the bio-indicators tested (*Staphylococci*: *S. aureus*, *S. epidermidis*, and *S. saprophyticus*). The magnitude of this effect was influenced by experimental method, characteristics of the strain and the exposure time. The exposure time, of the three species of *Staphylococci*, for such dilution rang is less than 10 minutes, which is

reliable for hand washing, hand rubbing, and surface tests simulating practical conditions, and the use in hospitals surgery hall.

Table (1)

The antimicrobial effect of different concentration of sodium hypochlorite solutions expressed as means of diameter of the inhibition zones by agar diffusion method

NaOCl %	Inhibition zone (mm)		
	<i>S. aureus</i>	<i>S. epidermidis</i>	<i>S. saprophyticus</i>
Distilled water	0	0	0
0.1 %	0	0	0
0.25 %	2	1	1
0.5 %	4	4	3
1.0 %	8	7	8
2.0 %	14	13	13
3.0 %	20	18	N.G*
4.0 %	22	N.G	N.G
5.0 %	N.G*	N.G	N.G

*N.G : No growth.

Table (2)

The antimicrobial effect of different concentration of sodium hypochlorite solutions by direct exposure method.

NaOCl %	Exposure time (minute)															
	<i>S. aureus</i>					<i>S. epidermidis</i>					<i>S. saprophyticus</i>					
	5	10	20	30	40	5	10	20	30	40	5	10	20	30	40	
0 % (Distilled water)	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0.1 %	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
0.25 %	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	+	+	-	-	-	-
0.5 %	+	+	-	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-
1.0 %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
2.0 %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
3.0 %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
4.0 %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
5.0 %	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

+ : Presence of bacterial growth.

- : Absence of bacterial growth.

REFERENCES

1. Holt, J.C., Krieg, N.R., Sneath, P.H.A., Staley, J.T. and Williams, S.T., "Bergey's Manual of Determinative Bacteriology", 9th Ed., Williams and Wilkins Co., Baltimore, London, pp. 79 (1994).
2. Weiss, A.A., Murphy, S.D. and Silver, S., "Mercury and organomercurial resistance determined by plasmids in *Staphylococcus aureus*.", J. Bacteriol., 132, 197-208 (1977).
3. Heden, C.G. and Illeni, T., "New approaches to the identification of microorganisms.", pp.168, 1st Ed., John Wiley and Sons, New York (1975).
4. Cremieux, A. and Fleurette, J., "Methods of testing disinfectants.", In: Block, S.S., "Disinfection, Sterilization and Preservation.", pp. 209, 4th Ed., Lea & Febiger, Philadelphia (1991).
5. Estrela, C., Sydney, G.B., Bammann, L.L. and Felipe, Jr.O., "Mechanism of action of calcium and hydroxyl ions of calcium hydroxide on tissue and bacteria.", Braz. Dent. J., 6, 85-90 (1995).
6. Estrela, C., Estrela, C.R.A., Bammann, L.L. and Pécora, J.D., "Two methods to evaluate the antimicrobial action of calcium hydroxide paste.", J. Endodon, 27, 5-7 (2001).
7. Estrela, C., Estrela, C.R.A., Barbin, E.L., Spanó, J.C., Marchesan, M.A. and Pécora J.D., "Mechanism of action of sodium hypochlorite.", Braz. Dent. J., 2, 113-117 (2002).
8. Cruickshank, R., Duguid, J.P., Marmion, B.P. and Swain, R.H.A., "Medical Microbiology.", Vol. 2, pp. 252, 12th Ed., Churchill Livingstone (Pub.), London (1975).
9. Finegold, S.M. and Baron, E.J., "Baily and Scotts Diagnostic Microbiology", pp. 287, 7th Ed., C.V. Mosby Company, Saint-Louis (1986).
10. Sneath, P.H.A., Mair, N.S., Sharp, S.H. and Holt, J.G., "Bergey's Manual of systemic Bacteriology", 9th Ed., Vol. 2, Williams and Wilkins Co., Baltimore, pp. 1557-1562 (1986).
11. Koneman, E.W., Allen, S.D., Janada, W.M., Schreckenberger, P.C., and Winn, Jr., W.C., "Color plate and textbook of diagnostic microbiology.", 4th Ed., pp. 405-429, J. B. Lippincott company, Washington (1992).
12. British Pharmacopoeia on CD-ROM, published by British Pharmacopoeia Commission (2000).
13. Biomerieux. "Determination of bacterial sensitivity susceptibility of antimicrobial agent." (1986).

14. Spanó, J.C.E., Barbin, E.L., Santos, T.C., Guimarães, L.F. and Pécora, J.D., "Solvent action of sodium hypochlorite on bovine pulp and physico-chemical properties of resulting liquid.", Braz. Dent. J., 12, 154-157 (2001).
15. Luppens, S.B.I., Martine W.R., Rob W.L. van der Heijden, Frank M.R. and Tjakko A., "Development of a Standard Test To Assess the Resistance of *Staphylococcus aureus* Biofilm Cells to Disinfectants.", Appl. & Env. Microbiol. J., 68(9), 4194-4200 (2002).

Study of Extended-Spectrum β -Lactamases Producing Enterobacteriaceae in feces

Mohammed F. AL-Marjanii

Department of Biology, College of Science, AL-Mustansiriya University, Baghdad, Iraq

ABSTRACT

This study was aimed to detection of Extended-Spectrum β -Lactamases (ESBLs) producing Enterobacteriaceae from feces. Twenty-eight isolates (14%) of *E.coli* had the ability to produce ESBLs, while 22 isolates (11%) of *Klebsiella spp*, 16 isolates (8%) *Enterobacter spp* and 12 isolates (6%) of *proteus mirabilis* were able to produce ESBLs.

Sixteen isolates were selected to study the transfer of the genetic determinants for ESBLs, only one from 4 isolates of *Pmirabilis* and one from 4 isolates of *K.pneumoniae* were able to transfer the gene which is responsible for ESBLs production, such finding leads to state that the genetic determinants for these enzymes may be carried (in these two isolates) on conjugative plasmids.

The results presented here might suggest the increase of ESBLs production in local isolates.

الخلاصة

تم الكشف عن قابلية البكتيريا المعزولة من الخروج (Feces) على إنتاج أنزيمات البيتا-لاكتاميز واسعة الطيف (ESBLs). أوضحت النتائج أن ٢٨ عزلة (١٤%) تعود لبكتيريا *E.coli* كانت منتجة لأنزيمات الـ ESBLs بينما كانت ٢٢ عزلة (١١%) تعود لبكتيريا *Klebsiella spp* و ١٦ عزلة (٨%) لبكتيريا *Enterobacter spp* و ١٢ عزلة (٦%) لبكتيريا *Proteus mirabilis*.

اختيرت ١٦ عزلة (٤ لكل جنس بكتيري) منتجة للـ ESBLs لإجراء تجارب الاقتران البكتيري لدراسة انتقال المحددات الوراثية المسؤولة عن إنتاج أنزيمات ESBLs بين عزلات الخروج إلى السلالة المستلمة ٢٩٤ *E.coli*. أوضحت النتائج انتقال صفة الإنتاج بين عزلتين

بكتيرية وبنسبة ١٢,٥ % مما يشير إلى أن المحددات الوراثية المسؤولة عن إنتاج الـ ESBLs بين هاتين العزلتين محمولة على بلازميدات اقترانية.

INTRODUCTION

The intestinal microbiota, a barrier to the establishment of pathogenic bacteria, is an important reservoir of opportunistic pathogens. It plays a key role in the process of resistance-genes dissemination, commonly carried by specialized genetic elements, like plasmid, phages and conjugative transposons (1).

Three biological processes contribute to the accumulation of bacterial drug resistance: New selection gene epidemics and strain epidemics. New resistance emerges by (i) Advantaging of the entries species, (ii) Mutation and (iii) Escape of resistance genes to mobile DNA (2). Extended-spectrum β -Lactamases (ESBLs) derived mainly from TEM and β -Lactamases.

These enzymes confer resistance to all oxyiminocephalosporins and monobactams except cephamycins and carbapenems (3).

ESBLs are often encoded by large plasmids that carry resistance determinants to multiple antibiotics and spread among the members of the enterobacteriaceae (4). In addition to plasmid mediated β -Lactamase resistance, most members of Enterobacteriaceae possess chromosomal Amp C β -Lactamase (5).

Several studies have demonstrated a high prevalence of bacterial resistance to commonly used antimicrobial agents in tropical countries. Prevalent genera belonging to have enterobacteriaceae with multiple resistance are *Klebsiella*, *Enterobacter*, *E.coli* and *Serratia*. The outbreak of resistant strains has become critical, especially in hospital, and special departments where they can be a source of nosocomial infections (6). The objective of this study was to detect ESBLs production among enterobacteriaceae isolates.

MATERIALS AND METHODS

- Bacterial isolates: a total of 200 isolates of Gram-negative bacilli were collected from individuals in four hospitals in Baghdad area. Fifty isolates from each of the following:

E.coli, *Proteus mirabilis*, *Enterobacter spp*, *Klebsiella spp*.

Clinical isolates were identified at the hospital by classical microbiological method and API-20E system according to (7).

- Determination of ESBLs: it was done according to Jarlier et. al. (8), using a Clavulanate double-disk diffusion.
- Bactrial conjugation: it was conducted according to (9), using a standard of *E.coli* MM294 as a recipient strain.

RESULTS AND DISCUSSION

In this study, 28 isolates (14%), 22 isolates (11%), 16 isolates (8%) and 12 isolates (6%) of *E.coli*, *Klebsiella spp*, *Enterobacter spp* and *Pr.mirabilis* respectively, were able to produce ESBLs, table (1).

Table (1)
ESBLs produced by some Enterobacteriaceae bacteria

Bacterial isolate	ESBLs production	
	No.	%
<i>E coli</i>	28	14
<i>Klebsiella</i>	22	11
<i>Enterobacter</i>	16	8
<i>Pr mirabilis</i>	12	6

Similar results were obtained by Mhand et.al. (3), who reported that the most frequently isolated ESBL-producing strains were belonged to the genera *Klebsiella*, *Escherichia*, *Enterobacter* and *Proteus*.

Poiri et.al. (9) isolated the *K.pneumonia* in 1998 in France from a rectal swab of a 1-month-old girl who was previously hospitalized in cayenne hospital. This strain harbored a 140-kb non-transferable plasmid, that was conferred as an ESBLs.

Yuan et.al. (10), isolated *K.pneumoni* with highly resistant to third and fourth-generation cephalosporins in 1991 from urine. Analysis of a crude extract showed the presence of three beta-lactamases that were transferred by conjugation into *E.coli* K-12 and were responsible for the resistance to third- generation cephalosporins and monobactam.

Results of mating experiments revealed that only of the four isolates of *pr.mirabilis* and one of the four isolated of *K.Pneumonia* were able to transfer the genetic determinants of ESBLs, to the standard strain, which indicate that ESBLs production in these isolates are under plasmid control.

The frequencies of conjugation, ranged from 10^{-5} to 10^{-4} , table (2). Yuan et.al. (10), Paterson et.al. (11) and AL-Jeborii (12) reported a wide spectrum of resistance to β -Lactams, including the new generation cephalosporins among Enterobacteriaceae isolates and are usually encoded by self-transmissible multi-resistant plasmids that are highly mobile.

Results of the present reflect survey the increase of ESBLs producing bacterial infection in Baghdad, and there is a trend of infection of its by surveillance of the feces.

Table (2)
Frequency of conjugation of selected isolates

Isolate No.	Freq. of conjug.	Isolate No.	Freq. of conjug.
<i>E coli</i>		<i>Enterobacter</i>	
1	$2*10^{-5}$	1	$3*10^{-5}$
2	$1.2*10^{-5}$	2	$1.2*10^{-5}$
3	$4.5*10^{-4}$	3	$3*10^{-4}$
4	$3*10^{-4}$	4	$2*10^{-4}$
<i>Pr.mirabilis</i>		<i>Klesiella.spp.</i>	
1	$4*10^{-4}$	1	$3.5*10^{-5}$
2	$3*10^{-4}$	2	$2*10^{-5}$
3	$2.2*10^{-4}$	3	$1*10^{-5}$
4	$1*10^{-4}$	4	$4*10^{-5}$

REFERENCES

1. Barros, J.C., Pinheiro, S. and Bozza, M., "Evidences of gentamicin resistance amplification in *K.pneumonia* isolated from feces", *Mem. Inst.* 94:795-802 (1999).
2. Livermore, DM., "Epidemiology of antibiotic resistance", *Intensive-Care-Med.*, 26:S14-21 (2000).
3. Mhand, R.A. and Soukri, A., "Typing of ESBLs producing *Salmonella typhimurium* isolated in a pediatric unit", 9:341-4 (1999).
4. Tzouvelekis, L.S. and Bonomo, R.A., "SHV-type β -Lactamases", *Does.*, 5:847-64 (1999).
5. Huber, T.W. and Thomas, J.S., "Detection of resistance due to inducible β -Lactamase", *J. Clin. Microb.*, 32 481-6 (1994).
6. Neuwirth, C., Sieber, E. and Hall, S., "Out break of TEM-24 producing *Enterobacter* in an intensive car unit", *J. Clin. Microb.*, 34:76-9 (1996).
7. Baron, E.J. and Finegold, S.M., "Diagnostic Microbiology, 9th Ed., Mosby Company, U.S.A. (1994).
8. Jarlier, V., Bicoas, M. and Philippon, A. "ESBLs coferring transferable to new β -Lactam agent in *Enterobacteriaceae*", *Rev. Infect. Dis.*, 10:867-78 (1988).
9. Poirel, L. and Le-Thomas, I., "Biochemical sequence analyses of GES-1, a novel crass AESBLs", *Antim. Agent Chem.*, 44:622-32(2000).
10. Yuan, M., Hall, L.M. and Thomas, J.S., "SHV-13, Anovelesbls in *klebsiella* isolates from patients", *Antim. Agent Chem.*, 44:1081-4 (2000).
11. Paterson D.L. and Mulazimoglu, L., "Epidemiology of ciprofloxacin resistance and its relationship to ESBLs production", *Clin. Infect. Dis.*, 30:473-8 (2000).
12. AL-Jeborii, S.S.A., "Genetic & Molecular Study a bout β -Lactamase enzymes Produced by a clinical isolates of some grame-ve Bacteria", Ph. D. Thesis, College of Science, AL-Mustansiriya University (1997).

Synthesis and Characterization of Mn(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pd(II) and Pt(IV) Complexes With 2-(1,3-benzothiazol-2-yl thio) aceto hydrazide (BTAH)

Hana Hassan Hussein

Department of Chemistry, College of Science, AL-Mustansiriya University,
Baghdad, Iraq

ABSTRACT

The ligand 2-(1,3-benzothiazol-2-yl thio) aceto hydrazide (BTAH) was synthesized by the reaction of 2-mercapto benzothioazole (2-MBTH) with potassium hydroxide in an ethanolic solution. The product was reacted with (ethyl chloro acetate) in the same solution and the product reacted with hydrazine. The complexes of this ligand have been synthesized from the reaction of the ligand with the metal ions [Mn(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pd(II) and Pt(IV)]. Elemental analysis, infrared (IR) spectroscopy, UV-Visible spectroscopy, atomic absorption, magnetic susceptibility, molar ratio and molar conductance measurements have been determined. It was concluded from the elemental analysis that all the complexes have (1:1) (ligand:metal) molar ratios. Evidence from IR spectra shows that in all the complexes the ligand is coordinated via the thiazole nitrogen, oxygen and exocyclic sulfur atom.

الخلاصة

الليكاند 2-(1,3-benzothiazol-2-yl thio) aceto hydrazide (BTAH) تم تحضيره من مفاعلة 2-مركبتو بنزوثيريازول (2-MBTH) مع هيدروكسيد الصوديوم (KOH) في وسط كحولي ومن ثم مفاعلة الناتج مع اثيل كلورو اسييتيت في نفس الوسط السابق، بعدها تم مفاعلة الناتج مع الهيدرازين. أما المعقدات فتم تحضيرها من مفاعلة الليكاند (BTAH) مع الأيونات الفلزية المستخدمة وهي: -

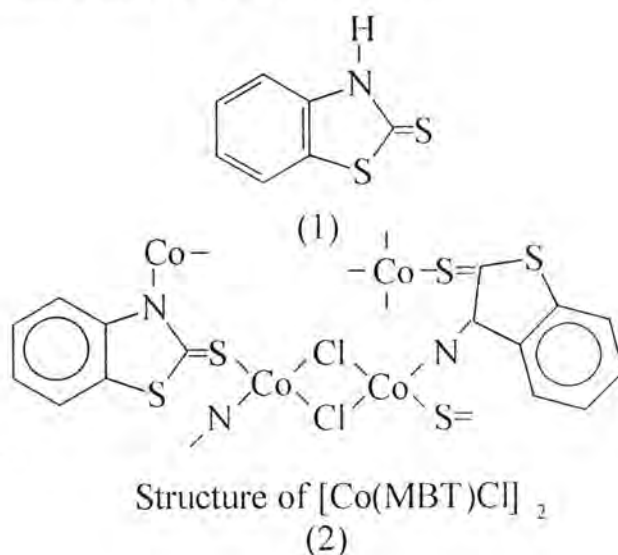
Mn(II), Ni(II), Cu(II), Cd(II), Zn(II), Pd(II) and Pt(IV)

وقد اعتمدت في التحقق من الصيغ التركيبية لليكاند ومعقداته تقنيات مطيافية الأشعة تحت الحمراء، مطيافية الأشعة فوق البنفسجية، تحليل العناصر باستخدام تقنية الامتصاص الذري، الغزوم المغناطيسية والتوصيلية المولارية الكهربائية. وقد تم استخدام طريقة التغيرات المستمرة لتحديد نسبة الفلز إلى الليكاند حيث تبين بأن لجميع معقدات الليكاند نسب مولية هي (1:1) (ليكاند:فلز)، ومن دراسة مطيافية الأشعة تحت الحمراء لهذه المعقدات وجد أن هذا الليكاند يسلك سلوك ليكاند مخلي ثلاثي السن إذ يرتبط مع الأيونات الفلزية عن طريق ذرات النتروجين والأوكسجين والكبريت خارج الحلقة في معقداتها.

INTRODUCTION

There are extensive data on the interaction of 2-mercapto benzothiazole (RH) with various metals (1,2). The complexation is achieved either by the replacement of a proton from (N=C-SH) or (HN-C=S) by the metal or direct coordination with the ligand or less likely by formation of a chelate structure involving both sulfur and nitrogen.

The use of 2-mercapto benzothiazole (2-MBT) "1" as an analytical reagent and of its complexes in industry and medicine has been known for a long time. The structure of its complexes with a few metal ions have also been investigated using various physical techniques. In our laboratory, we have been recently interested in the complexing properties of the HNCS group, we felt it worth while to attempt investigating the structural aspects of the complexes of (1) with metal ions like [Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Pd(II) and also with Ag(I) and Tl(I)] (3).



EXPERIMENTAL

Apparatus

The IR spectra of the complexes were recorded from 3 to 16 μ with a Perkin Elmer Infrared Spectrophotometer Type 580B using the CsI disc technique. Magnetic susceptibility measurements (Faraday's Methode) at room temperature were performed using standard instrumentation Cohn 2000 (0.001 mg) electrobalance. Electronic spectra were recorded on Shimadzu UV-Visible recording spectrophotometer UV-260 (200-800 nm). The elemental analyses (C.H.N.) were recorded on (Carlo-Erba micro analyzer type 1106).

Chemicals

All chemicals used to prepare the ligand and their complexes were from BDH and Fluka.

Synthesis

1. Preparation of ligand

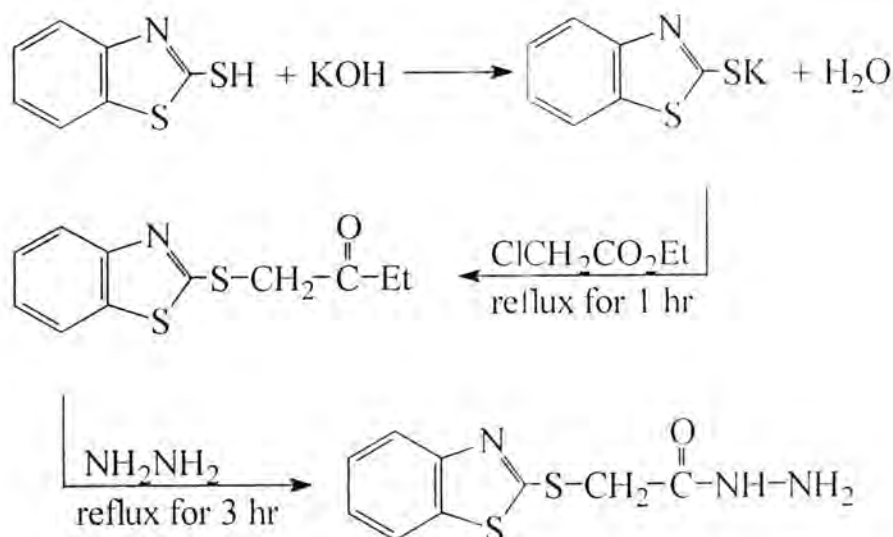
a. Potassium salt

To a mixture of (1.67 gm, 10 mmole) of 2-mercapto benzothiazole and (0.56 gm, 10 mmole) of KOH, (30 ml) of super dry ethanol was added with stirring at warm temperature for (1/2 hr). while suspension solution obtained a solution of ethyl chloro acetate (1.125 gm, 10 mmole) dissolved in dry ethanol added slowly at room temperature. The resulting mixture was refluxed for (1 hr) and evaporated under vacuum to about half of the original volume, and cooled. A pale yellow precipitate was obtained. The product was left overnight and then filtered, washed with cold distilled water to obtain white precipitate. Recrystallization from absolute ethanol gave a white crystals (1 gm, m.p. 40 °C).

b.

To (2.67 gm, 10.4 mmole) of hydrazine hydrate in a round flask fitted with a short reflux condenser was added (2.53 gm, 10 mmole) of 2-MBT ethyl ester drop-wise (portion wise). The mixture was heated gently under reflux for 15 minutes. Then just enough absolute ethanol was added through the condenser to produce a clear solution and reflux was continued for a further (2-3 hrs). The ethyl alcohol was distilled off and the resulting mixture was cooled and crystals were filtered off and recrystallized from

ethanol, aqueous ethanol or from water. The synthetic route is shown in scheme 1 (4).



Scheme 1

2. Preparation of metal complexes

a. Complexes with Ni(II), Cd(II) and Cu(II) ons

The complexes were prepared by direct interaction between the metal chloride (1 mmole) and BTAH (1 mmole) using ethanol as solvent. The resulting mixture stirred at (40 °C) for (1 hr). Then filtered and recrystallized from a mixture of (DMSO:ethanol) (30:70).

b. Complexes with Mn(II) and Zn(II)

A solution of (1 mmole) of the ligand (BTAH) dissolved in (10 ml) of absolute ethanol and (1 mmole) of transition metal salts dissolved in (10 ml) of absolute ethanol were mixed. The resulting mixture was refluxed for (5 hrs), cooled, filtered and recrystallized from hot absolute ethanol.

c. Pd(II) Complexes

The complex was prepared by mixing a solution of (1 mmole) of ligand and a solution of PdCl₂ and NaCl (1 mmole + 2 mmole) to obtain a pale brown precipitate, recrystallization from hot absolute ethanol afforded a fine brown powder filtered and dried.

d. Pt(IV) Complexes: -

A solution of (1 mmole) of the ligand (BTAH) dissolved in (10 ml) of absolute ethanol and (1 mmole) of K_2PtCl_6 dissolved in mixture of (ethanol:water) (50:50). Then the mixture was refluxed for (1 hr), cooled, filtered and recrystallized from a mixture of (DMSO:ethanol) (30:70).

RESULTS AND DISCUSSION

The analytical data as is shown in table (1) indicated that the M:L stoichiometry was 1:1 in all the complexes. The IR spectrum of the BTAH exhibited bands at 3319 cm^{-1} , 3202 cm^{-1} , 1652 cm^{-1} , 757 cm^{-1} and 1281 cm^{-1} assigned to the stretching vibration of NH_2 , NH , $C=O$, $C-S-CH$ and $C-N-C$ stretching vibration respectively (5). In the IR spectra of all the complexes these bands appeared at lower wave numbers about ($5-25\text{ cm}^{-1}$), ($5-20\text{ cm}^{-1}$) and ($8-25\text{ cm}^{-1}$) for the NH_2 , $C=O$ and $C-S-C$ group stretching vibration respectively (6,7).

New bands were observed for the coordination ($M \leftarrow NH_2$), ($M \leftarrow O=C$), ($M-S$) and ($M-Cl$) bonds appeared in the regions ($470-420\text{ cm}^{-1}$), ($560-500\text{ cm}^{-1}$), ($400-350\text{ cm}^{-1}$) and ($310-250\text{ cm}^{-1}$) respectively (7,8).

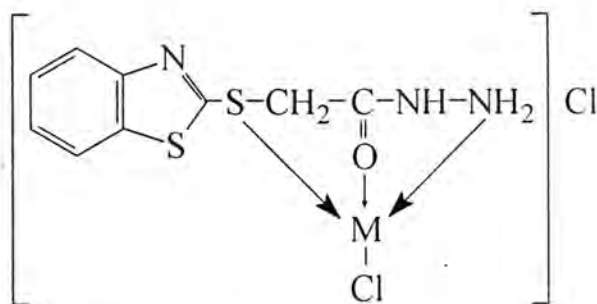
As shown in figure (1), the magnetic moment values of the Mn(II) complex is (5.95 B.M.) and the electronic spectrum of Mn(II) complex showed band at (16393 cm^{-1}), (22727 cm^{-1}) and (28571 cm^{-1}) assignable to ${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_{1(G)}$, ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1$, ${}^4A_{1(G)}$, and ${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_{(D)}$, respectively supported the tetrahedral geometry (see figure 1).

The magnetic moment values of the Ni(II) and Pd(II) are diamagnetic, indicating a square planer geometry (9). The electronic spectra of the Ni(II) and Pd(II) complexes showed band in the region (420-450 nm), which are observed in the diffuse reflectance spectrum of the complexes for the transition ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$, and ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$ respectively supported the square planer geometry (see figure 1) (10,11).

The Pt(IV) complexes exhibit three bands at around 21276, 25157 and 26316 cm^{-1} due to ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$, ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$, and ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$, transitions respectively in an octahedral geometry (12).

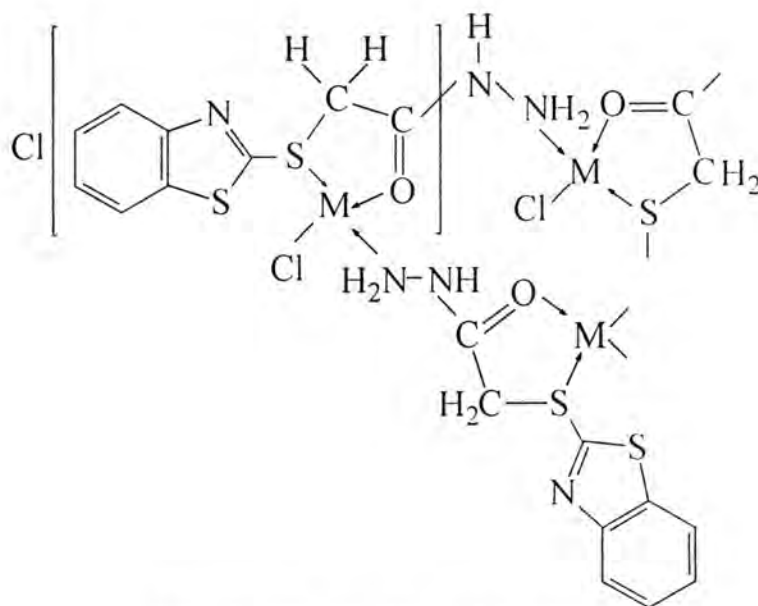
The magnetic moment value ($\mu_{\text{eff}} = 1.89\text{ B.M.}$) for Cu(II) complex corresponds to one unpaired electron. The electronic spectrum of the complex $[CuLCl]Cl$ shows one band at (470 nm) attributable to ${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$ transition in the square planer geometry (13,14).

Zn(II) and Cd(II) complexes were all diamagnetic. The electronic spectral measurements of the complexes were not useful (8,15), (see figure 1).



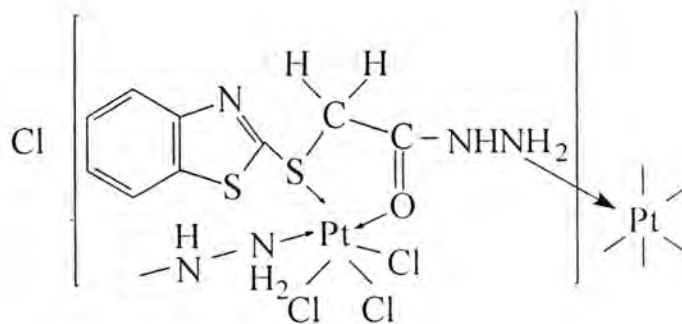
M = Mn(II), Zn(II), Cd(II)

Figure 1



M = Ni(II), Cu(II) and Pd(II)

Figure 2



M = Pt(IV)

Figure 3

Table (I): Analytical and physical data of BTAH and its metal complexes

Compound	Color	M.p. °C	Found (Calculated)%				μ_{eff} (B.M.)	DMF* Λ_M	Geometry	Yield%
			C	H	N	M				
BTAH	White	164-170	44.88	3.64	17.39		-	-	-	80
[Mn(BATH)Cl]Cl	Pale brown	185	-	-	-	16.1 (15.72)	5.95	84	Th.	65
[Ni(BATH)Cl]Cl	Green	240	-	-	-	17.5 (16.46)	Diamag.	87	S.P.	73
[Pd(BATH)Cl]Cl	Pale brown	250	-	-	-	26.57 (26.99)	Diamag.	95	S.P.	75
[Pt(BATH)Cl ₃]Cl	Pale orange	215	-	-	-	40.12 (39.89)	Diamag.	125	O.h.	70
[Cu(BATH)Cl]Cl	Dark green	130	-	-	-	18.31 (17.77)	1.89	67	S.P.	85
[Zn(BATH)Cl]Cl	Pale green	120	-	-	-	18.9 (18.90)	Diamag.	60	Th.	86
[Cd(BATH)Cl]Cl	White	205	-	-	-	27.89 (27.89)	Diamag.	65	Th.	80

* = $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$

Th. = tetrahedral

S.P. = square planer

Table (2): IR Analytical data (cm^{-1}) of (BATH) and its metal complexes

Compound	NH ₂ NH	C=O	C=N	C-S-CH	C-N-C	M-O	M-S	M-N	M-Cl
C ₉ H ₉ N ₃ S ₂ O	3319	1652	1597	757	1281	-	-	-	-
[Mn(BATH)Cl]Cl	3311	1625	1563	750	1275	560	400	470	310
[Ni(BATH)Cl]Cl	3300	1645	1563	744	1277	523	380	466	261
[Pd(BATH)Cl]Cl	3315	1637	1593	733	1265	549	385	455	300
[Pt(BATH)Cl ₃]Cl	3312	1638	1560	745	1276	506	396	468	295
[Cu(BATH)Cl]Cl	3290	1647	1590	753	1255	504	360	420	225
[Zn(BATH)Cl]Cl	3295	1627	1594	747	1257	555	765	425	286
[Cd(BATH)Cl]Cl	3313	1630	1562	737	1260	527	379	450	335

Table (3): Electronic transition of (BATH) and its metal complexes at 298 K

Compound	Wave number (cm ⁻¹)	Transition
C ₉ H ₉ N ₃ S ₂ O (BATH)	22620	$n \rightarrow \pi^*$ $\pi \rightarrow \pi^*$
	26540	
	32100	
	32500	
[Mn(BATH)Cl]Cl	16393	${}^6A_1 \rightarrow {}^4T_{1(G)}$
	22727	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_1, {}^4A_{1(G)}$
	28571	${}^6A_1 \rightarrow {}^4E_{(D)}$
[Ni(BATH)Cl]Cl	23000	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$
	26000	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$
[Pd(BATH)Cl]Cl	19607	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1A_{2g}$
	22472	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1B_{1g}$
	24242	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_g$
[Pt(BATH)Cl ₃]Cl	21276	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{2g}$
	25157	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^3T_{1g}$
	26316	${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1T_{1g}$
[Cu(BATH)Cl]Cl	21053	${}^2B_{1g} \rightarrow {}^2E_g$
[Zn(BATH)Cl]Cl	31800	Charge transfer
	30674	
[Cd(BATH)Cl]Cl	30487	Charge transfer
	31700	

REFERENCES

1. Pergamon Press, "Studies on the complexes of rare earth with 2-mercaptobenzothiazole", J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1552-1553 (1973).
2. Carlopret and Giusppetosi, "Spectroscopic studies of benzoxazole-2-thion complexes, derivatives of cobalt (II) and nickel (II) halides", Can. J. Chem., 54, 85-86 (1976).
3. Khullar, P. and Agarwala, V., "Complexes of 2-mercapto benzothiazole with Cu(II), Ni(II), Co(II), Cd(II), Zn(II), Pd(II), Ag(II) and Tl(I)", Can. J. Chem., 53 (1975).
4. Hana, H.H. AL-Bajelan, M. Sc. Thesis, "Synthesis and study of new metal complexes derived from 2-mercaptobenzothiazole with copper, palladium, silver, cadmium, rhenium and platinum", AL-Mustansiria University (2001).
5. Zhang, L.X. and Chen, X.X., "Synthesis and biological activity of 3-(2-furanyl)-6-aryl-1,2,4-triazole{3,4-b[1,23,4-thiadiazoles]}", Molecules, 7, 681-689 (2002).
6. Effendy, F.M., Claudio, P. and Allan, H.W., "Synthesis and spectroscopic characterization of silver (I) complexes with bis-(1,2,4-triazol-1-yl) alkane ligand (CH₂), X-ray structures of tow and three dimers and coordination polymers", Inorg. Chem., 42, 112-117 (2003).
7. Aranzazu, M.B. and Teresa, M.S., "Macrocyclization of cyclic thiosemicarbazones with mercury salts", Tetrahedron, 58, 1525-1531 (2002).
8. Patricia, G. and Filo, R.T., "Evidence of desulfarization in the oxidative cyclization of thiosemicarbazones conversion to 1,2,4-oxadiazole derivatives", Inorg. Chem., 41, 6, 1345-1347 (2002).
9. Lever, B.P., "Inorganic Electronic Spectroscopy", 2nd Ed., Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 507-537 (1984).
10. Venkates, P. and Tyaga, V.J., "Synthesis of oxo vanadium (IV), manganese (II), Iron (II), cobalt (II), nickel (II) and copper (II) complexes with a new tetradentate Schiff base having O:N:N:O donor system", J. Indian of Chem., 25A, 482-484 (1986).
11. Balwan, S. and Harhiar, M., "Study of some complex compounds of some transition metals with isonicotinic acid hydrazide" J. Indian Chem. Soc.; LVII, 649-692 (1986).
12. Syamal and Gupta, B.K., "New platinum (IV) complexes derived from ethanal amine ethane thiol amine and carboxylic acids", Transition Met. Chem., 8, 36-40 (1983).

13. Babar, V.J., Khashnisand, D.V. and Shinde, V.M., "Complexes of copper (II) with the disulfides of thiosalicylic acid", J. Indian Chem. Soc., LVIII, 970-974 (1989).
14. Singh and Misra, H., "Cobalt (II), nickel (II), zinc (II), cadmium (II) and dioxouranium (II) complexes of thiophene-2-aldehyde-4-phenyl thiosemicarbazone", J. Indian Chem. Soc.; LXIII, 1096 (1986).
15. Jiang, X., Qiang, M. and Wen-Xia, T., "Deprotonation of zinc (II)-water and zinc (II)-alcohol and nucleophilicity of the resultant zinc (II)-hydroxide and zinc (II)-alkoxide in double-functionalized complex, theoretical studies on models for hydrolytic zinc enzymes", Inorg. Chem.; 42, 1, 70-77 (2003).

Analysis Comparison Using Satellite Channel Images

Firas Sabih M. AL-Wahieb and Dr. Ali Abid D. AL-Zuky
Department of Physics, College of Science, AL-Mustansiriya
University, Baghdad, Iraq

ABSTRACT

In this study we discuss the TV-image quality of Al-Jazeera channel (extracted from different satellites: Arabsat, Hotbird, Nilesat). The analysis of our work based on using sobel edge detector and determine the amount of edge in the RGB-bands of the image extracted from the three satellites. Besides, histogram was used to determine the distribution of RGB bands of the color TV-images. The results explain that the images of Arabsat channel better than Hotbird and Nilesat.

الخلاصة

في هذه الدراسة يتم مناقشة نوعية الصور التلفزيونية الخاصة بقناة الجزيرة المسجلة من أقمار اصطناعية مختلفة (عربسات، هوتبيرد، نيلسات). التحليلات العملية المقترحة تعتمد على استخدام كاشف الحافات (Sobel) واستخراج كمية الحافة في حزم (RGB) في الصور المستخرجة من الأقمار الاصطناعية الثلاثة. إضافة لذلك، استخدام المخطط التكراري للحصول على توزيع حزم (RGB) في الصور التلفزيونية الملونة. وقد وضحت النتائج ان الصور الخاصة بالقمر الاصطناعي (العربسات) كانت افضل من الصور الخاصة بالقمرين الاصطناعيين (هوتبيرد، نيلسات).

INTRODUCTION

Today, satellite services such as DISH and Direct-TV make use of digital receivers that are, in effect, specialized computers. Progressive radio and TV stations have already switched over to digital signal processing. Digital receivers received television signals using digital rather than conventional analog methods (1). Analog transmission is in the form of a constantly variable wave; digital transmission consists of an electrical pulse which has two possibilities: on and off (or positive and negative), which are

represented by a one and a zero (this is binary data, the same type of information that a computer understands) (2) see fig (1).

Because a digital signal does not fluctuate, but is either perfectly intact or totally absent, a digital transmission is more precise than an analog transmission. Although both signals are transmitted in the same basic way and have the same range, they behave differently at the limits of their ranges.

The purpose of this project is to study the characteristics of the channels that received from different satellites (same channel). TV images taken from TV tuner card (Mercury) connecting to the satellite receiver (metabox). In image processing, color indices, brightness (intensity) and edge elements were used for the extractions of information on television images using the RGB image. Two images have been adopted to demonstrate the Analysis effect. Each of these images is capture in the same moment from three satellite channels. The three data sources are (Arabsat, Hotbird, Nilesat) satellites.

The next sections give a general overview of the Analysis techniques and what will be achieved, then introduced results. Finally the conclusions are outlined.

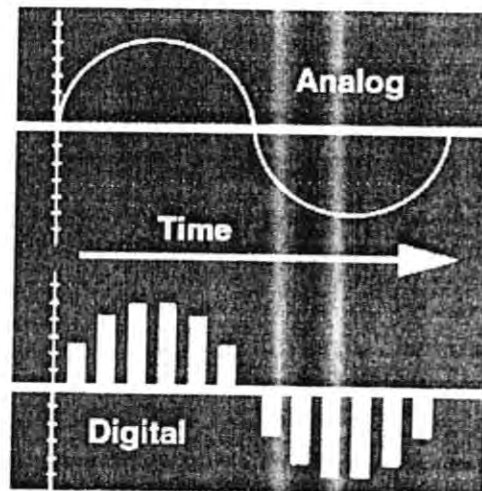


Fig. (1): Illustration shows the analog signal and digital signal (3)

1. RGB Images Defined

An RGB image, sometimes referred to as a truecolor image, is stored as an $(m \times n \times 3)$ data array that defines red, green, and blue color components for each individual pixel. RGB images do not use a palette. The color of each pixel is determined by the combination of the red, green, and blue intensities stored in each color plane at the pixel's location. Graphics file formats store RGB images as 24-bit images, where the red,

green, and blue components are 8 bits each. This yields a potential of 16 million colors. The precision with which a real-life image can be replicated has led to the commonly used term truecolor image (4,5).

2. Image Analysis Techniques

In this study, we analyze the channel images by adopting edge detection and histogram of three-color bands, and determine the image edge rates.

2.1. Image Edge Detection

Edge detection, is based upon the detection of local discontinuities which mainly correspond to the boundaries of objects in the image. An edge, also known as a discontinuity, in a signal is usually defined as a transition in the intensity or amplitude of that signal (6). In our project we select Sobel edge detection technique for an application.

Sobel filter attempts to find edges in the image, where edge is a location where the pixel values change abruptly. It is possible to detect vertical or horizontal edges, or edges in all directions. Sobel edge detection method given below has the advantage of emphasizing the central part of the edge (7). The Sobel 3×3 templates are normally given as the other gradient operators, X and Y directions can be implemented using convolution masks;

X-direction

$$\begin{bmatrix} -1 & -2 & -1 \\ 0 & 0 & 0 \\ 1 & 2 & 1 \end{bmatrix}$$

Y-direction

$$\begin{bmatrix} -1 & 0 & 1 \\ -2 & 0 & 2 \\ -1 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

When original images are well contrasted and noiseless, this is the best-adapted method to edge detection (8,9).

2.2. Image Histogram

An image histogram is a chart that shows the distribution of intensities in an image. Each color level is represented, as a point on x-axis and on y-axis is the number instances color level repeats in the image (10). It displays values based on their level of brightness, on the x-axis from dark (0) to bright (255). The y-axis represents the total number of pixels in the image with that level of brightness. You can see Histogram for all RGB image parts or for R, G, or B separately. Also you can see only the intensity histogram. (Which merge the RGB to one graph) (11).

What Histogram shows, Histogram can tell us many things about the image, about the processing already done on the image and also about the device (digital camera, tv. ...etc). First look at the x-axis. This represents the dynamic range 0-255 (dark-bright). The wider is the histogram, the better is the dynamic range and that means also image with better contrast (12).

2.3. Statistics Measurements

The intensities of edge elements are calculated by taking the average edge data rate in RGB images extracted to obtain the best clarity channel. This was achieved by using the following algorithm:

1. Perform sobel operator on the RGB-image bands.
2. Calculate the no. Of edge point in each color bands. Then determine the rate of edges in each band.

Table (1)
Average edge rate in RGB image

Al-Jazeera Image			
Region	Arabsat	Hotbird	Nilesat
Red	0.12	0.105	0.104
Green	0.093	0.084	0.081
Blue	0.109	0.097	0.095
Fighter Image			
Region	Arabsat	Hotbird	Nilesat
Red	0.15	0.139	0.136
Green	0.104	0.102	0.099
Blue	0.151	0.14	0.134



Arabsat



Hotbird



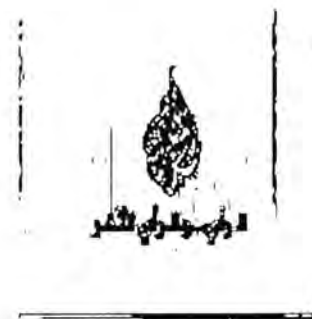
Nilesat



Red-edges



Red-edges



Red-edges



Green-edges



Green-edges



Green-edges



Blue-edges



Blue-edges



Blue-edges

Fig. (2): Original Al-Jazeera images and their RGB edge areas



Arabsat



Hotbird



Nilesat



Red-edges



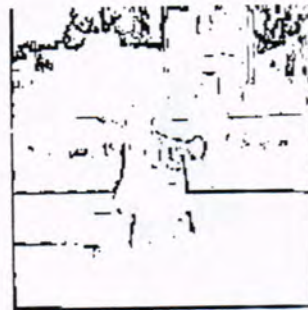
Red-edges



Red-edges



Green-edges



Green-edges



Green-edges



Blue-edges



Blue-edges



Blue-edges

Fig. (3): Original fighter images and their RGB edge areas

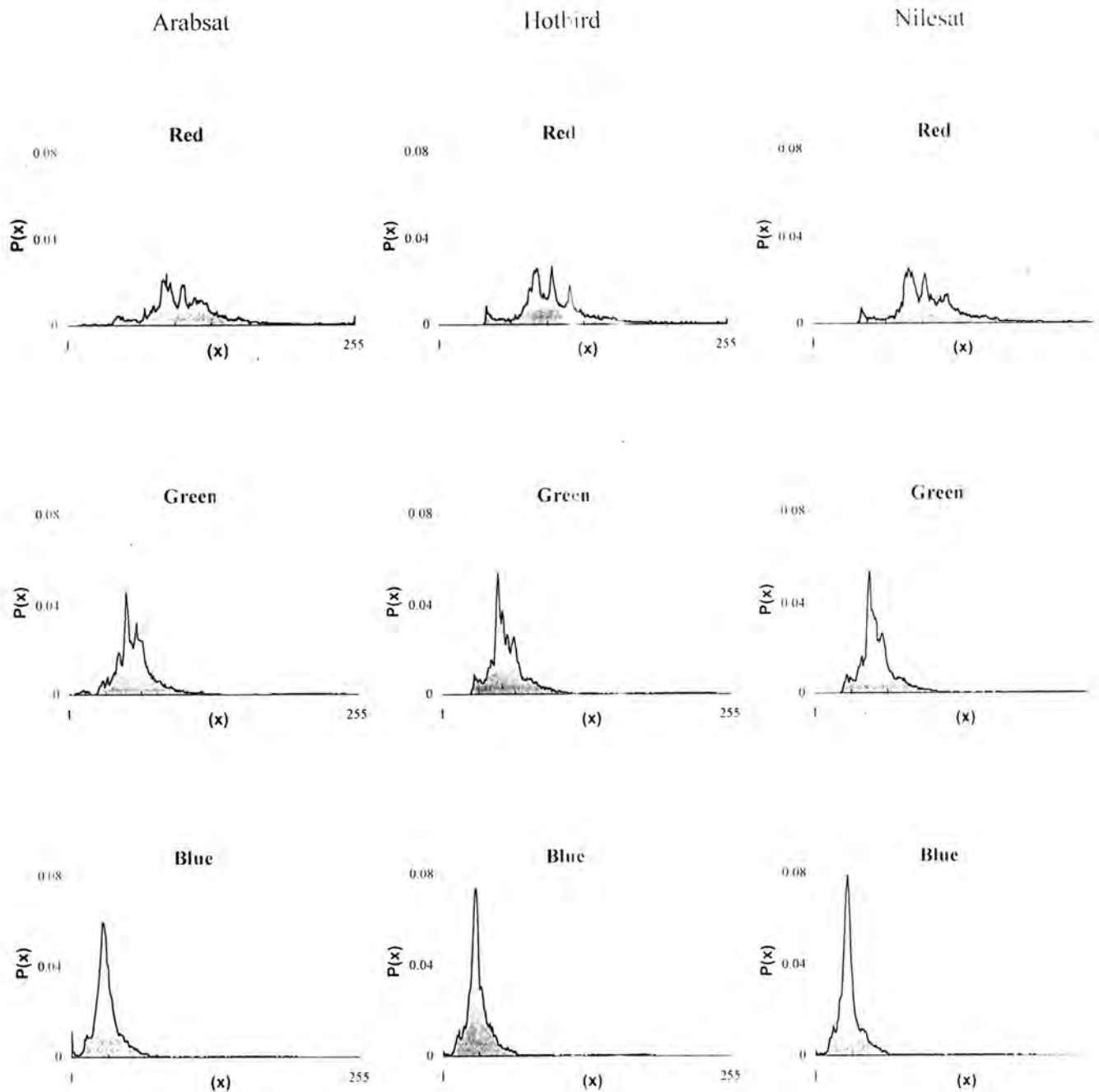


Fig. (4): Histogram of the Al-Jazeera RGB images

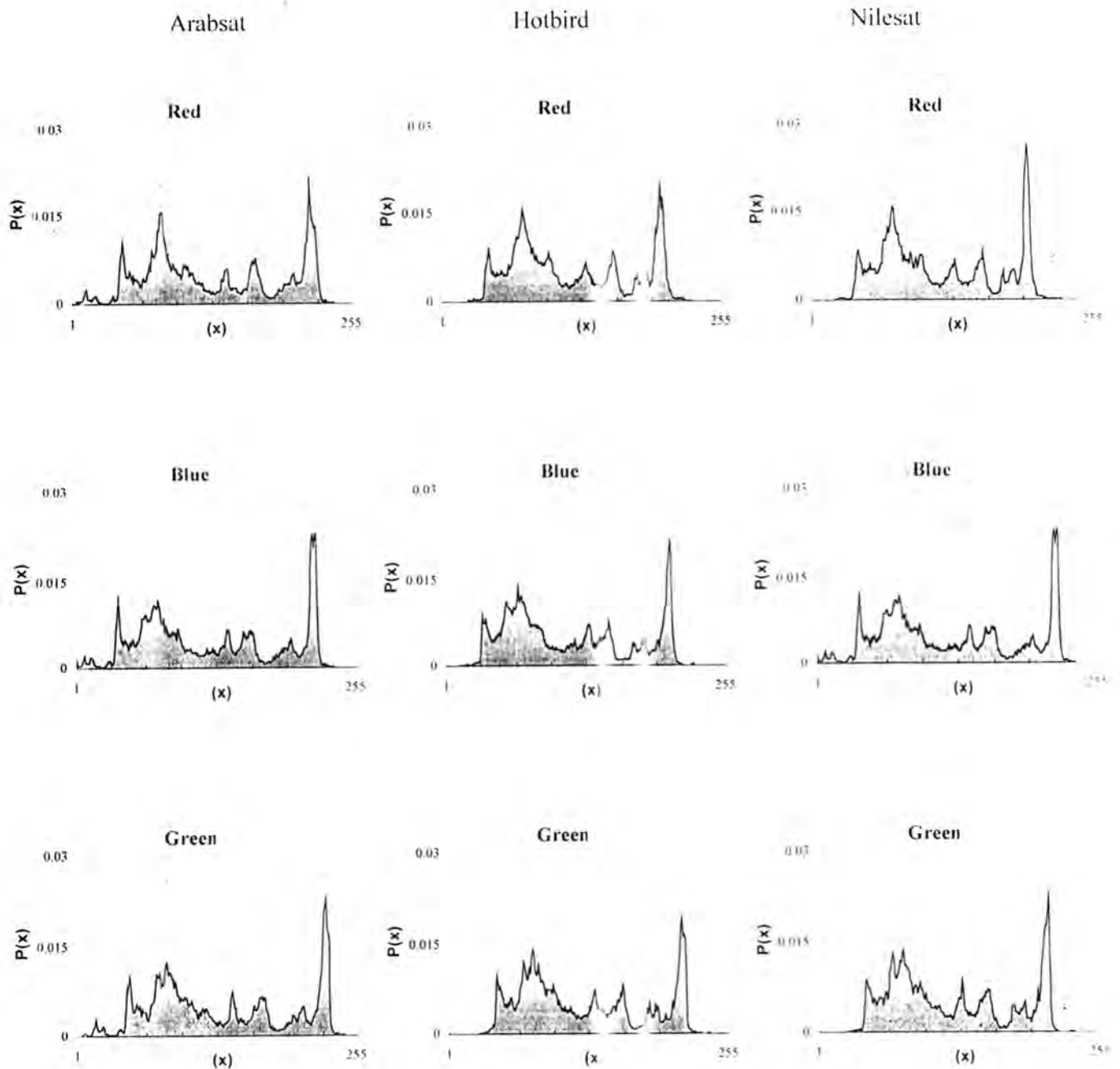


Fig. (5): Histogram of the fighter RGB images

EXPERIMENTAL RESULTS

Recent research comparison between the TV-images from Al-Jazeera channel extracted from different satellites (Arabsat: with FEC=3/4 SR=27500 Frequency=11662H, Hotbird: with FEC=3/4 SR=27500 Frequency=12597V, Nilesat: with FEC=3/4 SR=27500 Frequency=12149V).

Two images have been adopted to demonstrate Image Analysis Techniques effects, these are:

1. **Al-Jazeera Flag Image:** true color image with 24bits per pixel.
2. **The Fighter Image:** true color image with 24bits per pixel.

The original images and their RGB edge areas are illustrated in Figs. (2) and (3). It shows that the most important features (edges) find using the Sobel operator. All these images have useful details, because they denote that the Sobel operator has good ability to determining the structure information. We assume that the original images and RGB areas of the (Arabsat) satellite channel has sharp edges and defined the small objects that are placed very closely together in summary batter than Another satellite channel images (Nilesat&Hotbird).

In Figs. (4) and (5) the histograms results by this techniques of the original images and their RGB areas are illustrated respectively. The histograms of the (Arabsat) (RGB areas) images have expand a wide range, while the histograms of the (Nilesat&Hotbird) (RGB areas) images have narrow range.

According to the quantitative measurements given in table (1) in which the RGB regions were examined. The results can be discusses as follows; Arabsat images gave high average edge data rate than that of the (Nilesat&Hotbird) images. Also, Hotbird images gave high average edge data rate than Nilesat images but less than that of the Arabsat images. from this table and histograms can conclude the image quality can be put in order as follow from best the worse (Arabsat image, Hotbird image, then Nilesat image).

CONCLUSION

The suggested technique for estimate amount of information in RGB-bands in TV-channels for different satellites, give high ability to extract image information based on image edges. Also, resolving the fine details. The results show that the high average edge data rate of Arabsat satellite channel images mean they have the better quality.

REFERENCES

1. "Digital Television Defined", <http://poweredbywhatis.com>, received Apr., 28 (2004).
2. "Non-Linear Image Processing for Digital TV", Project Description, <http://www.EPSRC-BBCProjectDescription-1.htm>, received (2004).
3. "How the TV Process Works", Cyber College, internet campus, updated: Sept., 7 (2004).
4. "RGB Images", Image Processing Toolbox, <http://TheMathWorks/RGBImages.htm>, received (2004).
5. "ColorMAP", MATLAB Function Reference, [http://TheMathWorks/colormap\(MATLABFunctions\).htm](http://TheMathWorks/colormap(MATLABFunctions).htm), received (2004).
6. Bryienlsson, J. and Asbrink, O., "Image Edge Detection in Parallel", (*.pdf), Mar., 28 (2004).
7. Dejhan, K. and Cheevasuvit, F., "A Sobel Edge Detector Digital Filter Structure and its Distributed Arithmetic Implementation", Faculty of Engineering, King Mongkut's Institute of Technology Ladkraband, Thailand. (*.pdf), received Jul., 22 (2004).
8. "Basic Edge Detection", Training of Computer Specialists, UNESCO, <http://www.netnam.vn/unescocourse/index.htm>. (2000).
9. Henrikson, K., "Course project 2: Sobel edge detection", (*.pdf), Apr., 29 (2004).
10. "Image Histogram", Image Processing Toolbox, <http://TheMathWorks/histogram/histo.htm>, received (2004).
11. "Levels", <http://www.mediachance.com/pseam/help/histogram.html>, received Jul., 29 (2004).
12. "A Practical Guide To Interpreting RGB Histograms", <http://www.sphoto.com/techinfo/histograms/histograms.htm>, received Jul., 29 (2004).

Scheduling Two Job Classes on a Single Machine to Minimize the Total Weighted Completion Time

Kawa A. Abdullah

Department of Mathematics, College of Science, University of
Salahaddin, Iraq

ABSTRACT

We examine in this paper the scheduling of n jobs on a single machine, where the jobs are partitioned into two classes, and a set-up time is necessary when there is a switch from one class to the other class, also a set-up time is necessary when the job is the first to be processed. Our objective is to find a processing order of the jobs that minimizes the sum of the weighted completion time's problem. This problem with unit weights is solved in $O(n^2)$ time by a well known dynamic programming algorithm. The sum of the weighted completion times is solvable in $O(n^3)$ dynamic programming algorithm. We give a new simple expression for the sum of the weighted completion times problem, and make use of this expression to derive an $O(n^2)$ dynamic programming algorithm, which is superior to the $O(n^3)$ algorithm and a generalization to the $O(n^2)$ algorithm.

الخلاصة

تناولنا في هذا البحث دراسة ترتيب n من المنتجات (Jobs) على ماكينة واحدة (Single Machine). المنتجات مقسمة إلى مجموعتين، وقت الانتقال (Set-up time) ضروري للانتقال من مجموعة إلى مجموعة أخرى، أيضاً وقت الانتقال ضروري للنتاج الذي يرتب أولاً. الهدف من هذا البحث هو إيجاد الترتيب الأمثل للنتاجات لتصغير المجموع الوزني لأوقات الإتمام (Sum of the weighted completion times). هذه المسألة بوحدة وزن واحدة لكل نتاج (جميع المنتجات لها نفس الأهمية) محلولة بخوارزمية برمجة ديناميكية معروفة بوقت $O(n^2)$ ، المسألة بشكل عام محلولة بخوارزمية برمجة ديناميكية معروفة بوقت $O(n^3)$ ، استطعنا أن نوجد تعبير بسيط (قانون بسيط) لمسألة المجموع الوزني لأوقات الإتمام والاستفادة من هذا التعبير لإيجاد خوارزمية برمجة ديناميكية لحل المسألة المذكورة سابقاً

وبوقت $O(n^2)$ وهي خوارزمية احسن من الخوارزمية المحولة بوقت $O(n^3)$ وتعميم للخوارزمية المحولة بوقت $O(n^2)$.

INTRODUCTION

The problem of scheduling n jobs on a single machine is considered, where the jobs are partitioned into two classes, a set-up time is incurred whenever there is a switch from a job of one class to a job of another class, also a set-up time is needed before the first job that is scheduled. Job i ($i = 1, \dots, n$) becomes available for processing at time zero, each job i has a positive processing time t_i and has a positive weight w_i . Disjoint subsets N_1 and N_2 define the partition of jobs into two classes. The machine can process at most one job at a time, and cannot perform any processing whilst under going a set-up. The objective is to find an order of the jobs with an associated completion time C_i for job i ($i = 1, 2, \dots, n$), which minimizes the sum of weighted completion times.

As an example of the problem that involves scheduling and classes, Ahn and Hyun (1) describe an application in the manufacture of steel pipes. The manufacture process for pipes requires the use of rolling machine, where the roller depends on the outer diameter of the pipe. A change in the roller corresponds to a set-up. Thus, order for pipes with the same outer diameter lie within the same class in the model. A second example is described by Monma and Potts (2) in which tasks are scheduled on a computer. Each task has a requirement for a particular compiler to be resident in the memory before it is executed. All tasks, which require the same compiler, form a job class, and, where necessary, a set-up loads the relevant compiler into memory in preparation for the next task to be executed.

When set-up times are zero, the problem is solved in $O(n \log n)$ time by sequencing the jobs in Shortest Weighted Processing Time rule (SWPT order) (3). For the sum of completion time's problem, Gupta (4) proposes an algorithm, which requires $O(n \log n)$ time. He claims that it gives an optimal solution, but Potts (5) shows by using a counter example that the algorithm of Gupta fails to generate an optimal solution, Ahn and Hyun (1) derive an $O(n^2)$ dynamic programming algorithm for the sum of the completion times problem. Monma and Potts (2) use an $O(n^4)$ dynamic programming algorithm for the sum of the weighted completion times problem. Potts (5) derive an $O(n^3)$ dynamic programming algorithm for the same problem. In section 2, we give a new simple expression to evaluate the overall contribution to the sum of weighted completion time's problem. In section 3 we give a description of Ahn and Hyun and Monma and Potts

dynamic programming algorithms. Our dynamic programming algorithm is also presented, and some concluding remarks are given in section 4.

A simple expression

In this section, we present a simple expression for the sum of the weighted completion times problem (see (6)). The derivation of the expression uses the following observation of Sahney (7), based on the job processing order $\sigma = (\sigma(1), \sigma(2), \dots, \sigma(n))$, a vector $(s_{\sigma(1)}, s_{\sigma(2)}, \dots, s_{\sigma(n)})$ of corresponding set-up times is easily constructed: the set-up time required immediately before the processing of job $\sigma(i)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) is given by: $s_{\sigma(i)} = s_1(s_2)$ is the set-up time of the first job :

$$s_{\sigma(i)} = \begin{cases} s_1(s_2) & \text{if } i > 1, \sigma(i-1) \in N_2 \\ (N_1) \text{ and } \sigma(i) \in N_1(N_2); & \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

Where N_1 and N_2 are two classes of jobs and s_1 and s_2 are the set-up times of these two classes respectively. The sum of the weighted completion times for $\sigma = (\sigma(1), \sigma(2), \dots, \sigma(n))$ can be expressed as:

$$\sum w_{\sigma(i)} C_{\sigma(i)} = \sum_{i \in N} (W - \sum_{j=1}^i w_{\sigma(j-1)}) (s_{\sigma(i)} + t_{\sigma(i)}) \quad \dots(2.1)$$

Where $W = \sum_{i \in N} w_i$, $w_{\sigma(0)} = 0$, $N = \{1, 2, \dots, n\}$.

Thus by scheduling job $\sigma(i)$ in position i of the sequence, its over all contribution to weighted sum of completion times is observed to be:

$$(W - \sum_{j=1}^i w_{\sigma(j-1)}) (s_{\sigma(i)} + t_{\sigma(i)}) .$$

Note that equation (2.1), can also be used for the case of no set-up times. This means that if we order the jobs by using SWPT rule and we get the sequence σ , then the value of this sequence can be obtained by using the R.H.S of equation (2.1). Also it should be noted that this expression is used for the first time in (1). Let us show how expression (2.1) works by giving the following example, consider the problem with 4 jobs divided into two classes $N_1 = \{1, 4\}$ and $N_2 = \{2, 3\}$, processing times are $t_1=1, t_2=2, t_3=2$ and $t_4=10$, weights are $w_1=3, w_2=8, w_3=1$ and $w_4=6$, with set-up times for both classes to be 2. The jobs in the two classes are sequenced in SWPT

order (4). Suppose the schedule σ is (1, 2, 3, 4), then by using equation (2.1) we have:

$$\sum_{i=1}^n (W - \sum_{j=1}^i w_{\sigma(j-1)}) (s_{\sigma(i)} + t_{\sigma(i)}) = 18(2+1) + 15(2+2) + 7(2) + 6(2+10) = 200$$

Dynamic programming algorithms

In this section, we describe dynamic programming algorithms for minimizing the sum of the weighted completion times problem, the algorithm of this problem with unit weights is proposed by Ahn and Hyun (1), which requires $O(n^2)$. The algorithm of Monma and Potts (2) for the sum of the weighted completion times problem is solved in $O(n^4)$ time, the algorithm of Potts (5) is superior to that of Monma and Potts, since it requires $O(n^3)$ time.

The dynamic programming algorithm for the total weighted completion time problem, which we proposed is superior to that of Potts (5) since it requires $O(n^2)$ time, and a generalization to that of Ahn and Hyun.

Let $N_1 = \{i_1, \dots, i_p\}$, where $t_{i_1}/w_{i_1} \leq \dots \leq t_{i_p}/w_{i_p}$ and $N_2 = \{j_1, \dots, j_q\}$, where $t_{j_1}/w_{j_1} \leq \dots \leq t_{j_q}/w_{j_q}$. In any optimal solution Monma and Potts show that jobs of N_1 and N_2 are sequenced in SWPT order. Thus an optimal solution is obtained by a suitably merging of the jobs.

Ahn and Hyun Dynamic Programming Algorithm

We now describe the algorithm of Ahn and Hyun (1) for minimizing the sum of the completion times, their derivation uses the observation of Sahney (7), which is based on the job processing order $\sigma = (\sigma(1), \sigma(2), \dots, \sigma(n))$, a vector $(s_{\sigma(1)}, s_{\sigma(2)}, \dots, s_{\sigma(n)})$ of corresponding set-up times is easily constructed: the set-up time required immediately before the processing of job $\sigma(i)$ ($i = 1, 2, \dots, n$) is given by:

$s_{\sigma(1)} = s_1(s_2)$ is the set-up time of the first job:

$$S_{\sigma(i)} = \begin{cases} s_1(s_2) & \text{if } i > 1, \sigma(i-1) \in N_2 \\ (N_1) \text{ and } \sigma(i) \in N_1(N_2); & \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases}$$

The sum of the completion times of σ can be expressed as:

$$\sum_{i=1}^n C_{\sigma(i)} = \sum_{i=1}^n (n-i+1)(s_{\sigma(i)} + t_{\sigma(i)})$$

Thus by scheduling job $\sigma(i)$ in position i ($i = 1, 2, \dots, n$) of the sequence, its overall contribution to the sum of completion times is observed to be $(n-i+1)(s_{\sigma(i)} + t_{\sigma(i)})$.

The dynamic programming algorithm computes $f(n_1, n_2, b)$, which represent the minimum total overall contribution to the sum of completion times when n_1 jobs from N_1 and n_2 jobs from N_2 are scheduled, and b is either 1 or 2, which indicates that the last scheduled job is either from class 1 or class 2 respectively. If we take the state $(n_1, n_2, 1)$, where $n_1 \geq 1$, job i_{n_1} is sequenced last. The previous state is $(n_1-1, n_2, 1)$ or $(n_1-1, n_2, 2)$. Suppose that $n_1 + n_2 \geq 2$, if $(n_1-1, n_2, 1)$ is the previous state then no set-up time is required before job i_{n_1} , so its overall contribution to the sum of completion times is $(n-n_1-n_2+1)t_{i_{n_1}}$. If the previous state is $(n_1-1, n_2, 2)$ then a set-up s_1 is required, so its overall contribution becomes $(n-n_1-n_2+1)(s_1 + t_{i_{n_1}})$. Now to evaluate the contribution of the state (n_1, n_2, b) for $n_1+n_2 \geq 2$, we first compute $M = n-n_1-n_2+1$ and then apply the following recursion:

$$\begin{aligned} f(n_1, n_2, 1) &= \min \{ f(n_1-1, n_2, 1) + Mt_{i_{n_1}}, f(n_1-1, n_2, 2) + M(s_1 + t_{i_{n_1}}) \}; \\ f(n_1, n_2, 2) &= \min \{ f(n_1, n_2-1, 2) + Mt_{j_{n_2}}, f(n_1, n_2-1, 1) + M(s_2 + t_{j_{n_2}}) \}; \end{aligned}$$

where $f(1, 0, 1) = n(s_1 + t_{i_1})$, $f(0, 1, 2) = n(s_2 + t_{j_1})$, and all other values are set to infinity. The minimum sum of completion times for all jobs is:

$$\min \{ f(p, q, 1), f(p, q, 2) \}$$

We now discuss the complexity of this algorithm. To obtain an SPT ordering of the jobs of N_1 and N_2 requires $O(n \log n)$ time. Since $n_1 \in \{0, 1, \dots, p\}$ and $n_2 \in \{0, 1, \dots, q\}$ and $b \in \{1, 2\}$, the number of states is $2(1+p)(1+q)$. For each state, the corresponding recursion equation is solved in constant time. Thus, we use the inequalities $p \leq n$ and $q \leq n$ to deduce that the algorithm requires $O(n^2)$ time.

To illustrate the algorithm, we solve the four job problem given above with unit weights. Initializations sets are $f(1, 0, 1) = 12$, $f(0, 1, 2) = 16$. Values $f(n_1, n_2, b)$; ($b=1, 2$), for $n_1+n_2 \geq 2$, which are computed from the recursion equations are shown in Table 1. The minimum sum of completion times is $\min\{38, 49\} = 38$. Backtracking shows that the optimal sequence is (2, 3, 1, 4).

Table 1
Solution of the recursion for the example

	(n ₁ , n ₂)					
	(0,2)	(2,0)	(1,1)	(1,2)	(2,1)	(2,2)
$f(n_1, n_2, 1)$	∞	42	25	28	45	38
$f(n_1, n_2, 2)$	22	∞	24	28	50	49

Monma and Potts Dynamic Programming Algorithm

The dynamic programming algorithm of Monma and Potts defines a recursion on values $g(n_1, n_2, m_1, m_2, b)$, which represent the minimum sum of weighted completion times when n_1 jobs from N_1 and n_2 jobs from N_2 are scheduled using m_1 set-ups requiring time s_1 and m_2 set-ups requiring time s_2 , where $b \in \{1, 2\}$ indicates that the last scheduled job is from subset N_b . Now consider states (n_1, n_2, m_1, m_2, b) for certain restricted values of m_1 and m_2 which are deduced from the following arguments. Since each set-up time s_1 immediately follows the processing of a job of N_2 and immediately precedes the processing of a job from N_1 , we have $m_1 \leq \min\{n_1, n_2\} \leq \min\{p, q\}$; similarly, $m_2 \leq \min\{n_1, n_2\} \leq \min\{p, q\}$.

In the partial schedule corresponding to state (n_1, n_2, m_1, m_2, b) , the completion time C of the last job is computed from the sum of processing times of scheduled jobs and the sum of set-up times in the partial schedule using:

$$C = \sum_{k=1}^{n_1} t_{i_k} + \sum_{k=1}^{n_2} t_{j_k} + m_1 s_1 + m_2 s_2.$$

Now to evaluate $g(n_1, n_2, m_1, m_2, b)$, for $n_1 + n_2 \geq 2$, first compute C and apply the following recursion:

$$\begin{aligned} g(n_1, n_2, m_1, m_2, 1) &= \min\{g(n_1-1, n_2, m_1, m_2, 1), g(n_1-1, n_2, m_1-1, m_2, 2)\} + w_{i_{m_1}} C; \\ g(n_1, n_2, m_1, m_2, 2) &= \min\{g(n_1, n_2-1, m_1, m_2, 2), g(n_1, n_2-1, m_1, m_2-1, 1)\} + w_{j_{m_2}} C; \end{aligned}$$

where $g(1, 0, 0, 0, 1) = w_{i_1}(s_1 + t_{i_1})$, $g(0, 1, 0, 0, 2) = w_{j_1}(s_2 + t_{j_1})$ and all other values are set to infinity. The minimum sum of weighted completion times for all jobs is given by the smallest values of $g(p, q, m_1, m_2, b)$.

The time complexity of this dynamic programming algorithm is analyzed. If the current set-up time is for a job of N_1 , then this is either the first set-up or the previous set-up is for a job of N_2 . Thus if $b=1$, then either $m_2 = m_1$ or $m_2 = m_1 - 1$. Since $n_1 \in \{0, 1, \dots, p\}$, $n_2 \in \{0, 1, \dots, q\}$ and $m_1 \in \{0, 1, \dots, \min\{p, q\}\}$. Thus the dynamic programming algorithm has at most $4(1+p)(1+q)(1+\min\{p, q\})$ states, since the recursion equation for each state is solved in constant time, we use $p \leq n$ and $q \leq n$ to deduce that the time requirement for the algorithm is $O(n^3)$. Potts improved the $O(n^4)$ time complexity of the Monma and Potts algorithm by restricting the values of m_1 and m_2 so that $|m_1 - m_2| \leq 1$.

Finally, we conclude this section by solving the example given above. Initializations sets are $g(1, 0, 0, 0, 1) = 9$ and $g(0, 1, 0, 0, 2) = 32$. The values $g(2, 0, 0, 0, 1) = 87$, $g(1, 1, 0, 1, 1) = 53$, $g(0, 2, 0, 0, 2) = 38$ and $g(1, 1, 1, 0, 2) = 65$ are computed. The solution of the recursion of other states is shown in Table 2. It is seen from the bottom row of Table 2 that the minimum sum of weighted completion times is 176. Backtracking shows that the corresponding optimal sequence is (2,1,4,3).

Table 2
Solution of the recursion for the example

	(m ₁ , m ₂ , b)					
	(0, 1, 1)	(1, 0, 2)	(1, 1, 1)	(1, 1, 2)	(1, 2, 1)	(2, 1, 2)
$g(1, 2, m_1, m_2, b)$	65	74	∞	64	∞	∞
$g(2, 1, m_1, m_2, b)$	155	223	179	∞	∞	∞
$g(2, 2, m_1, m_2, b)$	179	242	200	176	202	202

New Dynamic Programming Algorithm

We now discuss how dynamic algorithm is used to solve the sum of the weighted completion times in less time than that of Potts dynamic programming algorithm by making use of Ahn and Hyun algorithm and the new expression.

The dynamic programming algorithm recursively compute values $f(n_1, n_2, b)$ which represent the minimum total overall contribution to the sum of weighted completion times when n_1 jobs from N_1 and n_2 jobs from N_2 are scheduled, and b is either 1 or 2, which indicates that the last scheduled job is from class N_b . The recursion is derived from the following observations. In the partial schedule corresponding to state $(n_1, n_2, 1)$, where $n_1 \geq 1$, job i_{n_1} is sequenced last. The previous state is either

$(n_1-1, n_2, 1)$ or $(n_1-1, n_2, 2)$. Suppose that $n_1+n_2 \geq 2$, if $(n_1-1, n_2, 1)$ is the previous state then no set-up time is required before job i_{n_1} , so its overall contribution to the sum of completion times is

$$(W - \sum_{i=1}^{n_1} w_{i-1} - \sum_{i=1}^{n_2+1} w_{i-1}) t_{i_{n_1}}$$

Where $W = \sum_{i=1}^n w_i$, $w_0=0$. However if the previous state is $(n_1-1, n_2, 2)$ then a set-up s_1 is required before the processing of job i_{n_1} , so its overall contribution becomes $(W - \sum_{i=1}^{n_1} w_{i-1} - \sum_{i=1}^{n_2+1} w_{i-1})(s_1 + t_{i_{n_1}})$.

Now to evaluate the contribution of the state (n_1, n_2, b) for $n_1+n_2 \geq 2$, we apply the following recursion:

$$\begin{aligned} f(n_1, n_2, 1) &= \min \{ f(n_1-1, n_2, 1) + W_1 t_{i_{n_1}}, f(n_1-1, n_2, 2) + W_1(s_1 + t_{i_{n_1}}) \}; \\ f(n_1, n_2, 2) &= \min \{ f(n_1, n_2-1, 2) + W_2 t_{i_{n_2}}, f(n_1, n_2-1, 1) + W_2(s_2 + t_{i_{n_2}}) \}; \end{aligned}$$

$$\text{where: } W_1 = W - \sum_{i=1}^{n_1} w_{i-1} - \sum_{i=1}^{n_2+1} w_{i-1}, W_2 = W - \sum_{i=1}^{n_1+1} w_{i-1} - \sum_{i=1}^{n_2} w_{i-1}, w_n = 0,$$

$$f(1, 0, 1) = W(s_1 + t_{i_1}), f(0, 2, 1) = W(s_2 + t_{i_1}),$$

and all other initial values are set to infinity. The minimum sum of weighted completion times for all times for all jobs in $\min \{ f(p, q, 1), f(p, q, 2) \}$.

The time complexity of this algorithm will be discussed now. To obtain an SWPT ordering of the jobs of N_1 and N_2 requires $O(n \log n)$ time. Since $n_1 \in \{0, 1, \dots, p\}$ and $n_2 \in \{0, 1, \dots, q\}$ and $b \in \{1, 2\}$, the number of states is $2(1+p)(1+q)$. For each state, the corresponding recursion equation is solved in constant time. Thus, we use the inequalities $p \leq n$ and $q \leq n$ to deduce that the algorithm requires $O(n^2)$ time.

We solve now the four jobs problem given above. Initialization sets $f(1, 0, 1) = 54$, $f(0, 1, 2) = 72$. Values $f(n_1, n_2, 1)$ and $f(n_1, n_2, 2)$ for $n_1+n_2 \geq 2$, which are computed from recursion equations, are shown in Table 3. From the last column, we have that the least sum of the weighted completion times is $\min\{179, 176\} = 176$. Backtracking shows that the optimal sequence is $(2, 1, 4, 3)$.

Table 3
Solution of the recursion for the example

	(n_1, n_2)					
	(0,2)	(2,0)	(1,1)	(1,2)	(2,1)	(2,2)
$f(n_1, n_2, 1)$	∞	204	102	119	172	179
$f(n_1, n_2, 2)$	92	∞	114	128	240	176

The algorithm of Ahn and Hyun is a special case of our algorithm, since if we let $w_i=1$; for all i ($i = 1, 2, \dots, n$), then we get the sum of completion times problem, which is also can be solved by our algorithm with the same efficiency. So one can deduce that our algorithm is a generalization to that of Ahn and Hyun algorithm. Also the new algorithm is superior to that of Potts algorithm since it requires $O(n^2)$ time. To observe the efficiency of dynamic programming algorithm as compared with complete enumeration method, a problem having more jobs should be considered.

CONCLUDING REMARKS

In this paper, we describe dynamic programming algorithms for the sum of weighted completion times problem, where the jobs are divided into two classes. A set-up time is required between two different job classes and is required before the job that is scheduled first. The problem with unit weights is solvable in $O(n^2)$ time by the dynamic programming algorithm of Ahn and Hyun. Monma and Potts solved the total weighted completion time problem in $O(n^4)$, however Potts shows that the problem can be solved in $O(n^3)$ time. A new dynamic programming algorithm for the sum of weighted completion times problem is solvable in $O(n^2)$ time, which is superior to that of Potts dynamic programming algorithm and a generalization to that of Ahn and Hyun dynamic programming algorithm.

REFERENCES

1. Ahn, B. and Hyun, J., "Single facility multi-class job scheduling", *Computers Ops. Res.*, 17, 256-272 (1990).
2. Monma, C. and Potts, C., "On the complexity of scheduling with batch set-up times", *Ops. Res.* 37, 798-804 (1989).
3. Smith, W., "Various optimizers for single-stage production", *Naval Res. Logist. Quart.* 3, 59-66 (1956).
4. Gupta, J.N., "Optimal schedules for single facilities with two job classes", *Computers Ops. Res.*, 11, 409-413 (1984).
5. Potts, C., "Scheduling two job classes on a single machine", *Computers Ops. Res.*, 18, 411-415 (1991).
6. Abdullah, K.A., "Branch and bound algorithm for single machine scheduling with batch set-up times to minimize total weighted completion time", M. Sc. Thesis, University of AL-Mustansiriya, Baghdad, Iraq.
7. Sahney, V., "Single server, two machine sequencing with switching times", *Ops. Res.*, 20, 26-36 (1972).

Some results on Semi Cartan and Semi Proper G-spaces

Sabeeha Ibrahim M. AL-Zubaidy

Department of Mathematics, Collage of Science, AL-Mustansiryah University, Baghdad, Iraq

الخلاصة

في بحثنا هذا قدمنا بعض النتائج لكل من فضاء G -شبه كارتان وفضاء G -شبه السديد. فقد أثبتنا أن هذين الفضاءين لا يمتلكان نقطة ثابتة ولا نقطة دورية كذلك درسنا فضائيهما الجزئيين وصورتي شبه التكافؤ التوبولوجي المتساوي التغير. أيضا أثبتنا بأنه يكون X فضاء G -شبه كارتان (شبه السديد) إذا امتلك X مجموعة شبه مفتوحة واهية شعاعية وأخيرا أثبتنا أن الجمع التوبولوجي لعائلة من فضاءات G -شبه كارتان (شبه السديدة) يكون أيضا فضاء G -شبه كارتان (شبه السديد).

ABSTRACT

In this paper we introduce some results for both semi Cartan G -space and semi proper G -space. We prove that these spaces have neither fixed point nor periodic point also we study the subspaces and the equivariant semi homeomorphic images. Moreover we prove that a G -space X is a semi Cartan (semi proper) G -space if X has a star thin semi open set. At last we prove that the topological sum of any collection of semi Cartan (semi proper) G -spaces is also semi Cartan (semi proper) G -space.

1. Preliminaries:

1.1. Definition (1):

A topological transformation group is a triple (G, X, π) where G is a topological group, X is a topological space and $\pi: G \times X \rightarrow X$ is a function such that:

$\pi(e, x) = x$ for each $x \in X$, where e is the identity element of G .

$\pi(g_1, \pi(g_2, x)) = \pi(g_1 g_2, x)$, for each $g_1, g_2 \in G$ and $x \in X$.

π is continuous.

The function π is called an action of G on X .

1.2. Remarks:

1. If there is no more than one action of G on X , we write (G, X) instead of (G, X, π) and gx instead of $\pi(g, x)$.

2. We mean by a G -space X a topological transformation group (G, X) where X is a completely regular Hausdorff space and G is a locally compact non-compact topological group.

1.3. Definition (2):

If U and V are subsets of a G -space X , then U is said to be thin relative to V if the set $((U, V)) = \{g \in G \mid gU \cap V \neq \emptyset\}$ is relatively compact in G . If U is thin relative to itself, then it is thin.

1.4. Definition (3):

Let X be a G -space. A subset S of X with $S \neq X$ is said to be a star if for each $x \in X$ there exists $g \in G$ such that $gx \in S$.

1.5. Definition (4):

A subset A of a G -space X is said to be invariant under a subset S of G if $SA \subseteq A$ where $SA = \{sa : s \in S, a \in A\}$.

1.6. Definition (5):

A subset A of a topological space X is said to be Semi open (S-open) if there exists an open set O in X such that $O \subseteq A \subseteq \overline{O}$.

1.7. Definition (6):

Let X be a topological space and $x \in X$. A subset A of X is said to be semi neighborhood (S-neighborhood) of x in X if there exists an S-open set O in X such that $x \in O \subseteq A$.

1.8. Theorem (5):

If A is S-open in a topological space X and $A \subseteq B \subseteq \overline{A}$, then B is S-open in X .

1.9. Definition (7):

A subset U of a G -space X is said to be semi small (S -small) if each point of X has an S -neighborhood V which is thin relative to U .

1.10. Definition (7):

A G -space X is called semi Cartan (S -Cartan) if every point of X has a thin S -neighborhood.

1.11. Definition (7):

A G -space X is called semi proper (S -proper) if each point of X has an S -small S -neighborhood.

1.12. Definition (8):

A function f from a topological space X into a topological space Y is called semi homeomorphism (S -homeomorphism) if f satisfies:

- (i) f is one-to-one and onto.
- (ii) f is continuous.
- (ii) f is semi open (S -open) i.e. $f(U)$ is S -open in Y for each open set U in X .

1.13. Theorem:

Let f be a continuous semi open function from a topological space X into a topological space Y . If A is S -open in X , then $f(A)$ is S -open in Y .

Proof:

Since A is S -open in X , then there exists an open set O in X such that $O \subseteq A \subseteq \overline{O}$. Therefore, $f(O) \subseteq f(A) \subseteq f(\overline{O})$.

Since f is S -open and O is open in X , then by (1.12) $f(O)$ is S -open in Y .

Since f is continuous, then $f(\overline{O}) \subseteq \overline{f(O)}$.

So $f(O) \subseteq f(A) \subseteq f(\overline{O}) \subseteq \overline{f(O)}$.

Hence $f(O) \subseteq f(A) \subseteq \overline{f(O)}$.

Since $f(O)$ is S -open in Y , then by (1.8) $f(A)$ is S -open in Y .

1.14. Definition (1):

Let (G, X, π_1) and (G, Y, π_2) be topological transformation groups. A continuous function $\lambda: X \rightarrow Y$ is called an equivariant function if λ satisfies:

For each $g \in G$, $x \in X$, $\lambda(\pi_1(g, x)) = \pi_2(g, \lambda(x))$. Or simply, $\lambda(gx) = g\lambda(x)$.

1.15. Definition (4):

A subset A of a topological group G is said to be syndetic in G if there is a compact subset K of G such that $G = AK$.

1.16. Definition (1,4):

Let X be a G -space and $x \in X$. Then the point x is said to be:

- i) Fixed point if $gx = x$ for each $g \in G$.
- ii) Periodic point if G_x is syndetic in G where G_x is the stability subgroup of G at x .

2. Some results on Semi Cartan G -space:

2.1. Theorem:

If X is an S -Cartan G -space then:

- (a) There is no fixed point.
- (b) There is no periodic point.

Proof:

- (a) Let $x \in X$ such that x is a fixed point.

Since X is S -Cartan, then x has U as a thin S -neighborhood in X .

Because x is a fixed point, then $gx = x$ for each $g \in G$.

So $gU \cap U \neq \emptyset$ for each $g \in G$.

That is $((U, U)) = G$.

Since $((U, U))$ is relatively compact in G , then G is compact.

But G is not compact, which leads to a contradiction.

Hence X has no fixed point.

- (b) Let $x \in X$ such that x is a periodic point.

Then G_x is a syndetic subgroup in G .

That is there is a compact subset K of G such that $G = G_x K$.

By (7) G_x is compact in G for each $x \in X$.

Thus G is compact

But that leads to a contradiction since G is not compact.

Hence X has no periodic point.

2.2. Theorem:

If X is an S -Cartan G -space, H is a closed subgroup of G and Y is an open subspace of X which is invariant under H , then Y is an S -Cartan H -space.

Proof:

By (4) we get (H, Y) is a topological transformation group. Since Y is a subspace of X and X is a completely regular Hausdorff space, then so is Y .

Since G is locally compact and H is a closed subgroup of G , then by (9) H is locally compact.

Hence Y is an H -space. To prove that Y is S -Cartan:

Let $y \in Y$, then $y \in X$.

Since X is S -Cartan then y has U as a thin S -neighborhood in X .

Let $U' = U \cap Y$.

Since Y is an open subspace of X , then by (10) we have U' to be an S -neighborhood of y in Y .

Since $((U', U')) \subseteq ((U, U))$ and because $((U, U))$ is relatively compact in G , then so is $((U', U'))$.

Since H is a closed subgroup of G , then $((U', U'))$ is relatively compact in H .

i.e. U' is a thin S -neighborhood of y in Y .

Thus Y is an S -Cartan H -space.

2.3. Theorem:

Let $\lambda: X \rightarrow Y$ be an equivariant S -homeomorphism function from an S -Cartan G -space X into a G -space Y , then Y is an S -Cartan G -space.

Proof:

Let $y \in Y$.

Since λ is onto, then there exists $x \in X$ such that $\lambda(x) = y$.

Since X is S -Cartan and $x \in X$, then x has U as a thin S -neighborhood.

Since λ is S -open and continuous, then by (1.13) $\lambda(U)$ is an S -neighborhood of y in Y .

To prove that $\lambda(U)$ is thin we have to prove that $((U, U)) = ((\lambda(U), \lambda(U)))$.

Since λ is 1-1 and equivariant function, then

$$g \in ((U, U)) \leftrightarrow gU \cap U \neq \emptyset \leftrightarrow \lambda(gU \cap U) \neq \emptyset \leftrightarrow \lambda(gU) \cap \lambda(U) \neq \emptyset \leftrightarrow g\lambda(U) \cap \lambda(U) \neq \emptyset \leftrightarrow g \in ((\lambda(U), \lambda(U))).$$

Hence $((U, U)) = ((\lambda(U), \lambda(U)))$.

Because $((U, U))$ is relatively compact in G , then so is $((\lambda(U), \lambda(U)))$.

i.e. $\lambda(U)$ is a thin S -neighborhood of y in Y .

Thus Y is an S -Cartan G -space.

2.4. Theorem:

If a G -space X has a star thin S -open set U , then X is an S -Cartan G -space.

Proof:

Let $x \in X$.

Since U is a star set, then there is $g \in G$ such that $gx \in U$.

Hence $x \in g^{-1}U$.

Since $\pi_g: X \rightarrow X$ is a homeomorphism for each $g \in G$, then by (1.13) $g^{-1}U$ is an S -neighborhood of x in X .

Since U is thin, then by (2) we get $((g^{-1}U, g^{-1}U))$ is relatively compact in G .

That is $g^{-1}U$ is a thin S -neighborhood of x in X .

Thus X is an S -Cartan G -space.

2.5. Theorem:

The topological sum $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_\alpha$ of any collection $\{X_\alpha\}_{\alpha \in \Lambda}$ of S -Cartan G -spaces, is also S -Cartan G -space.

Proof:

By (11) $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_\alpha$ is a G -space.

To prove that $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_\alpha$ is S -Cartan.

Let $x \in \sum_{\alpha \in \Lambda} X_\alpha$, then $x \in X_{\alpha_0}$ for some $\alpha_0 \in \Lambda$.

Since X_{α_0} is S -Cartan, then there exists a thin S -neighborhood U of x in X_{α_0} .

By (5) U is an S -neighborhood of x in $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_\alpha$.

Since $((U, U))$ is relatively compact in G , then U is a thin S -neighborhood of x in $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_\alpha$.

Thus $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_\alpha$ is an S-Cartan G-space.

3. Some results on Semi Proper G-space

3.1. Theorem:

If X is an S-proper G-space, then:

- a) There is no fixed point.
- b) There is no periodic point.

Proof:

a) Let $x \in X$ such that x is a fixed point.

Since X is S-proper, then there exists an S-small S-neighborhood U of x in X .

Since $x \in X$ and U is S-small, then there exists an S-neighborhood V of x which is thin relative to U .

Since x is a fixed point, then $gx=x$ for each $g \in G$.

So $gV \cap U \neq \emptyset$ for each $g \in G$.

That is $((V, U)) = G$.

Since $((V, U))$ is relatively compact in G , then G is compact.

But G is not compact, which leads to a contradiction.

Hence X has no fixed point.

b) Let $x \in X$ such that x is a periodic point.

Then G_x is a syndetic subgroup in G .

That is there is a compact subset K of G such that $G=G_x K$.

By [7] G_x is compact in G for each $x \in X$.

Thus G is compact.

But that leads to a contradiction since G is not compact.

Hence X has no periodic point.

3.2. Theorem:

If X is an S-proper G-space, H is a closed subgroup of G and Y is an open subspace of X which is invariant under H , then Y is an S-proper H -space.

Proof:

By (4), (H, Y) is a topological transformation group.

Since Y is a subspace of X and X is a completely regular Hausdorff space, then so is Y .

Since G is locally compact and H is a closed subgroup of G , then by (9), H is locally compact.

$\therefore Y$ is an H -space.

To prove that Y is S -proper.

Let $y \in Y \subseteq X$, then $y \in X$.

Since X is S -proper, then there exists an S -small S -neighborhood U of y in X .

Let $U_1 = U \cap Y$.

Since Y is an open subspace of X , then by (10), U_1 is an S -neighborhood of y in Y .

To prove that U_1 is S -small.

Let $x \in Y \subseteq X$, then $x \in X$.

Since U is S -small, then there exists an S -neighborhood V of x which is thin relative to U . i.e. $((V, U))$ is relatively compact in G .

Let $V_1 = V \cap Y$.

Since Y is an open subspace of X , then by (10), V_1 is an S -neighborhood of x in Y .

$\therefore ((V_1, U_1)) \subseteq ((V, U))$, then $((V_1, U_1))$ is relatively compact in G .

Since H is a closed subgroup of G , then by (9), $((V_1, U_1))$ is relatively compact in H .

i.e. U_1 is an S -small S -neighborhood of y in Y .

Thus Y is an S -proper H -space.

3.3. Theorem:

Let $\lambda: X \rightarrow Y$ be an equivariant S -homeomorphism function from an S -proper G -space X into a G -space Y , then Y is an S -proper G -space.

Proof:

Let $y \in Y$.

Since λ is onto, then there exists $x \in X$ such that $\lambda(x) = y$.

Since $x \in X$ and X is S -proper, then there exists an S -small S -neighborhood U of x in X .

Since λ is S -open and continuous, then by (1.13) $\lambda(U)$ is an S -neighborhood of y in Y .

To prove that $\lambda(U)$ is S -small.

Let $y' \in Y$.

Since λ is onto, then there exists $x' \in X$ such that $\lambda(x') = y'$.

Since $x' \in X$ and U is S -small, then there exists an S -neighborhood V of x' which is thin relative to U .

i.e. $((V, U))$ is relatively compact in G .

Since λ is S -open and continuous, then by (1.13) $\lambda(V)$ is an S -neighborhood of y' in Y .

To prove that $((V, U)) = ((\lambda(V), \lambda(U)))$.

Since λ is one-to-one and equivariant function, then:

$$g \in ((V, U)) \Leftrightarrow gV \cap U \neq \emptyset \Leftrightarrow \lambda(gV \cap U) \neq \emptyset \Leftrightarrow \lambda(gV) \cap \lambda(U) \neq \emptyset \Leftrightarrow$$

$$g\lambda(V) \cap \lambda(U) \neq \emptyset \Leftrightarrow g \in ((\lambda(V), \lambda(U)))$$

$$\therefore ((V, U)) = ((\lambda(V), \lambda(U))).$$

Since $((V, U))$ is relatively compact in G , then so is $((\lambda(V), \lambda(U)))$.

i.e. $\lambda(U)$ is an S -small S -neighborhood of y in Y .

Thus Y is an S -proper G -space.

3.4. Theorem:

If a G -space X has a star thin S -open set U , then X is an S -proper G -space.

Proof:

Let $x \in X$.

Since U is a star set, then there is $g_1 \in G$ such that $g_1 x \in U$.

Hence $x \in g_1^{-1}U$.

Since $\pi_g : X \rightarrow X$ is a homeomorphism for each $g \in G$, then by (1.13)

$g_1^{-1}U$ is an S -neighborhood of x in X .

To prove that $g_1^{-1}U$ is S -small.

Let $y \in X$, since U is a star set, then there is $g_2 \in G$ such that $g_2 y \in U$.

Hence $y \in g_2^{-1}U$ and $g_2^{-1}U$ is an S -neighborhood of y in X .

Since U is thin, then by [2], $((g_2^{-1}U, g_1^{-1}U))$ is relatively compact in G .

That is $g_1^{-1}U$ is an S -small S -neighborhood of x in X .

Thus X is an S -proper G -space.

3.5. Theorem:

The topological sum $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_\alpha$ of any collection $\{X_\alpha\}_{\alpha \in \Lambda}$ of S -proper G -spaces, is also S -proper G -space.

Proof:

By [11] $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_{\alpha}$ is a G-space.

To prove that $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_{\alpha}$ is S-proper.

Let $x \in \sum_{\alpha \in \Lambda} X_{\alpha}$, then $x \in X_{\alpha_0}$ for some $\alpha_0 \in \Lambda$.

Since X_{α_0} is S-proper, then there exists an S-small S-neighborhood U of x in X_{α_0} .

By (5) U is an S-neighborhood of x in $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_{\alpha}$.

To prove that U is S-small in $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_{\alpha}$.

Let $y \in \sum_{\alpha \in \Lambda} X_{\alpha}$, then we have two different cases:

1) If $y \in X_{\alpha_0}$.

Since U is S-small in X_{α_0} , then there exists an S-neighborhood V of y which is thin relative to U.

By (5) V is an S-neighborhood of y in $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_{\alpha}$.

Since ((V, U)) is relatively compact in G, then U is an S-small S-neighborhood of x in $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_{\alpha}$.

2) If $y \in X_{\alpha_1}$ for some $\alpha_1 \in \Lambda, \alpha_0 \neq \alpha_1$.

\therefore By (5) we can take $V=X_{\alpha_1}$ to be an S-neighborhood of y in $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_{\alpha}$, we

have:

$$((V, U)) = \{g \in G : gV \cap U \neq \emptyset\} = \{g \in G : gX_{\alpha_1} \cap U \neq \emptyset\}.$$

But $gX_{\alpha_1} \subseteq X_{\alpha_1}$ for each $\alpha \in \Lambda$ and $X_{\alpha} \cap X_{\beta} = \emptyset$ for each $\alpha \neq \beta$ in Λ .

$\therefore ((V, U)) = \emptyset$ which is relatively compact in G.

Hence U is an S-small S-neighborhood of x in $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_{\alpha}$.

i.e. In both cases we have U is an S-small S-neighborhood of x in $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_{\alpha}$.

Thus $\sum_{\alpha \in \Lambda} X_{\alpha}$ is an S-proper G-space.

REFERENCES

1. Bredon, G.E., "Introduction to compact Transformation Groups", Academic Press, New York and London (1972).
2. Palais, R.S., "On the Existence of slices for Actions of Non-compact Lie Groups", Ann. of Math., 73(2), March, 295-323 (1961).
3. Al-Attar, A.I. and Al-Srraai, S.J., "On Strongly proper Actions, National Journal of mathematics", 2002, (to appear).
4. Gottschalk, W.H. and Hedlund, G.A., "Topolical Dynamics", Amer. Math. Soc., Colloquium Publications, Vol. 36, Providence (1955).
5. Levin, N., "Semi open sets and semi continuity in topological spaces", Amer. Math. Monthly, 70, 36-41 (1963).
6. Bohn and Lee, "Semi Topological Groups", Amer. Math. Monthly, 72, 996-998 (1965).
7. Al-Sheikhly, A.H., "On Palais Semi proper G-space", Thesis submitted to the College of Science AL- Mustansiriya University (2003).
8. -----; On Proper mappings, J. Babylon, 6(3) (2001).
9. Willard, S., "General Topology", Addison-Wesley Inc., Mass. (1970).
10. Maheshwari, S.N. and prasad, R., "Some new Separation axiom", Annales Soc. Scient Bruxelles, 89 (1975).
11. Al-Attar, A.I. and Al-Jeburi, S.S., "On Adjunction space of proper G-spaces", National Journal of Mathematics, 2002, (to appear).

مجلة علوم المستنصرية

رئيس التحرير

الأستاذ الدكتور إحسان شفيق دميرداغ

مدير التحرير

الأستاذ الدكتور رضا إبراهيم البياتي

هيئة التحرير

أ. د. صبحي كمال حسون

أ. د. نجاه جواد العبيدي

أ. م. د. قيس جميل لطيف

أ. م. د. إنعام عبد الرحمن ملوكي

أ. م. د. نعمة محسن لفته

م. د. إيمان ناطق البياتي

عضو

عضو

عضو

عضو

عضو

عضو

المحتويات

رقم الصفحة	الموضوع
١٦-١	دراسة مقارنة معقدات انتقال الشحنة لأملاح ثنائية البيريدينوم مروان محمد فرحان الهيتي
٢٩-١٧	دراسة الاستخلاص المذيبى لأيونات عناصر المجموعة (IVB) بواسطة الكاشف العضوي الجديد (6-MBTAMeP) نغم محمود جواد الجمالي
٤٠-٣٠	مقارنة تجريبية بين مقدرات ML و Bayes لتوزيع كاما العام نادية جعفر فزع العبيدي، م. د. سعاد خلف سلمان، أ. م. د. طارق صالح عبد الرزاق
٥٣-٤١	تأثير الاضطرابات الشمسية على المعاملات الأيونوسفيرية فوق مدينة بغداد د. عوني أدوار عبد الأحد، د. وفاء حسن علي زكي، فهمي عبد الرحمن محمد فهمي

مجلة علوم المستنصرية / كلية العلوم / الجامعة المستنصرية

الفقرات أدناه تذكير بتعليمات النشر لمجلة علوم المستنصرية يرجى مراجعتها والتقيّد بها مع جزيل الشكر.

١. تقوم المجلة بنشر البحوث الرصينة التي لم يسبق نشرها في مكان آخر بعد إخضاعها للتقويم العلمي من قبل مختصين وبأي من اللغتين العربية أو الإنكليزية.

٢. يقدم الباحث طلبا تحريريا لنشر البحث في المجلة على أن يكون مرفقا بأربع نسخ من البحث مطبوعة على الحاسوب ومسحوب بطابعة ليزرية وعلى ورق ابيض قياس (A4) مع قرص مرن (Disk) محمل بأصل البحث ويرفض البحث الذي يكون عدد صفحاته أكثر من ١٥ صفحة وبضمنها الأشكال والجداول على أن لا يكون الحرف اصغر من قياس ١٢.

٣. يطبع عنوان البحث واسماء الباحثين (كاملة) وعناوينهم باللغتين العربية والإنكليزية على ورقة منفصلة شرط أن لا تكتب أسماء الباحثين وعناوينهم في أي مكان آخر من البحث، وتعاد كتابة عنوان البحث فقط على الصفحة الأولى من البحث.

٤. تكتب أسماء الباحثين كاملة بحروف كبيرة وفي حالة استخدام اللغة الإنكليزية وكذلك الحروف الأولى فقط من الكلمات (عدا حروف الجر والإضافة) المكونة لعنوان البحث، وتكتب عناوين الباحثين بحروف اعتيادية صغيرة.

٥. تقدم خلاصتان وافيتان لكل بحث، إحداها بالعربية والأخرى بالإنكليزية وتطبع على ورقتين منفصلتين بما لا يزيد على (٢٥٠) كلمة لكل خلاصة.

٦. تقدم الرسوم التوضيحية منفصلة عن مسودة البحث، وترسم على ورق شفاف (Tracing Paper) بالحبر الصيني الأسود، وترفق ثلاث صور لكل رسم وتكتب.

٧. يشار إلى المصدر برقم يوضع بين قوسين بمستوى السطر نفسه بعد الجملة مباشرة وتطبع المصادر على ورقة منفصلة، ويستخدم الأسلوب الدولي المتعارف عليه عند ذكر مختصرات أسماء المجلات.

٨. يفضل قدر الإمكان تسلسل البحث ليتضمن العناوين الرئيسية الآتية: المقدمة، طرائق العمل، النتائج والمناقشة، الاستنتاجات، المصادر، وتوضع هذه العناوين دون ترقيم في وسط الصفحة ولا يوضع تحتها خط وتكتب بحروف كبيرة عندما تكون بالإنكليزية.

٩. يتبع الأسلوب الآتي عند كتابة المصادر على الصفحة الخاصة بالمصادر: ترقيم المصادر حسب تسلسل ورودها في البحث، يكتب الاسم الأخير (اللقب) للباحث أو الباحثين ثم مختصر الاسمين الأولين فعنوان البحث، مختصر اسم المجلة، المجلد أو الحجم، العدد، الصفحات، (السنة). وفي حالة كون المصدر كتابا يكتب بعد اسم المؤلف أو المؤلفين عنوان الكتاب، الطبعة، الصفحات، (السنة) الشركة الناشرة، مكان الطبع.

١٠. بخصوص أجور النشر يتم دفع مبلغ (١٥٠٠٠) خمسة عشر ألف دينار عند تقديم البحث للنشر وهي غير قابلة للرد ومن ثم يدفع الباحث (١٥٠٠٠) خمسة عشر ألف دينار أخرى عند قبول البحث للنشر وبهذا يصبح المبلغ الكلي للنشر ثلاثون ألف دينار.

دراسة مقارنة معقدات انتقال الشحنة لأملاح ثنائية البيريدينيوم

مروان محمد فرحان الهيتي

قسم الكيمياء، كلية التربية، جامعة الأنبار، الرمادي، العراق

الخلاصة

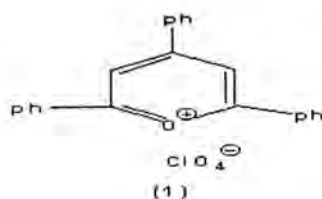
تم تحضير ثلاثة مركبات من أملاح البيريديليوم وتم تشخيصها بالطرق الطيفية (I.R., U.V.) ودراسة تفاعلات ثلاثة مركبات من أملاح البيريديليوم مع خمسة كواشف باحثة عن النواة وهي (مركبات ثنائية الأمين) وقد أظهرت هذه الدراسة تكوين ملح بركلورات ثنائي البيريدينيوم وتم تشخيصها بالطرق الطيفية (I.R., U.V.) ودراسة معقدات انتقال الشحنة لخمسة عشر ملحاً من بركلورات ثنائية البيريدينيوم المحضرة جميعها وتم تشخيصها بالطرق الطيفية (I.R., U.V.) ومقارنتها مع المواد الأولية.

ABSTRACT

Three compounds of Perylium Salts had been synthesized. The Products were diagnosed by the spectral methods (U.V., I.R.) in addition to the elements quantitative analyses. The Study of the reaction of three compounds of the Perylium Salts with five Di-amine compounds (Atom Searching reagents) and this study shows the formation of Di-Pyridinium Perchlorate Salts. The Products were diagnosed by the spectral methods (U.V., I.R.) in addition to the elements quantitative analyses. The Study of Charge Transition Complexes to fifteen Di-Pyridinium Perchlorate Salts. The Products were diagnosed by the spectral methods (U.V., I.R.) in addition to the elements quantitative analyses and comparing it with the reaction compounds.

المقدمة

أملاح البيريليوم مركبات عضوية غير متجانسة الشكل (١)، تتكون من جزئين أحدهما يحمل شحنة موجبة (١) وهو جزء عضوي مكون من حلقة البيريليوم الحاوية لخمس ذرات كربون وذرة أوكسجين واحدة (ثلاثي التكافؤ بشكل ملح اوكسونيوم ذات تهجين sp^2) تكون مجموعها حلقة سداسية تتعاقب ثلاث أو أصرة مزدوجة مع ثلاث أو اصر مفردة لتعطي ما يسمى بنظام باي الاروماتي (Aromatic π System). أما الجزء الآخر المكون لملح البيريليوم فيحمل شحنة سالبة ويكون لاعضوي مثل (أيون البركلورات ClO_4^-) (٢) أو (أيون رباعي كلورو حديدات $FeCl_4^-$) (٢) أو (أيون الهاليدات X^-) (٣) أو عضوي مثل (خامس كاربو ميثوكسي - سايكلو بنتاداي - يلايد (٢)).

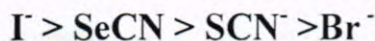


مركبات البيريليوم الطبيعية تكون فيها حلقة البيريليوم ملتحمة مع حلقة بنزين على شكل بنزوبيريليوم (فلافيليوم (٤)) أو ملتحمة مع حلقة بنزين على شكل (بنزو بيريليوم أو زنثيليوم). إن العديد من المركبات السابقة توجد في المملكة النباتية إذ أن معظم تويجات الأزهار الحمر والزرق تحوي في تركيبها مركبات انثو سيانين (anthocyanins) (٢) وتتفاعل أملاح البيريليوم المعوضة بمجاميع الكيلية أو اريلية مع عدد من الكواشف الباحثة عن النواة لتعطي في الغالب نواتج ذات حلقة اروماتية غير متجانسة أو متجانسة يشارك فيها الكاشف الباحث عن النواة بذرة واحدة أو ذرتين (٥). من هذه التفاعلات المهمة في هذا البحث. حيث تتفاعل أملاح البيريليوم مع الامينات الأولية (الكيلية أو اريلية) (٦) لتعطي أملاح البيريدينيوم المقابلة. وبصورة مشابهة تتفاعل الامينات الثنائية (الالكيلية أو الاريلية) $NH_2 - R - NH_2$ حيث أن $R = (C_6H_6)_n, (CH_2)_n$ لتعطي أملاح ثنائية البيريدينيوم (٦).

معقدات انتقال الشحنة

عام ١٩٤٩ لاحظ Hildbr and Benesi (٧) ظهور حزمة جديدة في طيف محلول اليود مع البنزين لا تظهر في طيف أي منهما على حدة في مذيب خامل. من هذا أن فكرة تكوين المعقدات هي أن الجزيئة التي لها القابلية على وهب الإلكترونات (D) (electron donor) والجزيئة التي لها القابلية على اكتساب الإلكترونات (A) (electron acceptor). ومن خلال التغيرات التي تحصل على حزم امتصاص الواهب أو المستقبل أو من خلال ظهور حزمة جديدة تعود إلي المعقد المتكون، ومن هذا يمكن تشخيص معقد انتقال الشحنة بطيف الأشعة فوق البنفسجية أو الأشعة تحت الحمراء.

كما ادخل العالم Mulliken (٨) تعبير معقد انتقال الشحنة لوصف نوع معين من المعقدات له ظاهرة مميزة فتوجد أصناف عديدة من المركبات التي تكون محاليل شديدة الألوان في الحالة الصلبة أو في المحاليل، علماً إن الخليط الملون لا يبدو انه مركب كيميائي جديد ومنه يتصف بالخواص الكيميائية لمكوناته. قسمت المواد الواهبة و المستقبلية للإلكترونات من قبل العالم Mulliken (٨) اعتماداً على قابليتها لتكوين معقدات إلى مركبات قوية ومركبات ضعيفة فالمركبات الواهبة القوية التي لها مزدوج إلكتروني واحد مثل الأمينات الالفاتية وأكسيد الأمين والايثارات. أما المواد الواهبة الضعيفة فهي مركبات تهب المزدوج الإلكتروني من خلال الاوربيتال المتأصرة كما هو الحال في الهيدروكربونات وخاصة الحلقية الصغيرة منها. درس العالم Balaban (٩) معقدات انتقال الشحنة لمركبات البيريليوم المعوضة مع اليود ووجد أن لمركبات البيريليوم المعوضة بمجاميع الكلورية في المواقع (٦،٤،٢) تظهر حزمتين لانتقال الشحنة مع اليود في حين تظهر حزمة واحدة عندما تكون هذه المواقع معوضة بمجاميع فنييل. وفسر هذا السلوك ربما يعود إلى حزمة انتقال شحنة ذات الطول الموجي الأقصر قد تكون مخفية تحت حزمة البيريليوم نفسه. بالإضافة إلى أيون اليود فقد وجد هناك أيونات لاعضوية أخرى مثل الثايوسيانات و السليونسيانات (٩) يمكن أن تهب الإلكترونات إلى حلقة البيريليوم وان قابلية منح الإلكترونات إلى حلقة البيريليوم تكون متزايدة حسب الترتيب الآتي:



بالإضافة إلى هذه الأيونات السالبة توجد أيونات عضوية سالبة ممكن أن تكون واهبة للإلكترونات. فقد لاحظ Hirochi (١٠) انتقال للشحنة بين أملاح البيريليوم مع (Tricyano methanide) و (1,1,3,3-Tetracyano propenide) وذلك من خلال ظهور حزمة إضافية عندما يكون الأيون السالب (Tricyanomethanide) بدلا من

(Perchlorate) مع أيون البيريليوم في المنطقة المرئية وبطول موجي (٥٣٨ نانومتر) وهذه الحزمة لا تعود إلى أي من الإيوانين في أطياهما وقد لوحظت هذه الحزمة أيضا في أملاح الثايوبيريليوم عند استعمال نفس الأيون السالب بطول موجي (٥٦٦ نانومتر).

المواد وطرائق العمل

تم تحضير أملاح البيريليوم بخطوتين اعتماداً على خطوات المصدر (١١). بعد إجراء بعض التغيرات لغرض زيادة النسبة المئوية للمنتج. وتم مقارنة الخواص الفيزيائية والحزم الرئيسية لطيف (I.R., U.V.) وظهرت أنها مطابقة. ولنفس المصدر السابق تم تحويل أملاح البيريليوم إلى أملاح البيريدينوم وبالاتماد على الخطوات بعد إجراء التغيرات تم تحويل أملاح البيريليوم المحضرة بالخطوة الأولى إلى أملاح ثنائية البيريدينوم و بعد مقارنة الخواص الفيزيائية وبعض الحزم الرئيسية لطيف (I.R., U.V.) أظهرت النتائج أنها مطابقة.

تحضير أملاح البيريليوم (١٢)

الخطوة الأولى: تحضير بنزال اسيتوفينون (الجالكون)

أضيف الاسيتوفينون النقي (٢٦ غم، ٠,٢٢ مول) إلى محلول هيدروكسيد الصوديوم (١١ غم) في الايثانول (٦٠ سم^٣) والماء المقطر (١٠٠ سم^٣) مع التحريك المستمر بواسطة محرك ميكانيكي. أضيف بعدها بنزالديهايد نقي (٢٣,٢ غم، ٠,٢٢ مول) تدريجياً مع المحافظة على درجة الحرارة أقل من (٢٥ م°) استمرت عملية التحريك لمدة ساعتين ونصف. وترك المزيج في درجة حرارة الصفر المئوي لمدة (٢٤ ساعة). بعدها رشح الراسب المتكون وغسل بالماء البارد ثم بالايثانول البارد وأعيدت بلورته بالايثانول (٩٥ %) فأعطى بلورات ابرية صفراء شاحبة درجة انصهارها (٥٢-٥٣,٥ م°) وكان وزن الناتج (٢٧,٤ غم) أي نسبة المنتج (٩٤,٨ %). باستعمال هذه الطريقة تم تحضير ثلاث مركبات من الجالكون كما يلاحظ من الجدول (١).

الخطوة الثانية : تحضير أملاح البيريليوم

أضيف (ميثا-كلورو بنزال اسيتوفينون) جالكون (١٠ غم، ٠,٠٤١ مول) إلى الاسيتوفينون (٤,٩٢ غم، ٠,٠٤١ مول) وكلوريد الحديدك اللامائي (١٦ غم) أضيف بعدها حامض الخليك اللامائي (١٠٠ سم^٣) بصورة تدريجية مع التحريك المستمر بواسطة محرك مغناطيسي (عند إضافة الحامض حصل تفاعل باعث للحرارة وتلون المحلول بلون احمر داكن).

سخن المزيج على حمام مائي مع التحريك لمدة ساعتين ونصف بعدها ترك ليبرد بدرجة حرارة المختبر (٢٥°م) تكون راسب بلوري بني رشح وغسل بحامض الخليك ثم بخلات الاثيل وكلن وزن الناتج (١٣,٦٦غم) أي نسبة المنتج (٧٣,١٩%). بهذه الطريقة تم الحصول على كلورو حديدات البيريديوم. بعدها تمت إذابة رابع كلورو حديدات ٦,٢-ثنائي فنيل-٤-ميثا-كلورو فنيل البيريديوم (١,٥ غم) في (٣ لتر ماء) رشح للتخلص من الرواسب الغير الذائبة وأضيف للراشح الرائق (١٢-٢٠ سم^٣) من حامض البركلوريك (٧٠ %) بصورة تدريجية إلى حين اكتمال ترسيب جميع البركلورات رشح الراسب وغسل بحامض الخليك ثم أعيدت بلورته من حامض الخليك فأعطت بلورات ابرية صفراء درجة انصهارها (٢١٨-٢٢٠°م). شخص الناتج بالطرق الطيفية (I.R, U.V., C.H.N.)، بهذه الطريقة تم تحضير ثلاث أملاح بيريديوم يلاحظ الجدول (٢).

تحضير أملاح ثنائية البيريدينيوم (١٣,١٢)

تحضير بركلورات بس-(N)-(باي فنيل)-٦,٤,٢-ثلاثي فنيل البيريدينيوم

أضيف تدريجياً محلول (Benzidin) (٠,٢٢ غم، ٠,٠٠١٢ مول) المذاب في الايثانول إلى معلق بركلورات ٦,٤,٢-ثلاثي فنيل البيريديوم (١ غم، ٠,٠٠٢٤ مول) في (١٥ سم^٣، ايثانول ٩٥%) حرك المزيج باستمرار. سخن المزيج في حمام مائي مع التحريك باستخدام مكثف عاكس لمدة ثلاث ساعات ونصف إلى أن أصبح لون المحلول عديم اللون. بعد الانتهاء من التسخين برد إلى درجة الصفر المئوي فترسب ملح البيريدينيوم، أضيفت كمية من ثنائي اثيل ايثر ترسبت كمية أخرى من ملح البيريدينيوم. رشح الراسب وغسل بالايثانول وأعيدت بلورته من الايثانول فأعطى راسباً اخضر فاتح اللون (٠,٣ غم) درجة انصهارها (٢٠٧-٢٠٨,٥°م) وكانت نسبة المئوية للناتج (٧٣%). باستخدام هذه الطريقة تم تحضير خمسة عشر ملحاً من بركلورات البيريدينيوم. يلاحظ الجدول (٣) وكما يوضح الجدول (٤) التحليل الكمي للعناصر.

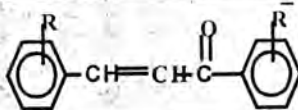
تحضير معقدات انتقال الشحنة

أضيف (٢٦ ملغرام، ٠,٤ ملليمول) من سيانيد البوتاسيوم المذاب في (١٥ سم^٣) من ثنائي كلورو-ميثان (DCM) إلى (٨٣,٢ ملغرام، ٠,٢ ملليمول) من (بركلورات بس-(N)-(باي فنيل)-٦,٤,٢-ثلاثي فنيل البيريدينيوم) في (١٠ سم^٣) من ثنائي كلورو-ميثان، حرك الخليط جيداً وتلون المحلول باللون البني المائل للاحمرار رشح وترك ليحف في درجة حرارة المختبر.

حصلنا على راسب برتقالي درجة انصهاره (١٦٧-١٦٩ م°) تم تشخيص الناتج بالطرق الطيفية (I.R., U.V., C.H.N.), باتباع هذه الطريقة تم الحصول على معقدات صلبة من أملاح البيريدينيوم، كما يلاحظ من الجدول (٥).

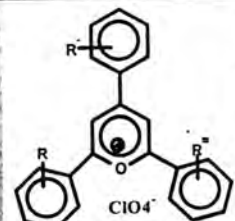
جدول (١)

بعض البيانات الفيزيائية التجريبية لمشتقات البنزال اسيتوفينون

شكل الناتج	المنتج (%)	درجة الانصهار (درجة مئوية)	زمن التحريك			رقم الترتيب
				R	R'	
بلورات ابرية صفراء شاحبة	٩٤,٨	٥٣,٥-٥٢	٣,٠	H	H	A
بلورات ابرية بيضاء شاحبة	٨٧,٣	٧٩-٧٨	١,٥	H	m-Br	B
بلورات ابرية صفراء شاحبة	٧٨,٥	٥١-٥٠	٢,٠	H	m-Cl	C

جدول (٢)

بعض البيانات الفيزيائية التجريبية لأملح البيريليوم

رقم الترتيب				شكل الناتج بعد البلورة	درجة الانصهار (درجة مئوية)	التحليل الكمي للعناصر عملي (المحسوب فعلياً) %			
	R'	R''	R			الكربون	الهيدروجين	الكلور	النيتروجين
a1	H	H	H	بلورات ابرية صفراء شاحبة	٢٨٧-٢٨٦	٦٥,٨٤ (٦٧,٥٧)	٣,٩٥ (٤,١٩)	٨,٢٢ (٨,٦٧)	
b2	H	m-Br	H	بلورات ابرية صفراء شاحبة	٢٢٠-٢١٩	٥٦,٦٠ (٥٦,٦٤)	٣,١١ (٣,٣٠)	٧,٢١ (٧,٢٧)	١٥,٩٣ (١٦,٣٨)
c3	H	m-Cl	H	بلورات ابرية صفراء	٢٢٠-٢١٨	٦١,٨٨ (٦٢,٣٢)	٣,٤٨ (٣,٦٣)	١٥,٧٢ (١٥,٩٩)	

جدول (٣)

البيانات التجريبية والفيزيائية لبركلورات ثنائية البيريدينوم

نسبة المنتج %	درجة الانصهار (درجة مئوية)	لون الناتج بعد التبلور	الصيغة الجزيئية للمركب الناتج	مدة التسخين (ساعة)	المواد المتفاعلة	
					مركبات ثنائية الأمين	ملح البيريديوم
٧٣,٥	٢٠٨,٥-٢٠٧	راسب أخضر فاتح	$C_{58}H_{42}N_2^+ Cl_2O_8^-$	٣,٥	Benzidine	la
١٦,٠	٢٠٨-٢٠٦	راسب قهوائي داكن	$C_{58}H_{40}Cl_2N_2^+ Cl_2O_8^-$	٥,٠		lc
١٥,٥	١٢٨-١٢٧	راسب قهوائي محمر	$C_{58}H_{40}Br_2N_2^+ Cl_2O_8^-$	٥,٥		lb
٩٦,٧	٢٨٠-٢٧٩	راسب أخضر داكن	$C_{60}H_{46}N_2^+ Cl_2O_8^-$	٦,٠	O - Tolidine	la
٤٣,٨	١٩٩-١٩٨	راسب قهوائي داكن	$C_{60}H_{44}Br_2N_2^+ Cl_2O_8^-$	٥,٥		lc
١٧,٧	١٢٤-١٢٣	راسب قهوائي داكن	$C_{60}H_{44}Cl_2N_2^+ Cl_2O_8^-$	٥,٠		lb
٢١,٨	٢٨٠-٢٧٩	راسب أخضر فاتح	$C_{52}H_{38}N_2^+ Cl_2O_8^-$	٦,٥	m-Phenyldiamine	la
٢٢,٦	٢٥٩-٢٥٨	راسب أخضر داكن	$C_{52}H_{36}Br_2N_2^+ Cl_2O_8^-$	٦,٠		lc
٤٤,٢	٢١٩,٥-٢١٩	راسب أخضر	$C_{52}H_{36}Cl_2N_2^+ Cl_2O_8^-$	٦,٠		lb
٦٦,٤	١٩٨-١٩٦	راسب برتقالي	$C_{52}H_{46}N_2^+ Cl_2O_8^-$	٤,٠	1,6 - Diaminohaxaine	la
٣٤,٤	٢٥١-٢٥٠	راسب برتقالي مائل للاحمرار	$C_{52}H_{44}Cl_2N_2^+ Cl_2O_8^-$	٤,٥		lc
٢٣,٥	٢٨٤,٥-٢٨٣	راسب برتقالي مائل للاحمرار	$C_{52}H_{44}Br_2N_2^+ Cl_2O_8^-$	٤,٥		lb
٢٥	٢٥٨-٢٥٧	راسب قهوائي داكن	$C_{47}H_{34}N_2O^+ Cl_2O_8^-$	٦,٠	Urea	la
١٩,٣	٢٥٤-٢٥٣	راسب قهوائي	$C_{47}H_{32}Br_2N_2O^+ Cl_2O_8^-$	٦,٥		lc
١٥,٥	٢٥٨-٢٥٧	راسب قهوائي داكن	$C_{47}H_{32}Cl_2N_2O^+ Cl_2O_8^-$	٦,٥		lb

جدول (٤)

بيانات التحليل الكمي للعناصر لأملاح ثنائية البيريدينوم

المركب 2	الصيغة الجزيئية (الوزن الجزيئي)	التحليل الكمي للعناصر العملي (المحسوب فعلياً) %			
		الكربون	الهيدروجين	النايتروجين	الكلور
a	$C_{58}H_{42}N_2^+ Cl_2O_8^-$ (965.844)	٧٢,٠٦ (٧٢,١٣)	٤,٣١ (٤,٣٨)	٢,٢٨ (٢,٩٠)	٧,١٢ (٧,٣٤)
b	$C_{58}H_{40}Cl_2N_2^+ Cl_2O_8^-$ (1034.376)	٦٥,٩٨ (٦٧,٣٥)	٣,٨٠ (٣,٨٩)	٢,٠٦ (٢,٧١)	١٢,٩٦ (١٣,٧١)
c	$C_{58}H_{40}Br_2N_2^+ Cl_2O_8^-$ (1123.648)	٦١,٨٨ (٦١,٩٩)	٣,٤٣ (٣,٥٨)	٢,١٨ (٢,٤٩)	٦,٠٩ (٦,٣١)
d	$C_{60}H_{46}N_2^+ Cl_2O_8^-$ (993.894)	٧٢,٤٩ (٧٢,٥١)	٤,٥٦ (٤,٦٦)	٢,٤٢ (٢,٨٢)	٧,٠٦ (٧,١٣)
e	$C_{60}H_{44}Br_2N_2^+ Cl_2O_8^-$ (1151.698)	٦٢,٤٦ (٦٢,٥٧)	٣,٨٠ (٣,٨٥)	٢,٣٩ (٢,٤٣)	٦,١٠ (٦,١٦)
f	$C_{60}H_{44}Cl_2N_2^+ Cl_2O_8^-$ (1062.786)	٦٧,٧٩ (٦٧,٨١)	٤,٠٨ (٤,١٧)	٢,٦٠ (٢,٦٤)	١٣,٣٠ (١٣,٣٤)
g	$C_{52}H_{38}N_2^+ Cl_2O_8^-$ (886.735)	٦٩,٩٨ (٧٠,٢١)	٤,٠٨ (٤,٣٠)	٢,٨٦ (٣,١٥)	٧,٧٨ (٧,٧٩)
h	$C_{52}H_{36}Br_2N_2^+ Cl_2O_8^-$ (1047.557)	٥٩,٥٤ (٥٩,٦٢)	٣,٤١ (٣,٤٦)	٢,٦١ (٢,٦٧)	٦,٧٠ (٦,٧٧)
i	$C_{52}H_{36}Cl_2N_2^+ Cl_2O_8^-$ (958.645)	٥٥,٨٨ (٦٥,١٥)	٣,٦٩ (٣,٧٨)	٢,٨٧ (٢,٩٢)	١٤,٧٦ (١٤,٧٩)
j	$C_{52}H_{46}N_2^+ Cl_2O_8^-$ (897.806)	٦٩,٥٧ (٦٩,٥٧)	٥,١٠ (٥,١٦)	٣,٠٦ (٣,١٢)	٧,٨٩ (٧,٩٠)
k	$C_{52}H_{44}Cl_2N_2^+ Cl_2O_8^-$ (699.698)	٤٦,٦٢ (٦٤,٦١)	٤,٥٠ (٤,٥٨)	٢,٤٣ (٢,٩١)	١٤,٤٩ (١٤,٦٧)
l	$C_{52}H_{44}Br_2N_2^+ Cl_2O_8^-$ (1055.61)	٥٩,١٢ (٥٦,١٧)	٤,١١ (٤,٢١)	٢,٥٤ (٢,٦٥)	٦,٦١ (٦,٧٢)
m	$C_{47}H_{34}N_2O^+ Cl_2O_8^-$ (841.666)	٦٦,٨٩ (٦٧,٠٧)	٣,٩٧ (٤,٠٧)	٣,٠٨ (٣,٣٣)	٨,٣٢ (٨,٤٢)
n	$C_{47}H_{32}Br_2N_2O^+ Cl_2O_8^-$ (999.47)	٥٦,٤٧ (٥٦,٤٨)	٣,١٨ (٣,٢٢)	٢,٦٣ (٢,٨٠)	٦,٧٨ (٧,٠٩)
o	$C_{47}H_{32}Cl_2N_2O^+ Cl_2O_8^-$ (910.558)	٦١,٨٥ (٦١,٩٩)	٣,٤٧ (٣,٥٤)	٢,٩٩ (٣,٠٨)	١٥,٤٨ (١٥,٥٧)

جدول (٥)

البيانات التجريبية والفيزيائية والتحليل الكمي للعناصر لمعقدات انتقال الشحنة

التحليل الكمي للعناصر العنصري (المحسوب فقط) %					درجة الانصهار (ملوية)	لون الناتج بعد التبلور	الصيغة الجزيئية (الوزن الجزيئي)	المواد المتفاعلة	
البروم	الكلور	النايتروجين	الهيدروجين	الكربون				KCN	ملح ثنائي البيريدينوم
		٦,٨٤ (٧,١٠)	٥,١٣ (٥,٥٥)	٨٧,٩٢ (٨٨,٠٣)	١٦٩-١٦٧	راسب برتقالي	$C_{58}H_{42}N_7^+ C_2N_2^-$ (818.952)	KCN	2a
	٧,٩٩ (٨,١٣)	٦,٣١ (٦,٥٥)	٤,٥١ (٥,٠٢)	٨١,١٣ (٨١,٩٨)	١٨٩-١٨٨	راسب قهواني داكن	$C_{58}H_{40}Cl_2N_7^+ C_2N_2^-$ (887.484)	KCN	2b
١٦,٣٦ (١٦,٧٨)		٥,٧٣ (٥,٩٨)	٤,١٠ (٤,٤٤)	٧٣,٧١ (٧٣,٩٩)	١٠٣-١٠٢	راسب احمر داكن	$C_{58}H_{40}Br_2N_7^+ C_2N_2^-$ (976.756)	KCN	2c
		٦,٦١ (٦,٧٧)	٥,٤٣ (٥,٨٧)	٨٧,٨٤ (٨٧,٩٦)	١٦٠-١٥٩	راسب أخضر داكن	$C_{60}H_{40}N_7^+ C_2N_2^-$ (847.002)	KCN	2d
١٥,٩١ (١٦,٤٥)		٥,٥٧ (٥,٦٥)	٤,٣٨ (٥,٠٥)	٧٤,٠٤ (٧٥,٢٢)	١٥٣-١٥٢	راسب برتقالي محمر	$C_{60}H_{44}Br_2N_7^+ C_2N_2^-$ (1004.806)	KCN	2e
	٧,٧٤ (٧,٨٥)	٦,١١ (٦,٥٣)	٤,٨٠ (٤,٩٨)	٨١,٢٣ (٨١,٥٥)	١٠٣-١٠١	راسب قهواني داكن	$C_{60}H_{44}Cl_2N_7^+ C_2N_2^-$ (915.894)	KCN	2f
		٧,٥٧ (٨,٠٢)	٥,١٤ (٥,٣٣)	٨٧,٥٨ (٨٨,١٢)	١٦٣-١٦٢	راسب أخضر فاتح	$C_{52}H_{38}N_7^+ C_2N_2^-$ (739.861)	KCN	2g
١٧,٧٤ (١٧,٩٨)		٦,٢٢ (٦,٤٧)	٣,١٠ (٤,٠١)	٧١,٩٥ (٧٢,٣٢)	١٤٦-١٤٥	راسب أخضر داكن	$C_{52}H_{36}Br_2N_7^+ C_2N_2^-$ (900.665)	KCN	2h
	٨,٧٣ (٨,٩)	٦,٩٠ (٧,٠٢)	٤,٤٣ (٤,٨٨)	٧٩,٨٣ (٨٠,٠٢)	١٥٩-١٥٧	راسب أخضر داكن	$C_{52}H_{36}Cl_2N_7^+ C_2N_2^-$ (811.747)	KCN	2i
		٧,٤٦ (٧,٨٨)	٦,١٣ (٦,٢٤)	٨٦,٣٠ (٨٦,٧٩)	١٧٧-١٧٦	راسب برتقالي مائل للأحمر	$C_{52}H_{40}N_7^+ C_2N_2^-$ (750.908)	KCN	2j
	٤,٣٢ (٤,٥٤)	٦,٨٣ (٧,٠١)	٥,٣٧ (٥,٨٨)	٧٩,٠٤ (٧٩,٩٧)	١٠٦-١٠٥	راسب قهواني داكن	$C_{52}H_{44}Cl_2N_7^+ C_2N_2^-$ (819.8)	KCN	2k
١٧,٥٩ (١٧,٩)		٦,١٦ (٦,٩٦)	٤,٨٤ (٥,٠١)	٧١,٣١ (٧١,٣٤)	١٥١-١٥٠	راسب برتقالي مائل للأحمر	$C_{52}H_{44}Br_2N_7^+ C_2N_2^-$ (908.712)	KCN	2l
		٨,٠٦ (٨,٦٣)	٤,٨٩ (٤,٩٨)	٨٤,٦٣ (٨٤,٨٧)	١٦٤-١٩٣	راسب احمر داكن	$C_{47}H_{14}N_7O^+ C_2N_2^-$ (694.765)	KCN	2m
١٨,٧٥ (١٨,٨)		٦,٥٧ (٦,٨٧)	٣,٧٥ (٣,٩٨)	٦٨,٩٧ (٦٩,٤٤)	١٤٦-١٤٥	راسب برتقالي مائل للأحمر	$C_{47}H_{12}Br_2N_7O^+ C_2N_2^-$ (852.572)	KCN	2n
	٩,٢٩ (٩,٥٤)	٧,٣٣ (٧,٥٢)	٤,١٩ (٤,٥٦)	٧٦,٩٩ (٧٧,٣٦)	١٤٩-١٤٨	راسب برتقالي محمر	$C_{47}H_{12}Cl_2N_7O^+ C_2N_2^-$ (763.66)	KCN	2o

النتائج والمناقشة

أملاح ثنائية البيريدينيوم: تفاعل بركلورات ٦،٤،٢- ثلاثي فنيل (أريل) البيريديوم مع مركبات ثنائية الأمين:

في هذا الجزء تم تحضير خمسة عشر مركباً من مشتقات بركلورات ثنائي- (٦،٤،٢- ثلاثي فنيل (أريل) البيريديوم)، وذلك من مفاعلة بركلورات ٦،٤،٢- البيريديوم (المحضرة مسبقاً الجدول (٢)) (١٣،١٢) مع مركبات ثنائية الأمين المعوضة بمجاميع دافعة أو ساحبة للإلكترونات بنسبة ٢: ١ على التوالي.

طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (U.V.) لأملاح ثنائية البيريدينيوم:

بعد فحص أطيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (U.V.) لأملاح ثنائية البيريدينيوم وجدنا تشابهاً في بعضها واختلافاً واضحاً في البعض الآخر من حيث مواقع حزم الامتصاص أو شدتها و الطول الموجي. ويتضمن طيف (U.V.) لأملاح ثنائية البيريدينيوم قمتي امتصاص رئيسيتين تظهر الأولى في طول موجي طويل وتسمى حزمة (X) والأخرى تظهر في طول موجي قصير وتسمى حزمة (Y). عند إجراء مقارنة طيف (U.V.) لأملاح ثنائية البيريدينيوم مع أملاح البيريديوم المناظرة نجد الأخيرة تظهر في طول موجي أعلى من الأولى كذلك لوحظ إن معامل الانطفاء تكون أعلى، كما يلاحظ من الجدول (٦).

طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R.) لمركبات ثنائية البيريدينيوم

من خلال دراسة أطيف الأشعة تحت الحمراء (I.R.) لمركبات ثنائية البيريدينيوم، لوحظ تشابه واضح لعدد من الحزم التشخيصية لها نذكر منها:

١. حزمة امتصاص عريضة وقوية جداً تظهر متمركزة بالمواقع (١١٠٠-١٠٨٠ سم^{-١}) نسبت إلى أيون البركلورات السالب (ClO₄).
٢. حزمة قوية الشدة في المواقع (١٢٠٢-١٣٦٠ سم^{-١}) نسبت إلى ذبذبة الانحناء للاصرة (C-N⁺=).

٣. حزمتان قويتان في المواقع (١٦٨٩-١٥٠١ سم^{-١}) و أحياناً تتداخل مع بعض الحزم التي تظهر في نفس منطقة الطيف لحلقة الفينيل. نسبت هاتان الحزمتان إلى ذبذبة التمطي للاصرة (C=N⁺-).

٤. حزم مختلفة المواقع والشدة (١٤٠٢-١٥٤٣-١٦٥٠ سم^{-١}) و تظهر أحيانا حزمة واحدة متداخلة مع الحزم العائدة ($C=N^+$) لحلقة البيريدينيوم التي تظهر في نفس منطقة الطيف. نسبت هذه الحزم إلى ذبذبة التمطي للاصرة ($C=C$) الاروماتية لحلقة الفنيل.
٥. حزمة امتصاص متوسطة الشدة في المواقع (٨٠٢-٨٩٧ سم^{-١}) نسبت إلى ذبذبة الثني خارج مستوى حلقة البيريدينيوم للاصرة ($C-H$).
٦. مجموعة من الحزم في المواقع (٦١٠-٧٥٨-٨٩٨ سم^{-١}) نسبت هذه الحزم إلى ذبذبة الانحناء للاصرة ($C-H$) خارج مستوى حلقة الفنيل. بالإضافة إلى وجود حزم متفرقة تعود إلى المجاميع المعوضة على حلقات الفنيل، كما يلاحظ في الجدول (٧).

معقدات انتقال الشحنة

عندما تكون محاليل أملاح البيريديليوم على شكل (كبريتات، فلوروبورات، بركلورات) التي تحتوي على مجاميع الكيلية في المواقع (٢، ٤، ٦) تكون عادةً عديمة اللون (١٤)، وعندما تعوض هذه المركبات تدريجياً بمجموعة فنيل أو اريل تبدأ باكتساب لون واضح حيث تصبح ذات لون اصفر وعندما تكون مجموعتين أو ثلاث مجاميع فنيل تصبح اصفر متوهج (١٥)، الظاهر أن أيون البركلورات لا يستطيع تكوين تداخل انتقال شحنة مع حلقة البيريديليوم. ولأجل القيام بدراسة طيفية بسيطة محددة حول إمكانية تكوين معقدات انتقال الشحنة بين مركبات ثنائية البيريدينوم (كأيون مكتسب) مع أيون السيانيد كأيون (واهب) تم اختيار سيانيد البوتاسيوم. تم تحضير خمسة عشر ملحاً من معقدات انتقال الشحنة. من تفاعل أملاح ثنائية البيريدينوم مع سيانيد البوتاسيوم في محاليلهما من ثنائي كلوريد-المثليين، بنسبة ٢:١ على التوالي. من خلال الشكل الهندسي لأملاح ثنائية البيريدينوم يضاف عليها خاصية ملائمة لتكوين معقدات انتقال الشحنة بسهولة لأنها ذات مستوى تسمح للأيون السالب أن يقترب من مركز الشحنة الموجبة للنايتروجين.

طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (U.V.) لمعقدات انتقال الشحنة

من خلال دراسة أطيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية لمعقدات انتقال الشحنة وإجراء مقارنة مع أطيف المواد الأولية المتمثلة بأملاح ثنائية البيريدينوم والسيانيد كلاً على

انفراد لاحظنا ظهور حزمة في طول موجي أعلى نسبت إلى حزمة انتقال الشحنة. يلاحظ الجدول (٨).

طيف الأشعة تحت الحمراء (I.R.) لمعدات انتقال الشحنة:

من خلال تفحص أطياف الأشعة تحت الحمراء (I.R.) لمعدات انتقال الشحنة وأجراء مقارنة مع المواد الأولية المتمثلة بمركبات ثنائية البيريدينوم وسيانيد البوتاسيوم. لاحظنا وجود تشويش ضئيل في الطيف الاهتزازي لكل من الواهب و المستقبل. يلاحظ الجدول (٩).

جدول (٦)

بيانات طيف الأشعة فوق البنفسجية و المرئية (U.V.) لأملاح ثنائية البيريدينوم

Y		X		المركب 2
log E	λ_{max} nm	log E	λ_{max} nm	
٤.٦٧٥	٢٧٠,٠	٤,٣٣٧	٤٠٦,٠	a
٤,٣٥٩	٢٦٥,٠	٥,٠٤٩	٣٠٤,٠	b
٤,٧٧٦	٢٦٠,٠	٤,٨٣٩	٣٠٤,٠	c
٤,٨٣١	٢٧٥,٠	٤,٦٠٨	٣٠٤,٠	d
٥,١٣٩	٣٠٤,٠	٤,٨٥٢	٣٦٢,٠	e
٤,٣٤٧	٢٦٥,٠	٥,٠٢٣	٣٠٥,٠	f
٤,٢٧٩	٣٥١,٠	٤,٤١٦	٤١٠,٠	g
٤,٨٧٥	٣٣٢,٠	٤,٧٩٥	٤١١,٠	h
٤,٦٠٥	٢٧٠,٠	٤,٤٣٩	٤٠٩,٠	i
٤,٧٣٢	٢٦٥,٠	٥,٣٣٣	٣٠٤,٠	j
٤,٠٩٨	٢٤٩,٠	٤,٦٩٨	٣٠٤,٠	k
٤,١٧٦	٢٧٠,٠	٤,٨١١	٤١٣,٠	l
٤,٠١٨	٢٤٧,٠	٤,٦١٥	٤١١,٠	m
٤,٨٥٧	٣٤١,٠	٤,٧٥١	٤١١,٠	n
٤,٨٨٩	٢١٤,٠	٤,٩٨١	٤١٢,٠	o

جدول (٧)

بيانات طيف (I.R.) لمركبات ثنائية البيريدينوم

حزم متفرقة		C-N ⁺ =	C-H لحقات الفينيل	C-H حلقة البيريدينوم	C=C لحقات الفينيل	C=N ⁺ - حلقة البيريدينوم	ClO ₄ ⁻	التركيب
سم ^١	المجموعة							
		١٢٥٠	٨٩٨،٧٩٨،٧٠٢،٦٤٩	٨٤٨	١٦٤٨،١٦٤٦،١٤٥٠،١٤٠٣	١٥٠٢	١١٠٠	A
٧٦٩	C-Cl	١٣٢٤	٧٢٥،٧٠٤،٦٩٨	٨٣٥	١٥٤٣،١٥٠٢،١٤٦٢،١٤٥٠	١٦٠٢-١٥٩٤	١٠٩٥	b
٦٩٨	C-Br	١٣٦٠	٨٠٥،٧٩٨،٧٥٢	٨٥٦	١٤٨٥،١٤٦٢،١٤٣٠	١٦٨٩-١٦٧٠	١٠٩٨	c
١٤٢٠-١٣٩٢	C-CH ₃	١٢٩٨	٨٩٧،٦٩٩	٨٩٧	١٥٠٣،١٤٩٨،١٤٥٢،١٤٠٢	١٥٨٨،١٦٠٢	١٠٩٦	d
١٣٦٠-١٣٢٠ (٦٨٩)	C-Br، C-CH ₃	١٢٠٥	٧٩٨،٧٢٠،٦٨٩	٨٠٤	١٥٩٨،١٤٠٥	١٥٠٧،١٥٩٨	١٠٨٥	e
١٤١٦-١٣٨٠ (٨٤٩)	C-Cl، C-CH ₃	١٢٩٧	٧٩٩،٧٨٧،٧٥٨،٦٩٠	٨٥٤	١٥١٠،١٤٠٧	١٥٠٢،١٥٩٩	١٠٩٣	f
١٤١٠-١٣٥٠	C-CH ₃	١٢٩٨	٧٥٨،٧٠٣،٦٥٠	٨٠٤	١٦٥٠،١٤٨٤	١٦٤٧-١٥٩٥	١٠٩٩	g
٦٨٨	C-Br	١٢٤٨	٧٦٨،٧٢٠،٦٧٩،٦١٠	٨٤٩	١٦٥٢،١٦١٠،١٥٩٨،١٤٠١	١٥٠١،١٥٥٣	١٠٩٧	h
٨٥٢	C-Cl	١٢٤٧	٧٥١،٧٠٨،٦٥٣	٨٠٢	١٦٠٨،١٤٠٤	١٥٠١،١٦٠٨	١٠٩٦	i
٨٩٨	C-CH ₃	١٢٤٨	٨٥٠،٧٩٨،٧٥٧،٧٢٨	٨٠٨	١٦٥٠،١٤٤٨	١٥٠٢،١٦٣٠	١٠٩٨	j
٨٤٢،٩٤٢	C-Cl، C-CH	١٢٠٨	٧٩٨،٧٥٤،٧٠٢	٨٠٢	١٦٠٦،١٤٠٠	١٦٠٦-١٥٠٦	١٠٨٤	k
٦٩٨،٩٥٨	C-Br، C-CH	١٢٥٠	٧٥٢،٦٩٨،٦٥٠	٨٤٨	١٦٠٤،١٤٥٠	١٦٠٤-١٥٢٠	١٠٨٨	l
١٧٢٠،١٦٩٨	C=O	١٢٠٤	٨٤٢،٧٨٩،٧١٠،٦٨٩	٨٠٤	١٦٥٢،١٤٥٢	١٦٤٨-١٥٥٢	١٠٨٢	m
١٦٩٨،١٦٩٠	C-Br، C=O	١٢٠٢	٨٤٥،٧٥٥،٧٤٨	٨٠٢	١٥٩٨،١٤٠٢	١٥٩٨-١٥٠٢	١٠٨٠	n
٧٥٢،١٧٠٢	C-Br، C=O	١٢١٠	٨٠٩،٦٨٩	٨٤٨	١٥٥٢،١٤٥٨	١٥٤٨،١٦٤٦	١٠٨٢	o

جدول (٨)

بيانات طيف الأشعة فوق البنفسجية والمرئية (U.V.) لمعقدات انتقال الشحنة

Y		X		المركب 3
Log E	λ_{\max} nm	log E	λ_{\max} nm	
٤,٨٨١	٢٦٥,٠	٤,٤٥٣	٤٠٨,٠	a
٤,٧٧٦	٢٦٠,٠	٥,٩٢١	٢٩٨,٠	b
٤,٨٣٢	٢٥٥,٠	٤,٩٩١	٣٠٠,٠	c
٤,٩١٢	٢٩٨,٠	٤,٨٧٣	٣٠٢,٠	d
٥,٧٥٤	٣٠١,٠	٥,٩٦٤	٤٢٣,٠	e
٤,٦٤٧	٢٥١,٠	٥,٧٧١	٣٠١,٠	f
٤,٨٧٦	٣٤٤,٠	٤,٨٢٤	٤٠٢,٠	g
٤,٩٧٢	٣٢٩,٠	٤,٩٨٢	٤٠١,٠	h
٤,٧٣٣	٢٧٨,٠	٤,٨٠٥	٣٩٩,٠	i
٤,٨٤٢	٢٤٨,٠	٥,٧٨٧	٣٠١,٠	j
٤,١٩٨	٢٦٣,٠	٤,٨٩١	٣٠١,٠	k
٤,٨٩٤	٢٦٥,٠	٤,٩٢١	٤١١,٠	l
٤,٩٦٤	٢٤١,٠	٤,٧٥١	٤٠١,٠	m
٥,٥٤١	٣٣٣,٠	٤,٩٨١	٤٠٠,٠	n
٥,٢١٢	٢١٢,٠	٥,١٠٣	٤٠٢,٠	o

جدول (٩)

بيانات طيف (I.R.) لمعقدات انتقال الشحنة

حزم منفردة		C-H	C-H	C=C	CN ⁻	C=N ⁺ -	CN ⁻	ملاحظات
سم	المجموعة	لحقات الفينيل	حلقة البيريدينوم	لحقات الفينيل	المستبدل	حلقة البيريدينوم	المستبدل	
		٧٩٨,٧٠٠,٦٤٤	٨٤٥	١٦٢٦,١٤٥٥,١٤١٣	٢,٥٩	١٥٢١	٢,٥٩	A
٧٥١	C-Cl	٧٣١,٧١٢,٦٧٨	٨٤٥	١٥٥٥,١٥٠,٢,١٤٦٣,١٤٥٢	٢,٥٦	١٦٢٢-١٦١٤	٢,٥٦	h
٦٧٧	C-Br	٨٠٥,٧٩٠,٧٥٤	٨٧٥	١٤٧٥,١٤٦٥,١٤٣٨	٢,٥٦	١٦٧٩-١٦٧٥	٢,٥٦	c
١٤١٠-١٣٥٢	C-CH ₃	٨٦٦,٦٧٥	٨٨٧	١٤٥٠,١٤٠٠,١٥٠,٢	٢,٥٨	١٥٨٥,١٦٠,٢	٢,٥٨	d
١٣٣٣-١٣١٠ (٦٦٠)	C-Br, C-CH ₃	٧٩٢,٧٢٤,٦٩٩	٨٠٢	١٥٩٧,١٤١١	٢,٥٩,٥	١٦٠٧,١٥٩٨	٢,٥٩,٥	e
١٤٥٠-١٣٨٨ (٨٢٤)	C-Cl, C-CH ₃	٧٧٨,٧٧٠,٧٥٤,٦٨٨	٨٥٧	١٥١٠,١٤١٠	٢,٥٦	١٥٨٤,١٥٧٧	٢,٥٦	f
١٤٠٩-١٣٣٥	C-CH ₃	٧٣٦,٧٠٣,٦٥١	٨٠٢	١٦٣٦,١٤٧٠	٢,٥٤	١٦٤٧-١٥٥٥	٢,٥٤	g
٦٦٥	C-Br	٧٥٨,٧١٢,٦٧٤,٦٥٢	٨٥٠	١٦٤٤,١٦١٠,١٥٥٨,١٤٠,١	٢,٥٨	١٥٠١,١٥٤٣	٢,٥٨	h
٨٢٤	C-Cl	٧٤٨,٧٠٠,٦٥٢	٨٠٠	١٦١١,١٤١٠	٢,٥٩	١٥٠١,١٦٠,٨	٢,٥٩	i
٨٧٧	C-CH ₃	٧٨٩,٧٥٢,٧٢٧	٨٠٤	١٦١٥,١٤٠,٦	٢,٥٤	١٥٤٥,١٦٣٠	٢,٥٤	j
٨٣٤,٩٥١	C-Cl, C-CH	٧٨٧,٧٥٥,٧٠٢	٨٠٠	١٦٠٦,١٤٠,٣	٢,٥٤	١٦٠٦-١٥٠,٦	٢,٥٤	k
٦٩٩,٩٥٥	C-Br, C-CH	٧٥٠,٦٨٠,٦٤٥	٨٥٠	١٦٦٠,١٤٥٠	٢,٥٦	١٦٠٤-١٥٤٢	٢,٥٦	l
١٧٣٣,١٦٨٩	C=O	٧٨٢,٧١٠,٦٧٨	٨٠٢	١٦٦٢,١٤٥٤	٢,٥٨	١٦٤٨-١٥٥٢	٢,٥٨	m
٦٨٨,١٦٥٢	C-Br, C=O	٧٤٥,٧٥٥,٧٤٤	٨٠٨	١٥٩٩,١٤١٢	٢,٥٤	١٥٩٩-١٥٠,٢	٢,٥٤	n
٧٦٥,١٧٢٠	C-Br, C=O	٧٠٦,٦٨٠	٨٤٥	١٥٧٧,١٤٧٨	٢,٥٦	١٦٤٦,١٥٩٨	٢,٥٦	o

المصادر

1. Katritzky, A.R. and Boulton, A.G., "Advances in Hetrocyclic Chem.", Academic Press, 10, 246-326 (1969).
2. Balaboan, A.T., Schroth, W. and Fischer, G., "Prylium Salts-Advances in Hetrocyclic Chem.", (Ed. Katritzky, A.R. and Boulton, A.J.), Academic Press, 10, 241-326 (1969).
3. Guthrie, R.D. and Honeymoon, J., "An Introduction to the Chemistry of Carbohydrates", 3rd Ed., P. 75 (1986).
4. Plamer, M.H., "The Structure and Reaction of Hetrocyclic Compounds", P. 207 (1967).
5. AL-Hadithe, M.A., "A Synthesis of some Hetrocyclic Compounds and Study ther Chem. Spe. Properties", M. Sc. Thesis, AL-Anbar University, P. 55 (2002).
6. Milata, V., Claramunt, R.M., Elguero, J. and Zalupsky, P., "In Targets in Heterocyclic Chem.", Attanasi, O.A. and Spinelli, D. Eds., Italian Soc. of Chem., Rome, Italy (2000).
7. Benesi, H.A., Hildbr, J.H. and Amer, J., J. Labeled Compd. Radiopharm Chem. Soc., 71, 2703 (1949).
8. Mulliken, S.R., "Physical Chemistry", Academic Press, 56, 801, (1952).
9. Balaban, A.T., Schroth, W. and Fischer, G., "Prylium Salts", Part 1. Synthesis Adv. Heterocycl. Chem., 10, 241 (1969).
10. Jeries, H., "A Synthesis and Study of Prylium Complexes and Thiopyrylium Salts", M. Sc. Thesis, University of Baghdad (1973).
11. Ibrahim, N.F., "Studies on the reaction of Prylium Salts", M. Sc. Thesis, University of Baghdad (1974).
12. AL-Heety, M.M., "A Synthesis of some Prylium Salts and study reaction (Oxidation, Reaction with amines, Biological activity)", M. Sc. Thesis, University of Al-Anbar, PP. 27-38 (2003).
13. AL-Rubaei, S.H.N., "Kinetics study of the Reaction of Prylium and Thiopyrylium Perchlorates with some Aromatic Diamines", Iraqi J. of Chem. paper, 23, 2 (1997).
14. Ismail, M.A.R., "A study on the spectroscopic of Prylium and Thiopyrylium compounds", M. Sc. Thesis, University of Baghdad (1984).
15. Jaweb, Z. and Melnik, E., "Review of Medical Microbiology", 17th Ed., Applition, Lange, California (1987).

دراسة الاستخلاص المذيبي لأيونات عناصر المجموعة (IVB) بواسطة

الكاشف العضوي الجديد (6-MBTAMeP)

نغم محمود جواد الجمالي / مدرس مساعد

قسم الكيمياء، كلية التربية للبنات، جامعة الكوفة، نجف، العراق

الخلاصة

لقد تم في هذا البحث تحضير الكاشف العضوي الجديد ٢-(٦-ميثوكسي-٢-بنزوثيازوليل أزو)-٤-ميثيل فينول وتحضير معقداته المستخلصة مع أيونات العناصر (Pb, Sn, Ge) ثنائية التكافؤ بنسبة مولية كاشف : فلز (١:٢) وتحديد الظروف المثلى لاستخلاص أيونات العناصر قيد البحث بواسطة الكاشف العضوي (6-MBTMeP) المذاب في مذيب ١،٢-ثنائي كلورو ميثان (DCM) ودراسة الدوال الديناميكية الحرارية لعمليات الاستخلاص. وتم أيضاً تشخيص الكاشف العضوي ومعقداته مع هذه الأيونات بواسطة الأشعة فوق البنفسجية-المرئية، والأشعة تحت الحمراء، والتحليل الدقيق للعناصر.

ABSTRACT

The new organic reagent 2-(6-methoxy-2-benzothiazolyl azo) was prepared with its complexes with ions (Ge, Sn, Pb), the studying involved calculation of thermodynamic function and optimal conditions extraction of ions by using reagent (6-MBTAMeP) solute in 1,2-dichloro methan (DCM), the ligand and its complexes were characterized by using spectrophotometric methods (UV-Visible), (I-R) and element analysis (C.H.N.) spectral analysis.

المقدمة

تناول الباحثون في دراستهم المختلفة أصباغ الأزو لانتساع تطبيقاتها في مجالات المختلفة، إذ تعد مركبات الأزو من الكواشف العضوية المهمة ذات الصفة اللونية الناجمة من احتوائها ذرات واهبة متمثلة بذرتي نيتروجين وذرة أوكسجين واحتواء هذه الكواشف على مجاميع الكروموفور والوكسوكروم (١) والذي يجعلها ذات ألوان عميقة ومميزة وهذا ما زاد إمكانية اعتمادها ككواشف في التقدير اللوني للتراكيز الضئيلة لأيونات العناصر خاصة في مجال الكيمياء التحليلية (٢) ومجالات الطب والحياة (٣،٤).

إذ تسمح كواشف الثيازول أزو بتكوين حلقات كلابية مستقرة من خلال التناسق مع أيونات العناصر (Pb, Sn, Ge) ثنائية التكافؤ بنسبة مولية كاشف : فلز (١:٢) عند الأس الهيدروجيني الأمثل (٥) والذي له الأهمية البالغة في صيغة المعقدات المستخلصة. وقد استغلت الصفة اللونية لكواشف الثيازوليل أزو هذه في تقدير التراكيز الضئيلة من أيونات العناصر في مياه الشرب (٦،٧) وقد حضرنا في هذا البحث الكاشف الجديد (6-MBTMeP) المتضمن مجموعتين دافعتين الميثوكسي والمثل لدراسة تأثيرهما على المعقدات المحضرة وعلى عمليات الاستخلاص ونسب التوزيع والدوال الحرارية للاستخلاص.

الجزء العملي

المواد والأجهزة

تم استعمال المواد الآتية مع الشركات المجهزة لها:

4-مثيل فينول (Merck)، هيدروكسيد الصوديوم (Fluka)، سائل البروم (BDH)، ثايوسيانات الامونيوم (Merck)، حامض الخليك الثلجي (BDH)، نترت الصوديوم (Merck)، ٤-ميثوكسي انيلين (Merck)، ٢،١-ثنائي كلورو ميثان (BDH)، حامض الهيدروكلوريك (BDH)، كلوريد الجرمانيوم (Merck)، نترات الرصاص (Friedl-Dehaen)، كلوريد القصدير (Merck).

أما الأجهزة المستعملة لإجراء القياسات وتشخيص المركبات فكانت كالآتي:

جهاز قياس الأشعة فوق البنفسجية-المرئية

Double beam UV-Visible Spectrophotometer, Shimadzu 160 Japan

مطياف الأشعة تحت الحمراء

Pye Unicam (SP3-300) Infrared Spectrophotometer, Japan

التحليل الكمي الدقيق للعناصر

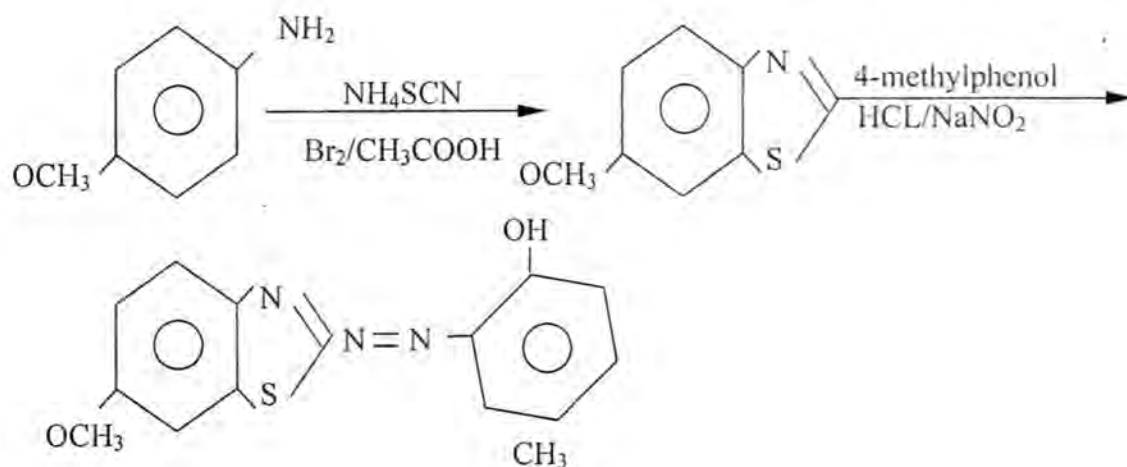
Instrument (C.H.N.), EA1108, Elemental Analyzer, Japan

مطياف الامتصاص الذري اللهب

Shimadzu-AA-160/Atomic/Absorption/Flame/Emission
Spectrophotometer, Japan

طريقة العمل

حضر المركب الأولي (٢-امينو-٦-ميثوكسي بنزو ثيازول) باتباع الدراسة السابقة (٨،٧) من إذابة (١،٢٣ غرام، ٠،٠١ مول) من ٤-ميثوكسي انيلين و ثايوسيانات الامونيوم (٠،٠٣٨ غم، ٠،٥ مول) في حامض الخليك الثلجي مع السماح لسائل البروم بالنزول من السحاحة المثبتة على ورق التفاعل وبيباً في حمام ثلجي تصل درجة حرارته إلى (١٠°م) وبعد إكمال التفاعل، أضيف محلول هيدروكسيد الصوديوم بتركيز 1×10^{-2} لترسيب مشتق امين الثيازول، رُشح المحلول وأعيدت بلورته وترك الراسب ليُجف وكانت النسبة المئوية للناتج (٧٨ %، ٠،٩٥ غرام) ودرجة انصهاره (١٥٥°م)، ولتحضير الكاشف (6-MBTAMeP) أذيب مشتق امين الثيازول في (٢ مل) حامض الهيدروكلوريك المركز و (٢٠ مل) ماء مقطر مع مراعاة عدم ارتفاع درجة الحرارة عن الصفر المئوي وبعد إضافة محلول نترت الصوديوم تمت عملية الازدواج بإضافة محلول ٤-مethyl فينول الكحولي ولترسيب الكاشف أضيف محلول هيدروكسيد الصوديوم، رُشح الراسب وأعيدت بلورته بالماء المقطر وترك ليُجف وكانت النسبة المئوية للناتج (٨٢ %، ٠،٦٥ غرام) ودرجة انصهاره (١٢٩°م) وكان لون الراسب بني محمر.



النتائج والمناقشة

تم تحديد الظروف المثلى لاستخلاص أيونات العناصر (Pb^{+2} , Sn^{+2} , Ge^{+2}) بواسطة الكاشف العضوي (6-MBTAMeP)، إذ كانت الظروف المثلى لاستخلاص المعقدات المحضرة بتركيز (0.95×10^{-4} , 0.83×10^{-4} , 0.50×10^{-4}) مولاري من أيونات الجرمانيوم والقصدير والرصاص على التوالي بواسطة (1×10^{-3}) مولاري من الكاشف العضوي وفي ($pH = 6.5, 7.0, 7.0$) على التوالي وبحجوم متكافئة (١٠ مل) للطورين المائي والذي يحتوي العينات المراد استخلاصها والعضوي الذي يمثل الكاشف (6-MBTAMeP) المذاب في (DCM) وبتركيز وبدرجة حرارة المختبر وتم إجراء الدراسات الآتية:

♦ دراسة الدوال الدينامية الحرارية

تم حساب الدوال الدينامية الحرارية ($?Hex$, $?Gex$, $?Sex$) وثابت الاستخلاص (Kex) في درجات حرارة تتراوح بين ($10-50^\circ C$) وبالاتماد على المعادلة رقم (1) المتمثلة بمعادلة فانت هوف Vant Hoff (٧) لحساب $?Hex$ والمعادلة رقم (2) لحساب $?Gex$ والمعادلة رقم (3) لحساب $?Sex$ والتي تمثل علاقة جيبس:

$$Slope = - ?Hex / 2.303 R \quad \dots(1)$$

$$?Gex = - R T \ln K \quad \dots(2)$$

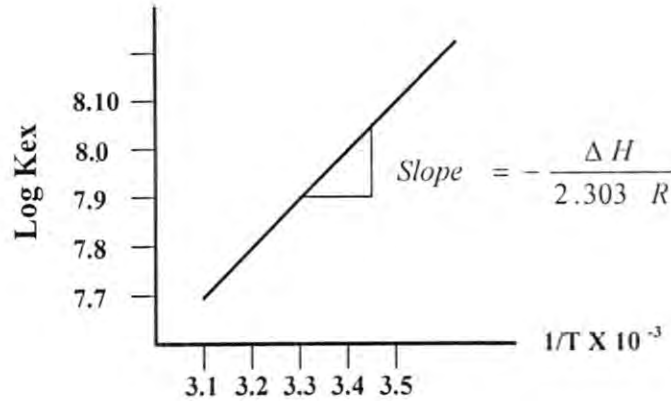
$$?Gex = ?Hex - T ?Sex \quad \dots(3)$$

حيث تمثل الدوال الفيزيائية $?Hex$ انتالبي استخلاص الأيونات قيد الدراسة، $?Sex$ تمثل انتروبي الاستخلاص، R هو ثابت الغازات العام، T تمثل درجة الحرارة المطلقة لعملية الاستخلاص، $?Gex$ تمثل الطاقة الحرة للاستخلاص، Kex يمثل ثابت الاستخلاص حيث

$$Kex = \frac{[complex]}{[Ion][Ligand]} \quad \text{العلاقة من عملية الاستخلاص من}$$

ثم نأخذ لوغاريتم ثابت الاستخلاص $\log Kex$ ونستخرج $?Hex$ من المعادلة رقم (1) من الميل من الرسم الموضح أدناه ثم نطبق المعادلة رقم (2) لاستخراج $?Gex$ وهكذا لكل درجة حرارة في عملية الاستخلاص لكل أيون لتكوين المعقد والجدول رقم ١ يوضح الحسابات

والنتائج كافة. ولاستخراج الميل نرسم بيانيا لو غارتم ثابت الاستخلاص Log Kex الموضحة قيمه في الجدول (١) وبين مقلوب درجة الحرارة المطلقة والرسم البياني يوضح ذلك:



وبعد استخراج الميل slope من الرسم نستعين بالمعادلة رقم (1) لحساب انثالبي الاستخلاص ثم نحسب الانتروبي من المعادلة (2) ونستخرج الطاقة الحرة من المعادلة (3) والنتائج موضحة تفصيلا ومثبتة في الجدول رقم (٣).

ومن متابعة الجدول رقم (١) نلاحظ أن قيم انثالبي الاستخلاص (ΔH_{ex}) هي قيم سالبة لكل ايونات العناصر وكذلك قيم الطاقة الحرة للاستخلاص (ΔG_{ex}) وتكون هذه اكثر سالبية مع عنصر الرصاص لكبر حجمه وتوزع الشحنة عليه وسهولة فقدانه لغلاف تميؤه عند ارتفاع درجة الحرارة إذ أن عملية الاستخلاص هنا تلقائية وباعثة للحرارة فقد لاحظنا زيادة نسب التوزيع بارتفاع درجات الحرارة مما يقلل من قوة ارتباط جزيئات الماء المشكلة كغلاف لسهولة حدوث عمليات الاستخلاص بارتفاع درجات الحرارة، ومن المقاومة بين نتائج هذا البحث مع الدراسة السابقة (٧) تبين لنا أن وجود مجاميع دافعة في تركيب الكاشف تزيد من فعالية الكاشف في استخلاص الأيونات من الطور المائي إلى الطور العضوي وبالتالي زيادة نسبة التوزيع وارتفاع كفاءة الاستخلاص.

♦ أطياف الأشعة فوق البنفسجية-المرئية

يحتوي المركب المحضر في هذا البحث على انتقالات إلكترونية في مواقع (٢٦٠ و ٣١٠) نانومتر نتيجة وجود double bonds ونظام تبادل الاصرة في المركب وحصول ازاحات في قيم الامتصاص للمعقدات اكثر مما هي عليه لليكاند لوحده حيث عانت الأطوال

الموجية ورمزها المعروف (λ_{\max}) بصورة عامة للمعقدات المستخلصة لأيونات العناصر (Pb, Sn, Ge) بواسطة الكاشف العضوي (6-MBTAMeP) إزاحة حمراء إذ كانت (λ_{\max}) للكاشف العضوي الحر (٤٩٠) نانومتر بينما لمعقدات أيونات (Pb, Sn, Ge) هي (٦٦٠، ٦٨٥، ٦٧٠) نانومتر على التوالي وهذا يعود إلى حصول إزاحة حمراء نتيجة تأصر وتناسق أيون العنصر مع الذرات الواهبة (ترتي نيتروجين وذرة أوكسجين) في الكاشف العضوي لحدوث إزاحة نحو طول موجي أطول bathochromic وهذا دليل واضح لتكوين المعقدات وبالاتماد على الدراسات السابقة (١١،٧،٥) حيث كانت الإزاحة بحدود (١٧٠) نانومتر لحصول ارتباط ما بين أيون العنصر ونيتروجين مجموعة الازو وحلقة الثيازول وكذلك ذرة الأوكسجين في موقع الاورثو لمجموعة الازو الميمنة في الشكل المقترح في نهاية البحث.

♦ أطيف الأشعة تحت الحمراء

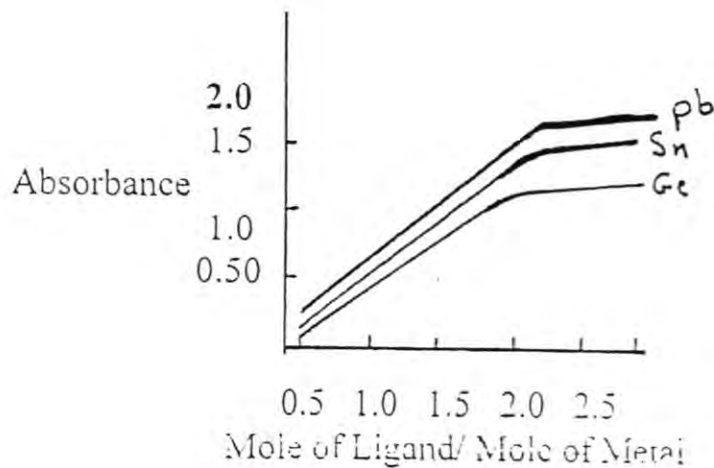
تم تشخيص المعقدات المستخلصة بواسطة الكاشف العضوي (6-MBTAMeP) بأطيف الأشعة تحت الحمراء إذ نلاحظ أن تردد مجموعة الهيدروكسيل في طيف الليكاند الحر في منطقة ٣٥٠٠ سم^{-١} قد عانت من إزاحة واضحة في موقعها إلى تردد ٣٤٣٠ سم^{-١} عند حصول تناسق وتأصر مع الأيون لتكوين المعقد إذ أظهرت أطيف المعقدات اختلافاً واضحاً في شدة الحزم وتردداتها في مواقع التناسق للذرات الواهبة مع أيونات العناصر قيد البحث إذ لوحظ ظهور حزم جديدة واختفاء بعضها وانفصام البعض الآخر خاصة في مواقع تناسق أيون العنصر مع الكاشف المتمثلة بـ (M-N) و (M-O) حيث اظهر الطيف حزمة قوية بتردد ١٥٠٠ سم^{-١} تعود إلى مجموعة الازو الجسرية (-N=N-) في الليكاند الحر والتي عانت من إزاحة إلى ترددات (١٥٢٠-١٥٣٥) سم^{-١} في المعقدات الثلاثة المحضرة وهذا مؤشر آخر على حصول التناسق بين الأيون والليكاند وأشارت البحوث السابقة (١١،٧-١٣) إلى حزمة ضعيفة جداً في موقع (٣٤٢٥) سم^{-١} تعود إلى جزيئة الماء المرافقة للمعقدات وظهرت حزم جديدة في أطيف المعقدات المحضرة لم تكن موجودة في طيف الليكاند الحر تعود للاصرة (M-N) بين الفلز وذرة النيتروجين في الليكاند في المعقد في منطقة التردد الواطئ بحدود (٣٢٠-٣٤٠) سم^{-١} لحصول التأصر والتناسق بين الفلز والليكاند والنتائج مبينة تفصيلاً في الجدول (٢) وترددات الحزم واضحة في الأشكال (١-٤).

♦ التحليل الكمي الدقيق للعناصر

لقد اظهر التحليل الدقيق لعناصر الكربون، النتروجين والهيدروجين تقارباً في القيم المحسوبة نظرياً عما وجدت عليه النتائج المستحصل عليها عملياً والجدول رقم (٣) يبين النتائج.

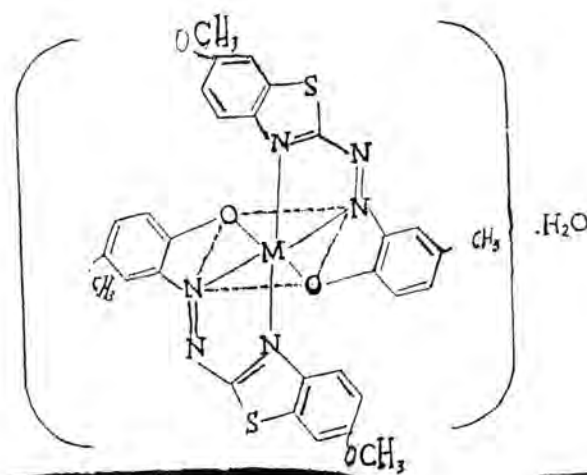
♦ دراسة النسبة المولية للمعقدات المحضرة

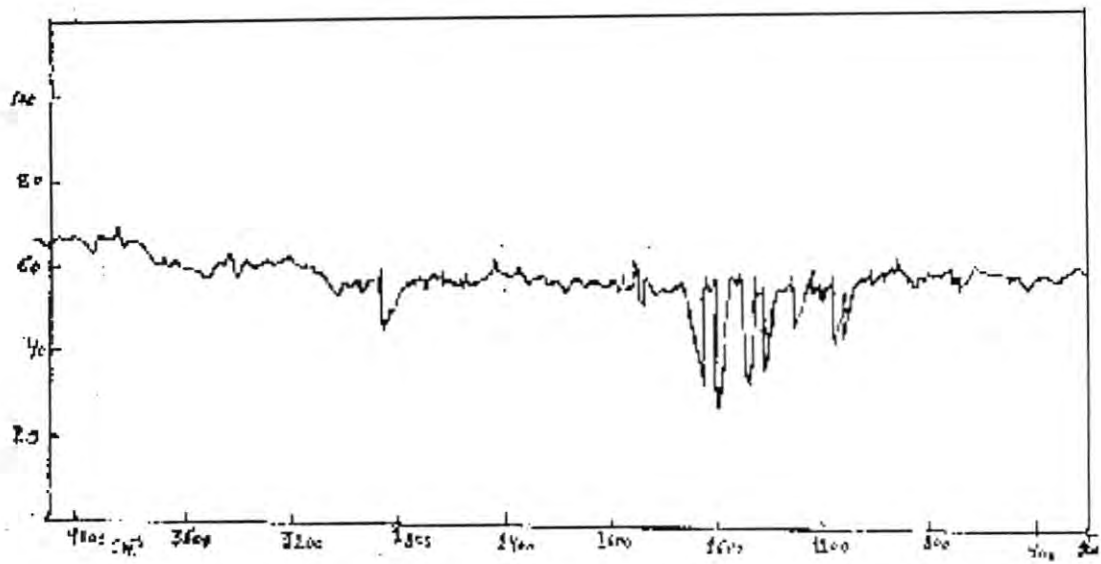
بعد أن حضرنا المعقدات المستخلصة من الطريقة المذكورة أعلاه وكل معقد على حدة باستخلاصه في الطور العضوي الذي يحتوي الليكاند حيث حصلنا على راسب ازرق غامق لمعقد القصدير وراسب ازرق لمعقدي الجرمانيوم والرصاص وكانت مستقرة في درجات الحرارة العالية حيث كانت درجات انصهارها ($350^\circ \text{M} >$) وهذا دليل واضح على استقراريتها وثباتيتها العالية عند ارتفاع درجات الحرارة وبعد تحديد الظروف المثلى لهذه المعقدات أجريت دراسة لتحديد النسبة المولية للمعقد (ليكاند : فلز) بأخذ تراكيز ($10^{-4} \times 0.95$ ، $10^{-4} \times 0.83$ ، $10^{-4} \times 0.50$) مولاري من أيونات الجرمانيوم والقصدير والرصاص على التوالي وتركيز ($10^{-3} \times 1$) مولاري من الليكاند المحضر في البحث وأخذنا النسبة المولية ليكاند إلى الفلز مقابل امتصاصياتها في جهاز الطيف وكانت النسبة للمعقدات الثلاثة قيد الدراسة (ليكاند : فلز) هي (١:٢) والرسم البياني يوضح ذلك:



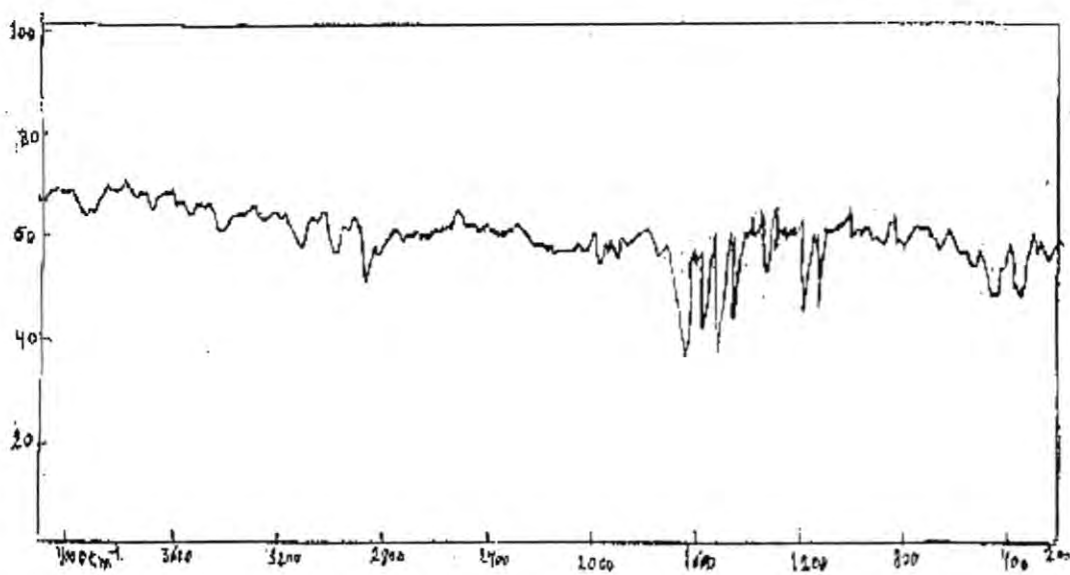
♦ الأشكال الفراغية المقترحة للمعقدات

بعد أن أجريت طريقة النسب المولية والتغيرات المستمرة لمعرفة نسبة المعقدات المتكونة فقد أعطت نتائجها نسبة كاشف : فلز (١:٢) وهذا متفق تماماً مع الدراسات السابقة (١١،٧-١٣) وأظهرت أطياف الأشعة تحت الحمراء والتحليل الكمي الدقيق للعناصر وجود جزيئة ماء واحدة في تركيب المعقدات وأنه متفق تماماً مع النسبة المولية للمعقدات المحضرة وبالاغتماد على الدراسات السابقة والنتائج التي تم الوصول إليها تم اقتراح صيغ المعقدات وشكلها $[M(6-MBTAMeP)_2].H_2O$.

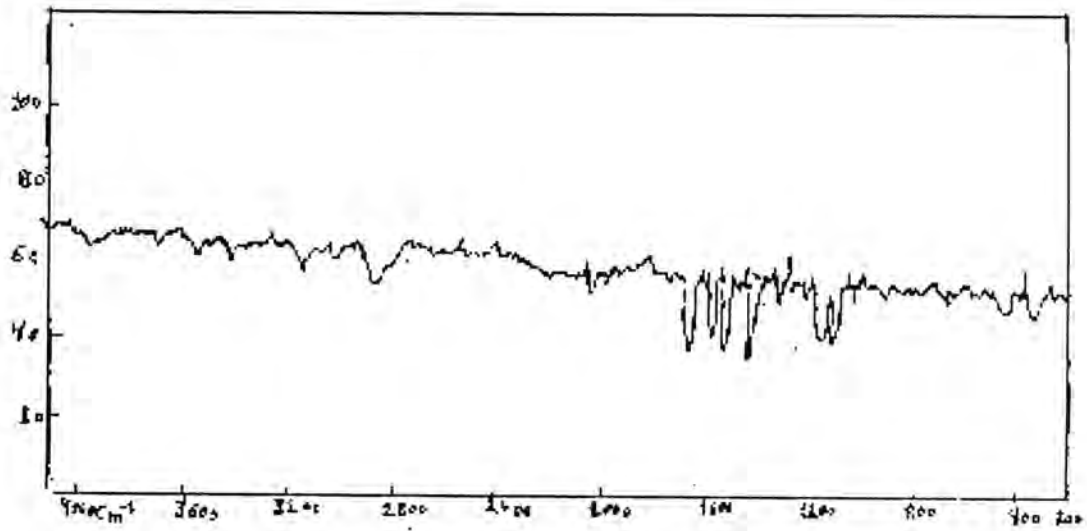




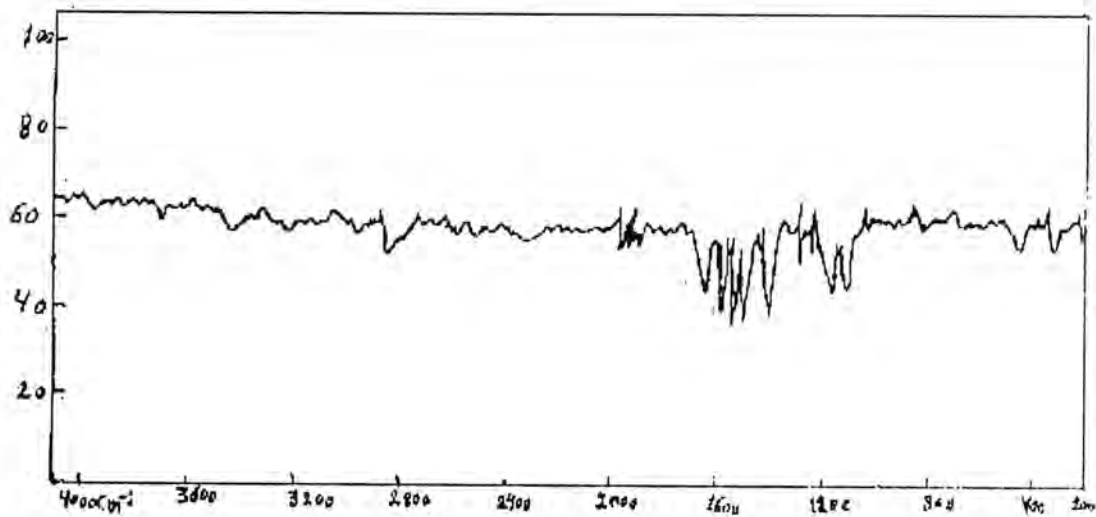
شكل (١): طيف الأشعة تحت الحمراء-ترددات طيف الكاشف (6-MBTAMeP) الحر



شكل (٢): طيف الأشعة تحت الحمراء-ترددات طيف معقد الجرمانيوم مع الكاشف (6-MBTAMeP)



شكل (٣): طيف الأشعة تحت الحمراء-ترددات طيف معقد القصدير مع الكاشف
(6-MBTAMeP)



شكل (٤): طيف الأشعة تحت الحمراء-ترددات طيف معقد الرصاص مع الكاشف
(6-MBTAMeP)

جدول (١)

قيم $(\Delta S_{ex}, \Delta G_{ex}, \Delta H_{ex}, K_{ex})$ لاستخلاص $(Ge^{2+}, 0.95 \times 10^{-4} M, pH=6.5)$ بوساطة الكاشف (6-MBTAMeP) بـ Pb^{2+} , $0.50 \times 10^{-4} M$, $pH=7.0$) و $(Sn^{2+}, 0.82 \times 10^{-4} M, pH=7.0)$ المذاب في DCM وبحجوم متكافئة الطورين (١٠) مل وعند درجة حرارة (١٠-٥٠) °م

$1/T \times 10^{-3}$	D_{Ge}	$\log D$	$K_{ex} \times 10^7$	$\log K_{ex}$	$\ln K_{ex}$	ΔH_{ex} KJ. Mole ⁻¹	Slope	ΔG_{ex} KJ. Mole ⁻¹	ΔS_{ex} J:K ⁻¹ .Mole ⁻¹
3.5	9.91	1.037	10.43	8.018	18.462	-11.488	0.60×10^3	-43.433	+112.879
3.4	8.87	0.947	9.33	7.969	18.351			-44.700	+113.351
3.3	7.45	0.872	7.84	7.89	18.177			-45.772	+113.148
3.2	6.74	0.828	7.094	7.85	18.076			-47.023	+113.591
3.1	5.62	0.749	5.915	7.77	17.894			-48.042	+113.170
$1/T \times 10^{-3}$	D_{Ge}	$\log D$	$K_{ex} \times 10^7$	$\log K_{ex}$	$\ln K_{ex}$	ΔH_{ex} KJ. Mole ⁻¹	Slope	ΔG_{ex} KJ. Mole ⁻¹	ΔS_{ex} J:K ⁻¹ .Mole ⁻¹
3.5	12.15	1.084	14.29	8.16	18.777	-12.062	0.63×10^3	-44.163	+113.431
3.4	10.93	1.038	12.85	8.108	18.671			-45.480	+114.054
3.3	8.89	0.948	10.45	8.019	18.464			-46.503	+113.666
3.2	7.67	0.884	9.02	7.955	18.317			-47.64	+113.667
3.1	6.84	0.835	8.047	7.905	18.202			-48.87	+113.956
$1/T \times 10^{-3}$	D_{Ge}	$\log D$	$K_{ex} \times 10^7$	$\log K_{ex}$	$\ln K_{ex}$	ΔH_{ex} KJ. Mole ⁻¹	Slope	ΔG_{ex} KJ. Mole ⁻¹	ΔS_{ex} J:K ⁻¹ .Mole ⁻¹
3.5	15.32	1.185	30.64	8.48	19.540	-15.700	0.82×10^3	-45.974	+106.975
3.4	13.44	1.128	26.88	8.429	19.409			-47.258	+107.706
3.3	10.65	1.027	21.3	8.328	19.176			-48.291	+107.561
3.2	8.85	0.946	17.7	8.247	18.99			-49.417	+107.722
3.1	7.00	0.845	14.00	8.150	18.757			-50.351	+107.278

جدول (٢)

ترددات أطيف الأشعة تحت الحمراء (cm^{-1}) للكاشف (6-MBTAMeP)ومعقداته مع أيونات (Pb^{2+} , Sn^{2+} , Ge^{2+})

Assignment	6-MBTAMeP	Ge^{2+}	Sn^{2+}	Pb^{2+}
$\nu(\text{O-H})$	3500 W	3430 W	3430 W	3420 W
$-\text{OCH}_3$	2850 M	2850 M	2850 M	2850 M
$\nu(\text{C-H})$ Aromatic	2950 W	2950 W	2950 W	2950 W
$\nu(\text{C-H})$ Aliphatic	3022 W	3022 W	3022 W	3022 W
$\nu(\text{C}=\text{N})$	1600 S 1640 S	1570 M 1630 S	1565 M 1630 S	1550 S 1625 M
$\nu(-\text{N}=\text{N}-)$	1500 S 1430 M	1525 S 1410 M	1520 S 1410 S	1535 S 1510 S 1400 M
$\nu(\text{C-N}=\text{N-C})$	1130 M	1120 M	1122 M	1115 M
$\nu(\text{C}=\text{N}-\text{N}=\text{C})$	1170 M	1155 M	1150 M	1140 M
$\nu(\text{M-O})$	-	420 M	420 M	435 M
$\nu(\text{M-N})$	-	320 M	325 M	340 M

جدول (٣)

النتائج التحليلية النظرية والعملية للنسب المئوية للكربون، الهيدروجين، النتروجين للكاشف

العضوي (6-MBTAMeP) ومعقداته مع أيونات العناصر (Pb , Sn , Ge)

Reagent and its Complexes	Element Analysis				
	Analysis	Metal%	C%	H%	N%
$\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_2\text{N}_3\text{S}$	Calc	-	60.20	4.34	14.04
	Found	-	59.76	4.61	13.59
$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_6\text{S}_2\text{Ge}$	Calc	10.23	52.63	3.80	12.28
	Found	9.72	53.14	3.95	11.67
$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_6\text{S}_2\text{Sn}$	Calc	16.19	49.13	3.54	11.46
	Found	15.79	48.64	3.62	10.94
$\text{C}_{30}\text{H}_{26}\text{O}_5\text{N}_6\text{S}_2\text{Pb}$	Calc	25.23	43.83	3.16	10.22
	Found	24.56	44.21	3.23	9.83

REFERENCES

1. Kurahashi, M. "Preparation of Benzothiazole Ligands", Bull. Chem. Soc. Jap., 49, 2927 (1976).
2. Marczenko, Z., "Spectrophotometric Determination of Elements", John Wiley and Sons, New York (1976).
3. Pavon, J.L.P., Cordero, B.M., Mendez, J.H. and Miralles, J.C., "Determination of Cadmium Ion by Pyridyl Azo", Anal., 114, 849 (1989).
4. Firoz Kapadia, C.M. and Joshi, H.D., "Synthesis of Imidazol and Complexes With Elements", Indian J. Chem., 45A, 884 (1996).
5. Obed, S.M.H., M. Sc. Thesis, University of Baghdad (1995).
6. Zhu, Y.J., "Synthesis of Benzothiazolyl Azo and Complexes with (Iib-Group)", Indian J. Chem., 35A, 1009 (1996).
7. Al-Jamali, N.M.J., M. Sc. Thesis, University of Kufa (2002).
8. Shibata, S., Furukawa, M. and Nakashima, R., "Synthesis of Pyridyl Azo and Complexes with (Cu, Zn, Cd)", Anal. Chem. Acta., 81, 131 (1976).
9. Andres, E., Fuent, E. and Blanco, D., "Study of Thermodynamic Function of Extraction of Cadmium Ion by Pyridyl Azo", Analytical Letters, 26(5), 1037 (1993).
10. Erkey, C., "Study of Organic Solvents Effect of Extraction of Ions by Pyridyl Azo", J. Super Fluids, 17, 259 (2000).
11. Abbas, A.K., M. Sc. Thesis, University of Baghdad (1993).
12. Mahdi, H., M. Sc. Thesis, University of Kufa (2003).
13. Al-Jamali, N.M. and Al-Ramahi, F., "Study of Solvent Extraction of Antimony Ion by Organic Reagent (6-MBTAA)", The Eighth Scientific Conference of Babylon University, 23-25 April (2003).

مقارنة تجريبية بين مقدرات ML و Bayes لتوزيع كاما العام

نادية جعفر فزع العبيدي، م. د. سعاد خلف سلمان و أ. م. د. طارق صالح عبد الرزاق
قسم الرياضيات، كلية العلوم، الجامعة المستنصرية، بغداد، العراق

الخلاصة

إن الهدف الأساسي من بحثنا هذا هو المقارنة بين مقدرات الإمكان الأعظم (MLE) ومقدرات بيز (BE) لتوزيع كاما العام، فقد تم توظيف أسلوب المحاكاة بطريقة مونت كارلو لإجراء هذه المقارنة بين المقدرات وذلك للوصول إلى أفضل مقدر، وباستخدام طريقة الإمكان الأعظم وطريقة بيز.

ABSTRACT

Our main aim of this paper is to compare between maximum likelihood estimators (MLE) and standard Bayes estimators (SB) for generalized gamma distribution, we appointment the simulation by Monte Carlo method to performing comparison between this estimators, to obtain the best estimator by using method of maximum likelihood and method of standard Bayes.

توزيع كاما العام (Generalized Gamma Distribution)

عرف توزيع كاما العام من قبل الباحثة (Stacy - 1962) (١) فقد عد هذا التوزيع أساساً لعدد من التوزيعات كالتوزيع الأسّي، الذي ساد استخدامه في الأبحاث خلال عقد الخمسينات ومنها ما كتبه الباحث (Davis - 1952) (٢) من بحوث مهمة عن استخدام التوزيع الأسّي بوصفه توزيعاً للحياة وبعدها لحق في ركب توزيعات الحياة توزيعات أخرى منها توزيع كاما، توزيع كاما القياسي، توزيع ويبل، توزيع مربع كاي والتوزيع الطبيعي اللوغارتمي (وللاطلاع على هذه التوزيعات يمكن مراجعة المصادر (٣-٥)).

وان دالة الكثافة الاحتمالية الشرطية (c. p. d. f) Conditional probability) (Density Function لتوزيع كاما العام تكون بالشكل الآتي:

$$f(t|\theta) = \frac{\alpha}{\theta^v \Gamma(v)} t^{\alpha v - 1} e^{-\left(\frac{t}{\theta}\right)^\alpha}, t > 0, \theta, \alpha, v > 0 \dots \dots (1)$$

حيث أن:

t : تمثل قيمة المتغير العشوائي T .

θ : تمثل معلمة القياس (Scale Parameter).

α, v : تمثل معلمتي الشكل (Shape Parameters).

بحيث أن α, v معلمات معلومة و $\alpha v \geq 1$.

ويمكن ملاحظة أن معادلة (1) تؤدي إلى التوزيع الأسّي عندما ($v = 1, \alpha = 1$) وإلى توزيع كاما عندما ($\alpha = 1$) وإلى توزيع ويبل عندما ($v = 1$) ولتوزيع كاما العام (1) دالة معولية $R(t, \theta)$ ومتوسط زمن الفشل $m(\theta)$ وتباين زمن الفشل $V(\theta)$ معرفة كالآتي (٦):

$$R(t, \theta) = \int_t^\infty f(u|\theta) du$$

$$R(t, \theta) = \frac{1}{\Gamma(v)} \Gamma\left(v, \frac{t^\alpha}{\theta^\alpha}\right) \dots \dots \dots (2)$$

حيث أن $\Gamma(.,.)$ هي دالة كاما غير الكاملة (Incomplete Gamma function)

وللاطلاع على هذه الدالة يمكن مراجعة المصدر ((٧)).

$$m(\theta) = \int_0^\infty t f(t|\theta) dt$$

$$m(\theta) = \frac{\theta^{\frac{1}{\alpha}}}{\Gamma(v)} \Gamma\left(v + \frac{1}{\alpha}\right) \dots \dots \dots (3)$$

$$V(\theta) = m(\theta^2) - [m(\theta)]^2$$

$$V(\theta) = \frac{\theta^{\frac{2}{\alpha}}}{\{\Gamma(v)\}^2} \left[\Gamma\left(v + \frac{2}{\alpha}\right) \Gamma(v) - \Gamma^2\left(v + \frac{1}{\alpha}\right) \right] \dots (4)$$

الجانب النظري

١. بناء مقدرات الإمكان الأعظم

(Construction of Maximum likelihood Estimators)

تعد طريقة الإمكان الأعظم من الطرائق المهمة في التقدير، إذ أن فكرة هذه الطريقة في التقدير تعتمد أساساً على إيجاد دالة الإمكان (Likelihood Function) للتوزيع المستخدم (توزيع كاما العام)، والتي تعرف كالآتي (٨):

إذا كانت t_1, t_2, \dots, t_n هي عينة عشوائية بحجم (n) مسحوبة من مجتمع معين وبدالة كثافة احتمالية $f(t, \theta)$ ($\theta \in \Omega$ ، إذ أن Ω تمثل فضاء المعلمة) فإن دالة الإمكان هي عبارة عن دالة الكثافة الاحتمالية المشتركة للعينة العشوائية وتعطى كالآتي:

$$L(t_1, t_2, \dots, t_n, \theta) = \prod_{i=1}^n f(t_i, \theta)$$

$$L(t_1, t_2, \dots, t_n, \theta) = \frac{\alpha^n}{\theta^{nv} \{\Gamma(v)\}^n} \prod_{i=1}^n t_i^{\alpha v - 1} e^{-\left(\frac{\sum_{i=1}^n t_i^\alpha}{\theta}\right)} \dots (5)$$

حيث أن مبدأ الإمكان الأعظم يتجسد بإيجاد مقدر للمعلمة θ ، وبما يعظم L بمعنى

$$L(t_1, t_2, \dots, t_n, \theta) = \max \{L(t_1, t_2, \dots, t_n, \theta), \theta \in \Omega\}$$

عندها يقال للمقدر $\hat{\theta}$ بأنه مقدر الإمكان الأعظم لـ θ ، إذ أن $\hat{\theta}$ ستكون الحل إذا تحققت المعادلتان الآتيتان:

$$\frac{dL(t, \theta)}{d\theta} = 0 \dots (6)$$

$$\frac{d^2 L(t, \theta)}{d\theta^2} < 0 \dots (7)$$

وطالما أن $L > 0$ ، فإننا نستطيع استخدام اللوغاريتمات مع دالة الإمكان. وبأخذ Ln لطرفي المعادلة (5) نحصل على:

$$LnL(t_1, t_2, \dots, t_n, \theta) = nLn\alpha - nvLn\theta - nLn\Gamma(v) + (\alpha v - 1) \sum_{i=1}^n Ln t_i - \frac{\sum_{i=1}^n t_i^\alpha}{\theta}$$

$$\frac{d}{d\theta} \text{Ln}L(t_1, t_2, \dots, t_n, \theta) = -\frac{nv}{\theta} + \frac{\sum_{i=1}^n t_i^\alpha}{\theta^2} = 0$$

ونلاحظ أن:

$$\frac{d^2}{d\theta^2} \text{Ln}L(t_1, t_2, \dots, t_n, \theta) = \frac{nv}{\theta^2} - \frac{2(\sum_{i=1}^n t_i^\alpha)}{\theta^3} < 0$$

لذا فإن مقدر الإمكان الأعظم لمعلمة القياس θ ولتوزيع كما العام في المعادلة (1) يكون مساوياً إلى:

$$\hat{\theta} = \frac{\bar{t}^\alpha}{v} \dots \dots \dots (9)$$

ويلاحظ أن سهولة التقدير في طريقة الإمكان الأعظم وذلك من خلال التعويض المباشر في صيغ (دالة المعولية، متوسط زمن الفشل وتباين زمن الفشل) يعود إلى خاصية الثبات (Invariance Property) التي تمتاز بها هذه الطريقة.

$$\hat{R}(t, \theta) = \frac{1}{\Gamma(v)} \Gamma(v, \frac{vt^\alpha}{\bar{t}^\alpha}) \dots \dots \dots (10)$$

$$\hat{m}(\theta) = \frac{\frac{1}{(\bar{t}^\alpha)^\alpha}}{\frac{1}{v^\alpha \Gamma(v)}} \Gamma(v + \frac{1}{\alpha}) \dots \dots \dots (11)$$

$$\hat{V}(\theta) = \frac{\frac{2}{(\bar{t}^\alpha)^\alpha}}{\frac{2}{v^\alpha \{\Gamma(v)\}^2}} \left\{ \Gamma(v + \frac{2}{\alpha}) \Gamma(v) - \Gamma^2(v + \frac{1}{\alpha}) \right\} \dots \dots (12)$$

٢. بناء مقدرات بيز (Construction of Bayes Estimators)

إن فكرة طريقة بيز تستلزم معرفة التوزيع الأولي، وكذلك البيانات الخاصة بالعينة وطالما أن التوزيع الأولي معروف فإن التوزيع اللاحق سيكون من الممكن الحصول عليه، كما أن التقدير سيقبل من توقع الخسارة (٩).

فإذا فرضنا أن:

$f(t|\theta)$: تمثل دالة الكثافة الاحتمالية الشرطية للمتغير العشوائي t عند قيمة θ .

$g(\theta)$: تمثل دالة التوزيع الأولي للمعلمة θ .

$f(t, \theta) = f(t|\theta)g(\theta)$: تمثل دالة الكثافة الاحتمالية المشتركة للمتغيرين t, θ .

فان دالة التوزيع اللاحق للعينة العشوائية t_1, t_2, \dots, t_n يمكن إيجادها وكالاتي:

$$h(\theta | t_1, t_2, \dots, t_n) = \frac{\prod_{i=1}^n f(t_i | \theta)g(\theta)}{\int_{\Omega} \prod_{i=1}^n f(t_i | \theta)g(\theta)d\theta} \dots\dots\dots(13)$$

وحيث ان دالة الكثافة الاحتمالية للتوزيع الأولي غير معلومة نستخدم قواعد (Jeffrey)

(١٠) لغرض افتراض صيغة دالة التوزيع الأولي وإذ أن θ تمثل معلمة القياس وتمتلك قيمة في

المجال $(0, \infty)$ فان دالة الكثافة الاحتمالية الأولية تؤخذ كتوزيع لوغاريتمي منتظم أي أن:

$$g(\theta) \propto \frac{1}{\theta^c} \quad \theta > 0, c = 1, 2, 3, \dots$$

$$g(\theta) = \frac{k}{\theta^c} \dots\dots\dots(14)$$

حيث أن K يمثل ثابت التناسب.

وفي حالة استخدام دالة الخسارة التربيعية التي تعد اكثر الأنواع شيوعاً واستخدماً من

دوال الخسارة الأخرى (١١)، فان مقدر بيز لدالة المعولية $R(t, \theta)$ ما هو إلا الوسط الحسابي

المشروط (Conditional mean) وكما في الصيغة الآتية:

$$R^*(t, \theta) = E[R(t, \theta) | t_1, t_2, \dots, t_n]$$

$$R^*(t, \theta) = \int_0^{\infty} R(t, \theta)h(\theta|t_1, t_2, \dots, t_n)d\theta \dots\dots(15)$$

ومن خلال التعويض عن المعادلات (2), (13), (14) في المعادلة (15) نجد أن:

$$R^*(t, \theta) = \frac{\int_0^\infty \frac{1}{\Gamma(v)} \Gamma(v, \frac{t^\alpha}{\theta}) \frac{\alpha^n}{\theta^{nv} \{\Gamma(v)\}^n} \prod_{i=1}^n t_i^{\alpha v-1} e^{-\left(\frac{t_i^\alpha}{\theta}\right)} \frac{k}{\theta^c} d\theta}{\int_0^\infty \frac{\alpha^n}{\theta^{nv} \{\Gamma(v)\}^n} \prod_{i=1}^n t_i^{\alpha v-1} e^{-\left(\frac{t_i^\alpha}{\theta}\right)} \frac{k}{\theta^c} d\theta}$$

$$R^*(t, \theta) = \frac{\frac{1}{\Gamma(v)} \int_0^\infty \Gamma(v, \frac{t^\alpha}{\theta}) e^{-\left(\frac{t^\alpha}{\theta}\right)} \frac{1}{\theta^{nv+c}} d\theta}{\int_0^\infty e^{-\left(\frac{t^\alpha}{\theta}\right)} \frac{1}{\theta^{nv+c}} d\theta} = \frac{I_1}{I_2}$$

$$I_2 = \frac{1}{\left(\sum_{i=1}^n t_i^\alpha\right)^{nv+c-1}} \Gamma(nv+c-1)$$

$$I_1 = \sum_{k=0}^{v-1} \frac{(t^\alpha)^k}{k!} \frac{1}{\left(\sum_{i=1}^n t_i^\alpha + t^\alpha\right)^{nv+c+k-1}} \Gamma(nv+c+k-1)$$

حيث أن:

$$\frac{1}{\Gamma(v)} \Gamma(v, \frac{t^\alpha}{\theta}) = \sum_{k=0}^{v-1} \frac{\left(\frac{t^\alpha}{\theta}\right)^k e^{-\left(\frac{t^\alpha}{\theta}\right)}}{k!}$$

$$R^*(t, \theta) = \sum_{k=0}^{v-1} \frac{(t^\alpha)^k}{k!} \frac{\sum_{i=1}^n (t_i^\alpha)^{nv+c-1}}{\left(\sum_{i=1}^n t_i^\alpha + t^\alpha\right)^{nv+c+k-1}} \frac{\Gamma(nv+c+k-1)}{\Gamma(nv+c-1)} \dots (16)$$

وبنفس الطريقة يمكن إيجاد مقدر بيز لمتوسط زمن الفشل $m(\theta)$ والذي يكون مساوياً

إلى:

$$m^*(\theta) = E[m(\theta) | t_1, t_2, \dots, t_n]$$

$$m^*(\theta) = \int_0^\infty m(\theta) h(\theta | t_1, t_2, \dots, t_n) d\theta \dots (17)$$

ومن خلال التعويض عن المعادلات (3), (13), (14) في المعادلة (17) نجد أن:

$$m^*(\theta) = \frac{\int_0^\infty \frac{\theta^{\frac{1}{\alpha}}}{\Gamma(v)} \Gamma(v + \frac{1}{\alpha}) \frac{\alpha^n}{\theta^{nv} \{\Gamma(v)\}^n} \prod_{i=1}^n t_i^{\alpha v - 1} e^{-\left(\frac{\sum_{i=1}^n t_i^\alpha}{\theta}\right)} \frac{k}{\theta^c} d\theta}{\int_0^\infty \frac{\alpha^n}{\theta^{nv} \{\Gamma(v)\}^n} \prod_{i=1}^n t_i^{\alpha v - 1} e^{-\left(\frac{\sum_{i=1}^n t_i^\alpha}{\theta}\right)} \frac{k}{\theta^c} d\theta}$$

$$m^*(\theta) = \frac{\frac{1}{\Gamma(v)} \Gamma(v + \frac{1}{\alpha}) \int_0^\infty e^{-\left(\frac{\sum_{i=1}^n t_i^\alpha}{\theta}\right)} \frac{1}{\theta^{nv + c - \frac{1}{\alpha}}} d\theta}{\int_0^\infty e^{-\left(\frac{\sum_{i=1}^n t_i^\alpha}{\theta}\right)} \frac{1}{\theta^{nv + c}} d\theta}$$

$$m^*(\theta) = \frac{\Gamma(v + \frac{1}{\alpha}) \Gamma(nv + c - \frac{1}{\alpha} - 1)}{\Gamma(v) \Gamma(nv + c - 1)} \frac{1}{\alpha} \left(\sum_{i=1}^n t_i^\alpha \right)^{\frac{1}{\alpha}} \dots (18)$$

أما مقدر بيز لتباين زمن الفشل $V(\theta)$ فيكون مساوياً إلى:

$$V^*(\theta) = E[V(\theta) | t_1, t_2, \dots, t_n]$$

$$V^*(\theta) = \int_0^\infty V(\theta) h(\theta | t_1, t_2, \dots, t_n) d\theta \dots (19)$$

ومن خلال التعويض عن المعادلات (4), (13), (14) في المعادلة (19) نجد أن:

$$V^*(\theta) = \frac{\int_0^\infty \frac{\theta^{\frac{2}{\alpha}}}{\{\Gamma(v)\}^2} \left\{ \Gamma(v + \frac{2}{\alpha}) \Gamma(v) - \Gamma^2(v + \frac{1}{\alpha}) \right\} \frac{\alpha^n}{\theta^{nv} \{\Gamma(v)\}^n} \prod_{i=1}^n t_i^{\alpha v - 1} e^{-\left(\frac{\sum_{i=1}^n t_i^\alpha}{\theta}\right)} \frac{k}{\theta^c} d\theta}{\int_0^\infty \frac{\alpha^n}{\theta^{nv} \{\Gamma(v)\}^n} \prod_{i=1}^n t_i^{\alpha v - 1} e^{-\left(\frac{\sum_{i=1}^n t_i^\alpha}{\theta}\right)} \frac{k}{\theta^c} d\theta}$$

$$V^*(\theta) = \frac{\frac{1}{\{\Gamma(v)\}^2} \left\{ \Gamma(v + \frac{2}{\alpha}) \Gamma(v) - \Gamma^2(v + \frac{1}{\alpha}) \right\} \int_0^\infty e^{-\left(\frac{\sum_{i=1}^n t_i^\alpha}{\theta}\right)} \frac{1}{\theta^{nv + c - \frac{2}{\alpha}}} d\theta}{\int_0^\infty e^{-\left(\frac{\sum_{i=1}^n t_i^\alpha}{\theta}\right)} \frac{1}{\theta^{nv + c}} d\theta}$$

$$V^*(\theta) = \frac{\left\{ \Gamma(v + \frac{2}{\alpha}) \Gamma(v) - \Gamma^2(v + \frac{1}{\alpha}) \right\} \Gamma(nv + c - \frac{2}{\alpha} - 1)}{\{\Gamma(v)\}^2 \Gamma(nv + c - 1)} \frac{1}{\alpha} \left(\sum_{i=1}^n t_i^\alpha \right)^{\frac{2}{\alpha}} \dots (20)$$

الجانب التجريبي

بهدف المقارنة تجريبيا بين مقدرات الإمكان الأعظم (MLE) ومقدرات بيز (BE) لتوزيع كاما العام، تم توظيف أسلوب المحاكاة بطريقة مونت كارلو (Monte Carlo) (١٢) لتحقيق هذا الهدف، وذلك عن طريق توليد أرقام عشوائية ذات توزيع كاما العام ومن خلال استخدام (Inverse Transform Method)، فقد تم اختيار ثلاثة أحجام للعينة وهي $(n = 10, 25, 50)$ وقد تم اختيار قيم افتراضية لمعلمة القياس (θ) ومعلمتي الشكل (α, ν) وتم إجراء أربعة تجارب، وكما هو موضح في الجدول أدناه:

جدول (١)

قيم المعالم المختارة لعملية المحاكاة

التجربة المعلمة	1	2	3	4
θ	0.5	1	2	2
α	1	2	2	1
ν	2	3	2	3

وقد تم استخدام المقياس الإحصائي (متوسط مربعات الخطأ) (Mean Square Error) لإجراء المقارنة بين طرائق تقدير دالة المعولية والذي يكون بالصيغة الآتية:

$$MSE(\bar{R}) = \frac{1}{L} \sum_{i=1}^L (\bar{R}_i - R)^2$$

إذ أن:

\bar{R} يمثل تقدير دالة المعولية $R(t)$ حسب الطرائق المستخدمة.

L : يمثل عدد المكررات لكل تجربة حيث كانت $L = 1000$.

أما نتائج المحاكاة فقد تم التوصل إليها وذلك بالاعتماد على برنامج كتب بلغة (Visual Basic) وللاطلاع على هذا البرنامج يمكن مراجعة ملحق الرسالة. فقد كانت هذه النتائج موضحة في الجداول الآتية:

جدول (٢)

يبين قيم متوسط مربعات الخطأ لمختلف أحجام العينة وعندما $\theta = 0.5$ ، $\alpha = 1$ ، $v = 2$

n	MLE	Bayes(c=1)	Bayes(c=2)	Bayes(c=3)
10	35.66486	79.3023	61.997	45.8409
25	0.1758969	0.7424833	0.7381104	0.7337679
50	0.1846989	0.7918373	0.6416627	0.5268462

جدول (٣)

يبين قيم متوسط مربعات الخطأ لمختلف أحجام العينة وعندما $\theta = 1$ ، $\alpha = 2$ ، $v = 3$

n	MLE	Bayes(c=1)	Bayes(c=2)	Bayes(c=3)
10	18.50542	13.81947	29.4503	21.2817
25	0.1543751	0.6488982	0.6452296	0.6415817
50	0.1400535	0.1043122	0.2808561	0.7635859

جدول (٤)

يبين قيم متوسط مربعات الخطأ لمختلف أحجام العينة وعندما $\theta = 2$ ، $\alpha = 2$ ، $v = 2$

n	MLE	Bayes(c=1)	Bayes(c=2)	Bayes(c=3)
10	36.87198	27.77427	26.5114	24.4263
25	0.1844241	0.7458025	0.7414802	0.737188
50	0.1953138	0.1973893	0.3988946	0.8172253

جدول (٥)

يبين قيم متوسط مربعات الخطأ لمختلف أحجام العينة وعندما $\theta = 2$ ، $\alpha = 1$ ، $v = 3$

n	MLE	Bayes(c=1)	Bayes(c=2)	Bayes(c=3)
10	21.28478	45.3498	36.4333	28.0706
25	(0.1426723	0.642626	0.638914	0.6352264
50	(0.1432669	0.226507	0.354882	0.48414

الاستنتاجات

من ملاحظة نتائج تجارب المحاكاة ، ومن خلال المقارنة بين مقدرات الإمكان الأعظم الواردة في المعادلات (10, 11, 12) ومقدرات بيز عندما (C=1,2,3) الواردة في المعادلات (16, 18, 20) وجد أن مقدر الإمكان الأعظم لدالة المعولية هو الأفضل وذلك لأغلبية أحجام العينة، كما وجد أن مقدر بيز لدالة المعولية هو الأفضل وذلك في حالة حجم العينة (n = 10) ووجد أيضاً تقارب في قيم متوسط مربعات الخطأ بطريقة بيز عندما (C=1,2,3) في حالة حجم العينة (n = 25)، وبشكل عام ولأغلبية أحجام العينة كان مقدر بيز عند وضع (C = 3) في دالة التوزيع الأولي أفضل من مقدر بيز في وضع (C = 2) وهذا أفضل من مقدر بيز في وضع (C = 1) في دالة التوزيع الأولي، والسبب في أفضلية مقدر بيز وذلك بزيادة قيمة الثابت C لتصبح ٣ و ٢ عن مقدر بيز عندما تكون قيمة الثابت (C = 1) يعود في ذلك إلى أن التوزيع الأولي المفترض لمعلمة القياس θ يبتعد عن التوزيع الحقيقي لـ θ عند هذه القيمة للثابت C.

المصادر

1. Stacy, E.W., "A generalization of the gamma distribution", The Annals of Mathematical Statistics, 33, 1187-1192 (1962).
2. Davis, D.J., "An analysis of some failure data", JASA, 47, 113-150 (1952).
3. Charles E.E., "An introduction to reliability and maintainability engineering", New York (1997).
4. Diciccio, T.J., "Approximate inference for the generalized gamma distribution", Technometrics, 29(1), 33-40 (1987).
5. الناصر، عبد المجيد حمزة وآخرون، مقارنة مقدرات معلمة القياس والمعولية لتوزيع ويبل، "مجلة تنمية الرافدين، المجلد ٢٤/٢، العدد ٦٨، ص ٢٧٧ - ٢٩٥ (٢٠٠٢).
6. Pensky, M. and Singh, R.S., "Empirical Bayes estimation of reliability characteristics for an exponential family", The Canadian Journal of Statistics, 27(1), 127-136 (1999).
7. Gradshteyn, I.S. and Ryzhik, I.M., "Tables of integrals, series and products", Academic press, New York, 350 (1980).
8. Harter, H.L. and Moore, A.H., "Maximum Likelihood estimation of the parameters of gamma and Weibull populations from complete and from censored samples", Technometrics, 7(4), 639-643 (1965).
9. الحميري، عبير عبد الأمير، "مقارنة طرق تقدير دالة المعولية مع أسلوب بيز - بيز التجريبي باستخدام المحاكاة"، رسالة ماجستير، كلية الإدارة والاقتصاد، جامعة بغداد (٢٠٠٢).
10. Zellner, A., "An introduction to Bayesian inference in econometrics", John Wiley and Sons, New York (1971).
11. Mood, A.M., Graybil, F.A. and Boes, D.C., "Introduction to the theory of statistics", 3rd Ed., McGraw - Hill (1985).
12. Richard J.B. and Michael D.M., "Monte Carlo estimation under different distributions using the same simulation", Technometrics, 29(2), 153-156 (1987).

تأثير الاضطرابات الشمسية على المعاملات الأيونوسفيرية

فوق مدينة بغداد

د. عوني أدوار عبد الأحد الجامعة المستنصرية، كلية العلوم، قسم علوم الجو
 د. وفاء حسن علي زكي جامعة بغداد، كلية العلوم، قسم الفضاء والفلك
 فهمي عبد الرحمن محمد فهمي وزارة العلوم والتكنولوجيا/قسم الفلك وفيزياء الفضاء

الخلاصة

يتضمن هذا البحث دراسة لإيجاد العلاقة بين النشاط الشمسي والنشاط المغناطيسي الأرضي مع كل من المحتوى الإلكتروني الكلي وسمك الشريحة لبعض الطبقات الأيونوسفيرية لمدينة بغداد. تم استخدام بيانات جهاز الأيونوسوند لمدينة بغداد (خط طول ٤٤,٤ درجة شرقاً) وخط عرض ٣٣,٣ درجة شمالاً) اليومية والمؤشر (K_p) كدليل للنشاط المغناطيسي وعدد البقع الشمسية اليومي (R_i) كدليل للنشاط الشمسي للعام ١٩٩٥. تم إجراء مقارنة بين كل من الكثافة الإلكترونية لطبقتي E و F_1 ، والمحتوى الإلكتروني الكلي (TEC) وسمك الشريحة (S) للأيونوسفير، مع زيادة النشاط الشمسي كانت العلاقة طردية خلال النهار وعند الظهر المحلي، حيث لم يتم التوصل إلى وجود علاقة قوية تربط بين كل من المحتوى الإلكتروني وسمك الشريحة، مع النشاط المغناطيسي خلال النهار وللصول الأربعة وعند خطوط العرض الوسطى.

Abstract

The relationship between magnetic activity and ionospheric parameters (total electron content and slab thickness) had been investigated in this study for Baghdad city, located at longitude 44.4 degrees East, and latitude 33.3 degrees North by using radiosond measurements for year 1995.

For this purpose K_p index (as indicator for magnetic activity strength) and R_i records (as indicator for solar activity strength) which called daily sun spot number, for the year 1995 have been employed.

A comparison between the electron content and the slab thickness with the magnetic activity at noon for all the seasons at Baghdad region give indication that there were a weak relationship between them.

المقدمة

الأيونوسفير هو ذلك الجزء من الغلاف الجوي للأرض، حيث تكون الإلكترونات الحرة متواجدة بكثافة كافية لتؤثر على انتشار الموجات الراديوية العالية التردد، ويعتمد هذا التأثير أساساً على الشمس ونشاطها، حيث ينتج النشاط الشمسي (مثل التاجيات الشمسية والبقع الشمسية...) (الخ) تغيرات كبيرة في الإشعاع الكهرومغناطيسي والجسمي الساقط على الأرض في منطقة الأقطاب وتؤدي تغيرات كهذه إلى اضطرابات في الأيونوسفير. عندما تؤثر هذه الاضطرابات على الأيونوسفير والتي تسمى بالعواصف الأيونوسفيرية، تولد اضطرابات كبيرة في توزيع الكثافة الإلكترونية في الأيونوسفير والمحتوى الإلكتروني الكلي وسمك الشريحة للأيونوسفير (١).

الأسس النظرية:

١- المحتوى الإلكتروني الكلي للأيونوسفير

ويعرف بأنه عدد الأيونات الموجودة في عمود ممتد من سطح الأرض إلى ارتفاع حوالي ٢٠٠٠ كم، وذو مساحة مقطع ١ م^٢ ويقاس بوحدات المحتوى الإلكتروني الكلي (TECU)، حيث أن $1 \text{ TECU} = 10^{16}$ إلكترون/سم^٢.

٢- تغير المحتوى الإلكتروني الكلي مع عدد البقع الشمسية

إن اعتماد المحتوى الإلكتروني الكلي على الدورة الشمسية أثبت من قبل عدد من الباحثين مثل (Taylor) (٢) و (Hibberd) (٣) و (Bhonsle et. al.) (٤). فقد وجد

(Titheridge) زيادة في المحتوى الإلكتروني الكلي مع زيادة عدد البقع الشمسية خلال فصل الشتاء وفي نصف الكرة الأرضية الجنوبي.

يرتبط المحتوى الإلكتروني الكلي (TEC) مع عدد البقع الشمسية (R_i) عن طريق المعادلة التالية (٦):

$$TEC = A + BR_i \quad \dots (1-1)$$

حيث أن (B,A) ثوابت تعتمد على فصل السنة والوقت من اليوم. القيم التقريبية للثوابت (B,A) للمعادلة أعلاه بالنسبة لفصول السنة وعند الظهر المحلي موضحة بالجدول التالي (٦):

الجدول (١)

يوضح القيم التجريبية للثوابت A و B (٦)

	Salisbury (34.6°S)		Sagamore Hill (38.6 °N)	
Seasons	A	B	A	B
Summer	22.5	0.19	7-12	0.1-0.15
Autumn	15.9	0.31	10-15	0.12-0.25
Winter	11.0	0.23	5-10	0.25-0.32
0.25-0.3Spring	15.1	0.17	5-10	0.25-0.3
Median	15.5	--	8.5	--

حيث تم اعتماد قيم الثوابت (B,A) المناسبة لبغداد ، والتي تقع في النصف الشمالي، من الكرة الأرضية وبخط عرض يتفق تقريباً مع خط عرض مدينة بغداد، وكما موضحة بالجدول (١) حيث أن العلاقة بين المحتوى الإلكتروني الكلي وعدد البقع الشمسية خطية وللوصول الأربعة عند الظهر المحلي، حيث يزداد مع زيادة عدد البقع الشمسية عند منتصف النهار. يظهر الشذوذ الشتوي (Winter Anomaly) بمحتوى إلكتروني أكبر في فصل الشتاء منه في فصل الصيف وخلال النهار (٦)، وبشكل واضح عند دورة النشاط الشمسي العظمى. من ناحية أخرى، يختفي الشذوذ الشتوي عندما يبدأ النشاط الشمسي بالانخفاض (٧).

٣- تغير المحتوى الإلكتروني الكلي مع النشاط المغناطيسي

أجريت عدة بحوث عن التغيرات في المحتوى الإلكتروني، مع الاضطرابات المغناطيسية في مناطق خطوط العرض الوسطى. فقد اقترح (Ross) في عام (١٩٦٠) (٨) وجود علاقة عكسية بين المحتوى الإلكتروني والمعامل المغناطيسي (K_p) في فصل الصيف، في حين لم يتوصل كل من (Garriott) (٩) و (Ross) (٨) إلى وجود علاقة كهذه في فصل الشتاء.

ووجد (Taylor) (١٠) باستخدام طريقة الرادار أن هناك انخفاضاً واضحاً في المحتوى الإلكتروني خلال يوم يتبع البدء المفاجئ للعاصفة المغناطيسية الشديدة. واقترح وجود زيادة قليلة في المحتوى الإلكتروني مع المعامل المغناطيسي (K_p) خلال فترة الليل. في حين لاحظ (Lawrence et. al.) في عام (١٩٦٣) (١١) وجود زيادات وانخفاضات في المحتوى الإلكتروني عندما يكون ($K_p > 5$). أما (Lyon) (١٢) فقد اقترح وجود علاقة عكسية بين المحتوى الإلكتروني والمعامل المغناطيسي في فصل الصيف، ولكن تختلف الحالة في فصل الشتاء.

٤- سمك الشريحة للأيونوسفير

يعرف بأنه نسبة المحتوى الإلكتروني الكلي إلى أعظم كثافة إلكترونية لطبقة F_2 ويرمز له بالرمز (S).

$$S = TEC/N_m F_2 \quad \dots(1-2)$$

$$N_m F_2 = 1.24 \times 10^{10} (foF_2)^2 \quad \text{حيث أن:} \quad \dots(1-3)$$

وأن ($F_0 F_2$) تمثل التردد الحرج لطبقة F_2 بوحدات الميكاهيرتز (١٤). يكون سمك الشريحة عند الظهر المحلي أكبر في فصل الصيف منه في فصل الشتاء، ويكون أكبر بالقرب من دورة البقع الشمسية العظمى منه بالقرب من دورة البقع الشمسية الصغرى (٦).

٥- تغير سمك الشريحة مع عدد البقع الشمسية

اختبر (Bhonsle) (٤) تغير سمك الشريحة مع الدورة الشمسية، ووجد أن قيمته عند الظهر تعطى بالعلاقة:

$$S=A(1+0.005R_i) \quad \dots(1-4)$$

حيث (S) تمثل سمك الشريحة بوحدات الكيلومتر، (R_i) تمثل عدد البقع الشمسية و(A) ثابت يعتمد على فصل السنة والوقت من اليوم ويأخذ القيم التالية:

$$A = 270 \text{ كم (في فصل الصيف).}$$

$$A = 240 \text{ كم (في فصلي الربيع والخريف).}$$

$$A = 210 \text{ كم (في فصل الشتاء).}$$

٦- تغير سمك الشريحة مع النشاط المغناطيسي

هناك العديد من البحوث حول التغيرات في سمك الشريحة خلال الاضطرابات المغناطيسية، فقد لوحظت زيادة بنسبة (30%) في سمك الشريحة عند حدوث العواصف المغناطيسية خلال فصل الصيف وفي نصف الكرة الشمالي، من قبل (Bauer) (١٦) وزيادة بنسبة (100%) في سمك الشريحة لوحظت من قبل (Munro) (١٧) عند حدوث العواصف المغناطيسية خلال فصل الشتاء وفي نصف الكرة الجنوبي.

وجد (Garriott) (٩) زيادة كبيرة في سمك الشريحة عند حدوث العواصف المغناطيسية خلال النهار وفي فصل الشتاء. وهناك زيادات مماثلة في سمك الشريحة خلال النهار، وصفت من قبل (De Mendonca) (١٨) و(Potts) (١٩).

أما (Lawrence et. al.) (١١) فتوصل إلى زيادة قليلة في سمك الشريحة مع النشاط المغناطيسي. ووجد كل من (Yeh and Flaherty) في عام (١٩٦٦) (٢٠) أيضاً زيادة في سمك الشريحة مع زيادة النشاط المغناطيسي.

ولاحظ (Ross) (٨) تأثير يومي صغير في فصل الصيف، في حين لاحظ (Titheridge) (٥) تأثير صغير كلياً. ووجد (Bhonsle et. al.) في عام (١٩٦٥) (٤) زيادات وانخفاضات في سمك الشريحة بالاعتماد على فصول السنة.

النتائج والمناقشة

استخدمت المعدلات اليومية للمؤشر (K_p) كدليل للنشاط المغناطيسي، والمؤشر (R_i) عدد البقع الشمسية اليومي كدليل للنشاط الشمسي من العام (١٩٩٥). تم دراسة التغيرات الفصلية للمحتوى الإلكتروني الكلي وسمك الشريحة للأيونوسفير عند الظهر المحلي، مع النشاط المغناطيسي. بعد حساب قيم المحتوى الإلكتروني من المعادلة (1-1) رسمت العلاقة البيانية بين المحتوى الإلكتروني وقيم معامل النشاط المغناطيسي (K_p) وللصول الأربعة، وتم تعيين أفضل خط مستقيم يمر بالنقاط بطريقة المربعات الصغرى. فكانت معادلات الخط المستقيم وللصول السنة (الشتاء والربيع والصيف والخريف) على الترتيب وكما يلي:

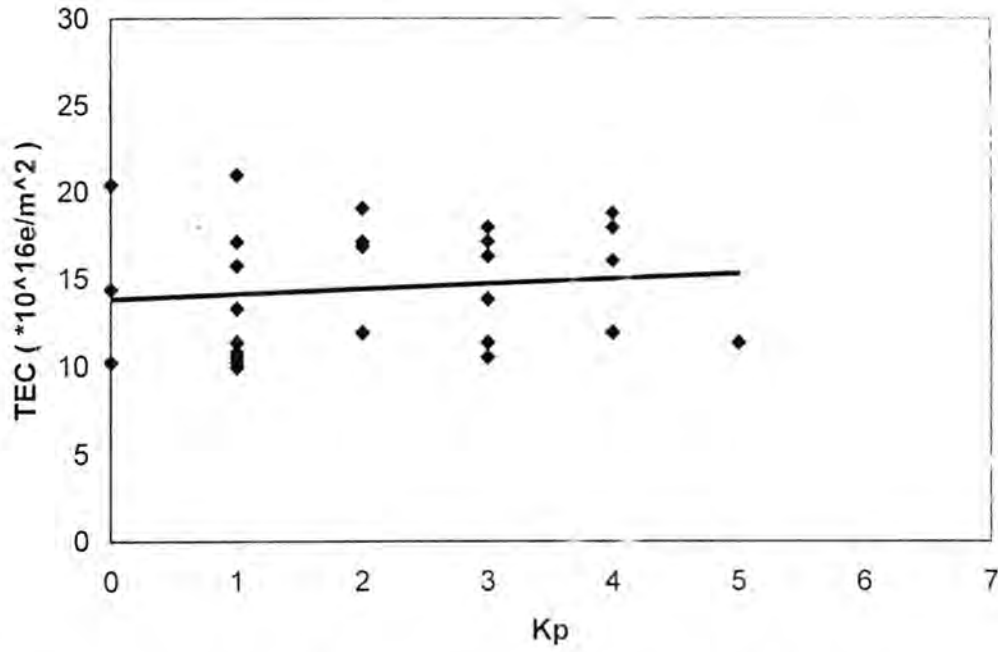
$$TEC = 0.2952 K_p + 13.811 \quad \dots(1-5)$$

$$TEC = -0.1927 K_p + 12.9366 \quad \dots(1-6)$$

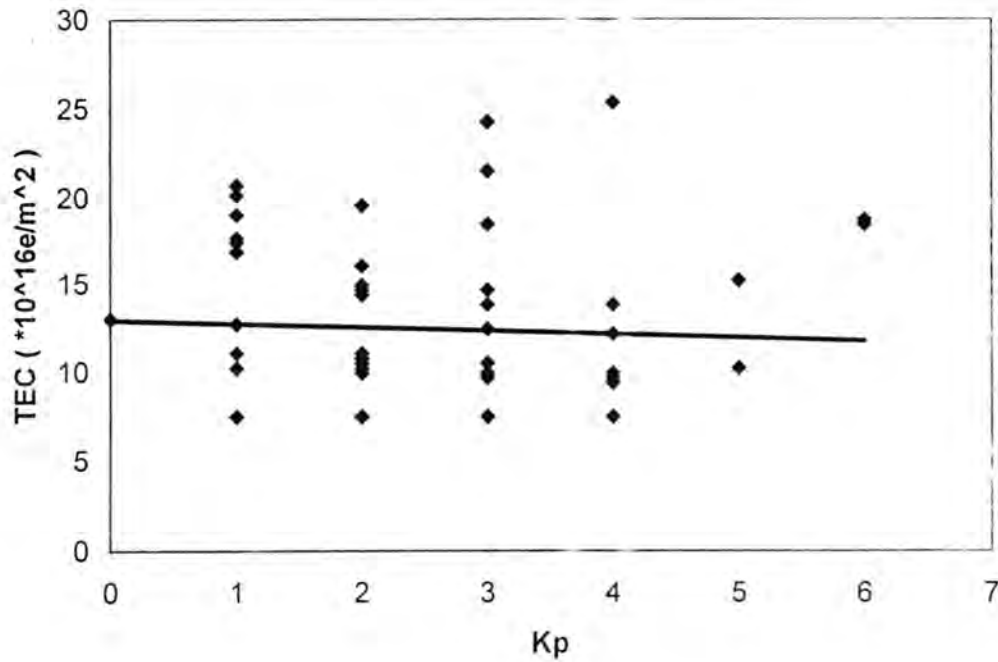
$$TEC = -0.1523 K_p + 11.81 \quad \dots(1-7)$$

$$TEC = 0.0389 K_p + 15.793 \quad \dots(1-8)$$

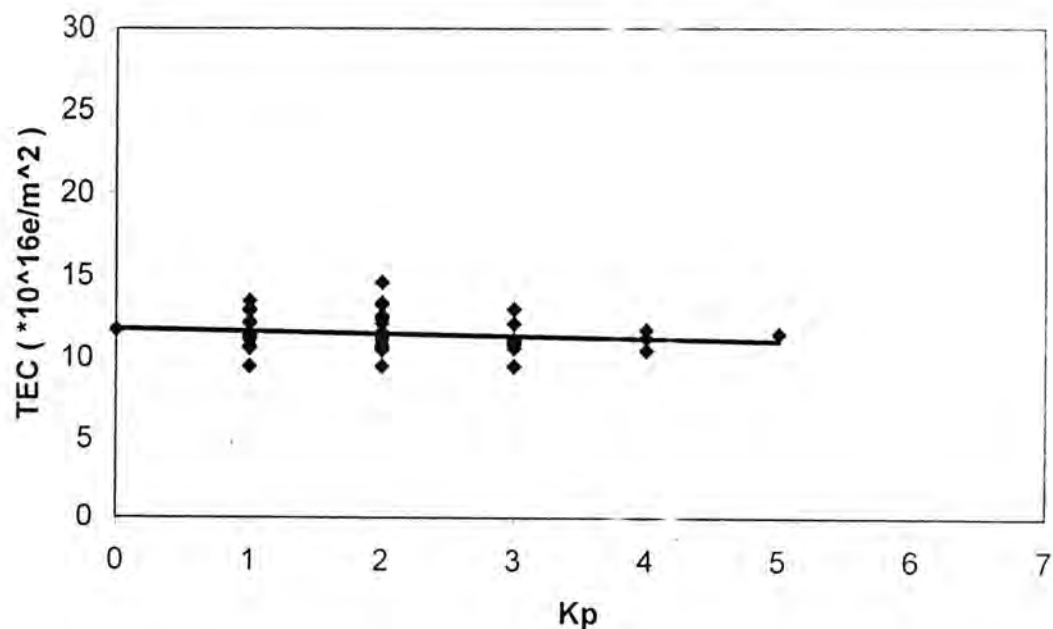
وكما موضح بالأشكال (١، ٢، ٣، ٤):



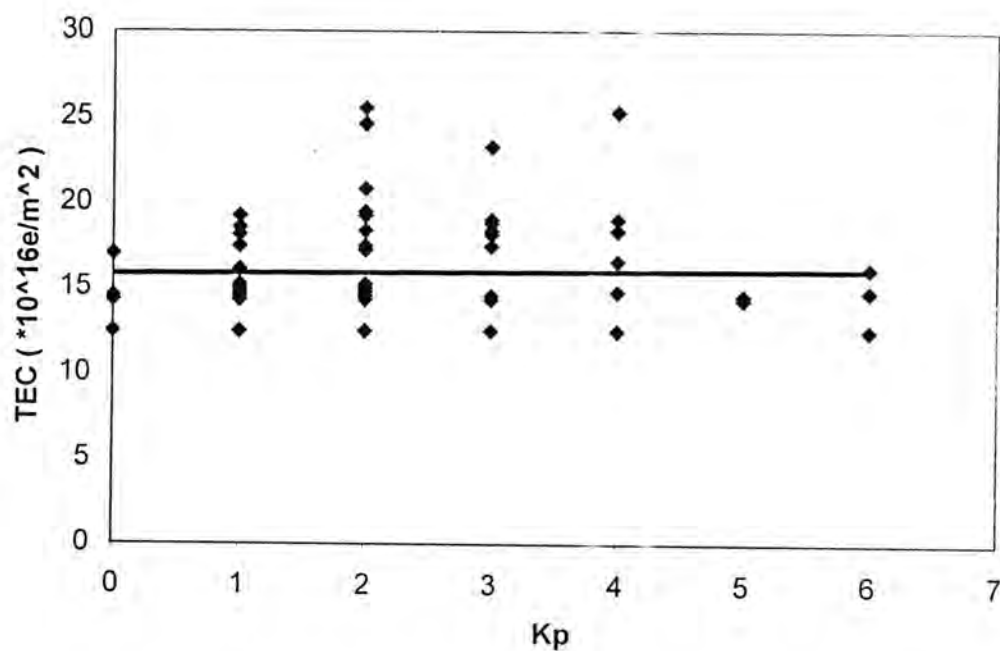
شكل (١) التغير في المحتوى الإلكتروني الكلي مع المعامل المغناطيسي عند الظهر المحلي
وخلال فصل الشتاء



شكل (٢) التغير في المحتوى الإلكتروني الكلي مع المعامل المغناطيسي عند الظهر المحلي
وخلال فصل الربيع



شكل (٣) التغير في المحتوى الإلكتروني الكلي مع المعامل المغناطيسي عند الظهر المحلي
وخلال فصل الصيف



شكل (٤) التغير في المحتوى الإلكتروني الكلي مع المعامل المغناطيسي عند الظهر المحلي
وخلال فصل الخريف

يلاحظ أن التغير في المحتوى الإلكتروني يكون ضعيفا مع زيادة النشاط المغناطيسي ولجميع فصول السنة، حيث يكون هذا التغير أكثر وضوحا خلال فصل الخريف عن بقية الفصول.

أما معادلات الخط المستقيم لتغير سمك الشريحة (من المعادلة (1-4)) مع النشاط المغناطيسي عند الظهر ولفصول السنة (الشتاء، الربيع، الصيف والخريف على الترتيب) فكانت كما يلي:

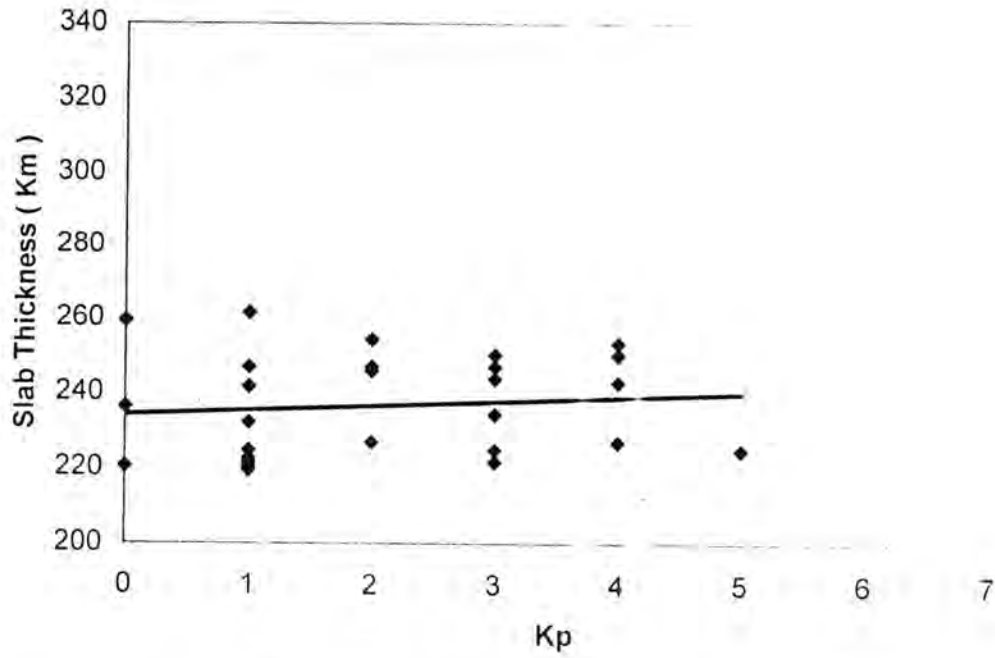
$$1. S = 1.1273 K_p + 234.1 \quad \dots(1-9)$$

$$2. S = -0.8408 K_p + 263.72 \quad \dots(1-10)$$

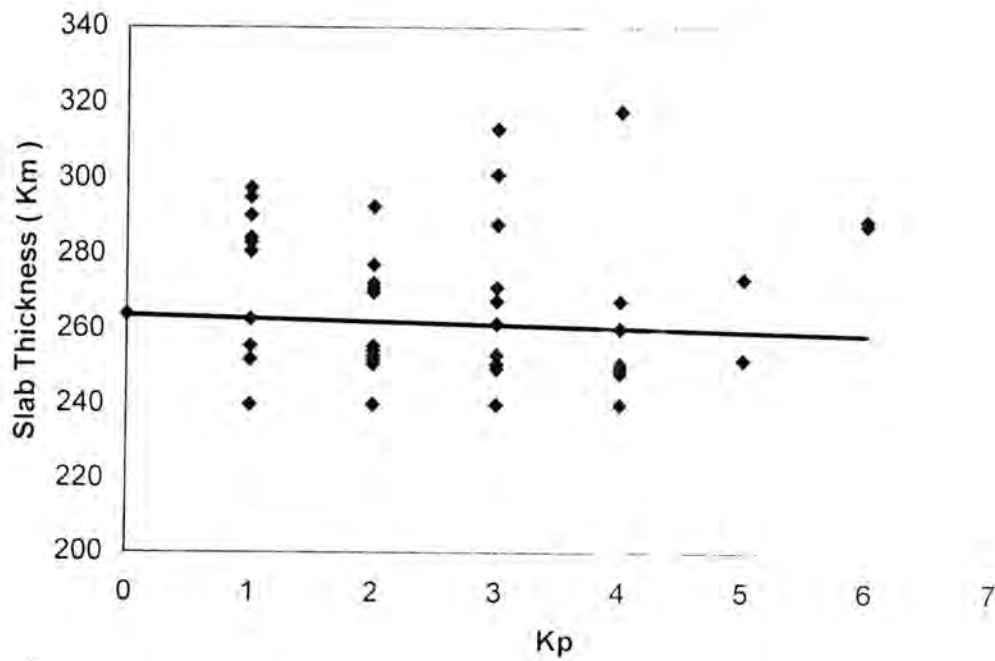
$$3. S = -1.6444 K_p + 294.95 \quad \dots(1-11)$$

$$4. S = 0.2075 K_p + 257.56 \quad \dots(1-12)$$

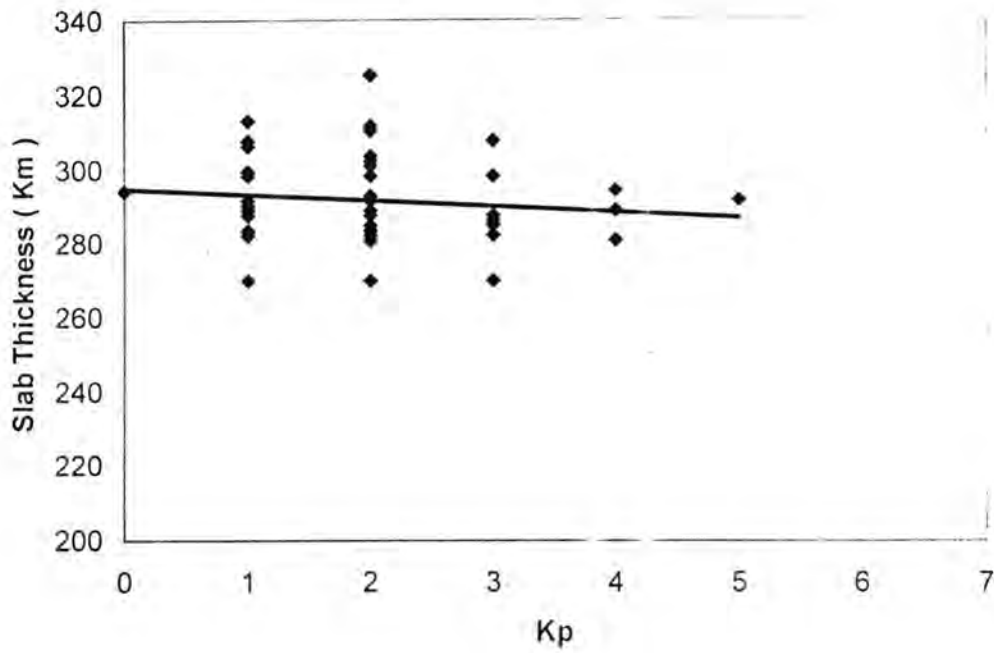
وكما موضح بالأشكال (٥، ٦، ٧، ٨)



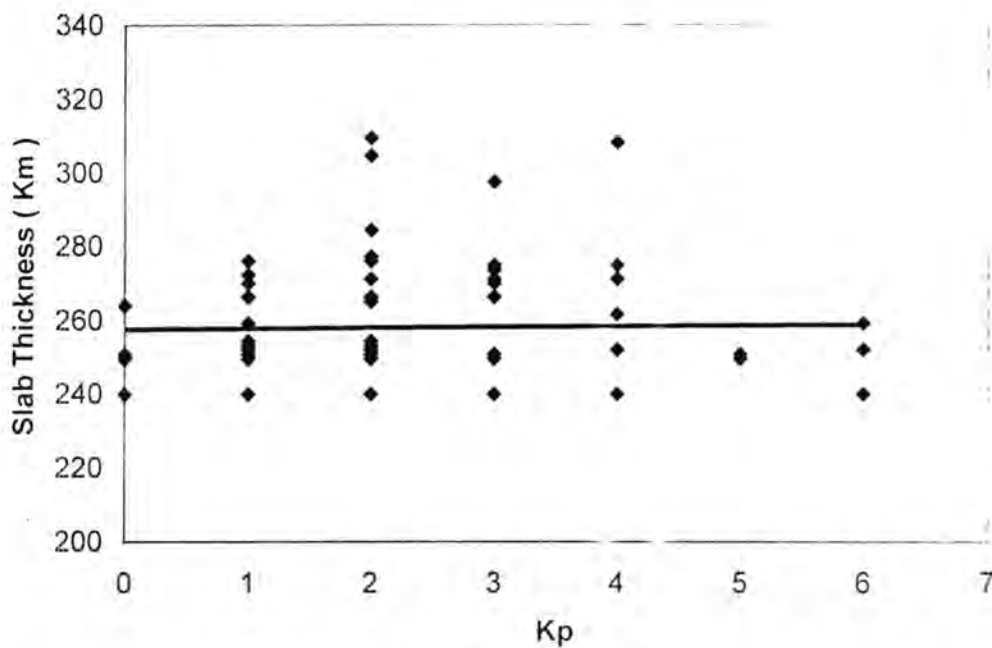
شكل (٥) التغير في سمك الشريحة مع المعامل المغناطيسي عند الظهر المحلي وخلال فصل الشتاء



شكل (٦) التغير في سمك الشريحة مع المعامل المغناطيسي عند الظهر المحلي وخلال فصل الربيع



شكل (٧) التغير في سمك الشريحة مع المعامل المغناطيسي عند الظهر المحلي وخلال فصل الصيف



شكل (٨) التغير في سمك الشريحة مع المعامل المغناطيسي عند الظهر المحلي وخلال فصل الخريف

حيث يلاحظ أن التغير في سمك الشريحة قليلا أيضا مع زيادة النشاط المغناطيسي ولجميع فصول السنة، ويكون التغير أكثر وضوحا خلال فصل الخريف.

الاستنتاج

يوجد علاقة طردية للنشاط الشمسي مع الكثافة الألكترونية لطبقتي F_1 و E ، والمحتوى الإلكتروني الكلي (TEC) وسمك الشريحة (S) للأيونوسفير، خلال النهار وعند الظهر المحلي، حيث لم يتم التوصل إلى وجود علاقة قوية تربط بين كل من المحتوى الإلكتروني وسمك الشريحة، مع النشاط المغناطيسي خلال النهار وللصول الأربعة وعند خطوط العرض الوسطى.

المصادر

1. Kelley, M.C., "The Earth's Ionosphere", Academic Press Inc., (London) LTD, 57 (1989).
2. Tayler, G.N., "Lunar radar studies of the earth's atmosphere", Radio astronomical and satellite studies of the atmosphere, Edited by Aronas, J., North-Holland Publishing Company, Amsterdam, 89 (1963).
3. Hibberd, F.H., "A study of the ionosphere at mid-latitudes, base on total electron content", Sci. Rept. No. 213, I.R.L., The Pennsylvania state University (1964).
4. Bhonsle, R.V., Da Rosa, A.V. and Griott, O.K., "Measurements of the total electron contents and equivalent slab thickness of the mid-latitudes ionosphere", Radio Science, 7, 929-937 (1965).
5. Titheridge, J.E., "The refraction of satellite signals experimental results", 26, 177-191 (1964).
6. Breed, A.M. and Goodwin, G.L., "Ionospheric Slab Thickness and Total Electron Content Determined in Australia", Australia (1999).
7. Huang, Y.N., "Solar Cycle Variation in the Total Electron Content at Sagamore Hill", Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics, 40, 733-739 (1978).
8. Ross, W.J., "The determination of ionospheric electron content satellite Doppler measurements, experimental results", J.G.R., 65, 2607-2615 (1960).

9. Garriott, O.K., "The determination of ionospheric electron content and distribution from satellite observation, Results of the analysis", J.G.R., 65, 1151-1157 (1960).
10. Tayler, G.N., "The total electron content of ionosphere during the magnetic disturbance of Nov. 12-13/1960", Nature, Lond, 189, 740-741 (1961).
11. Lawrence, R.S., Jan Posakony, D., Garriott, O.K. and Hall, S.C., "The total electron content of the ionosphere at middle latitudes near the peak of the solar cycle", J.G.R., 68, 1889-1898 (1963).
12. Lyon, G.F., "Satellite transmission measurements of ionospheric electron content at a time of low solar activity", Can. J. Phys., 43, 1059-1067 (1965).
13. Hibberd, F.H. and Ross, W.J., "Variations in Total Electron Content and Other Ionospheric Parameters Associated with Magnetic Storms", Journal of Geophysical Research, 72(21), 5331-5337, November (1967).
14. Davies, K. and Liu, X.M., "Ionospheric Slab Thickness in Middle and Low Latitudes", Radio Science, 26, 997-1005 (1991).
15. Garriott, O.K., Da Rosa, A.V. and Ross, W.J., "Electron Content Obtained from Faraday Rotation and Phase Path Length Variations", Journal of Atmospheric and Terrestrial Physics, 32, 705-727 (1970).
16. Bauer, J.J., "Inferred temperature variation at the F2 peak", J.G.R., 65, 1685-1690 (1960).
17. Munro, G. H., "Diurnal variations in the ionosphere deduced from satellite radio signal", J.G.R., 67, 147-156 (1962).
18. De Mendonca, F., "Ionospheric electron content and variations measured by Doppler shifts in satellite transmissions", J.G.R., 67, 2315-2337 (1962).
19. Potts, B.C., "Mean ionospheric scale heights deduced from Faraday rotation measurements", J.G.R., 70, 2651-2663 (1965).
20. Yeh, K.C. and Flaherty, B.J., "Ionospheric Electron Content at Temperate Latitudes During the Declining Phase of the Sun-Spot Cycle", Journal of Geophysical Research, 71(19), 4557-4570 (1966).