تحضير الكاربون المنشط من خشب شجرة الأسفندار (*Acer* sp.) بالمعالجة الكيميائية باستخدام هيدروكسيد الصوديوم

د.عمر موسى رمضان
قسم الكيمياء / كلية التربية
جامعة الموصل

السيد فراس عماد فتحي
متوسطة الحدباء للبنين
المديرية العامة لتربية محافظة نينوى

الاستلام **2012 / 02 / 15**

القبول **2012 / 06 / 06**

Abstract

Activated carbon was prepared from (*Acer* sp.) wood. The wood was dried and crushed to small suitable size. The dried wood was mixed with sodium hydroxide in the following ratio [(wood: NaOH) (1:0, 1:0.5, 1:1, 1:1.5, 1:2)]. The reaction mixture (wood and base) was carried out in stainless steel reactor coated with nickel. The mixture was heated for more than three hours at 550 ± 25°C with continuous mixing till no more gases evolved. The carbonized materials were washed with distilled water many times till it gives colorless litmus paper. The carbonized materials was activated using 30% HCl for 1.5 hr to remove any metalic corrosion and to open the pores in the carbon. The carbon was filtered, washed and dried to be activated carbon. The activated carbon prepared was further studied to fulfill its properties.

الخلاصة

في هذه الدراسة تم تحضير الكاربون المنشط من مصادر نباتية (خشب شجرة الأسفندار) (*Acer* sp.) حيث طحنت المادة الأولية لكي يسهل التعامل معها وأضيف إليها كميات متفاوتة من هيدروكسيد الصوديوم وكانت نسبة (الخشب: القاعدة) كما يلي (1:0, 1:0.5, 1:1, 1:1.5, 1:2) في مفاعل مصنوع من الحديد المقاوم للصدأ والمطلي بطبقة من النيكل ويتم تسخينه تدريجيا مع التحريك المستمر لحين انتهاء تحرر الغازات (درجة الحرارة 550±25°م)، بعد ذلك يتم غسل المادة المكربنة بالماء المقطر الى ان يصبح ماء الغسل متعادلاً، ولغرض إزالة او التخلص من نواتج التآكل من المفاعل والبقايا المعدنية يتم اخذ المادة

المكربنة ووضعها في دورق دائري ويضاف اليها 150 مل من 30% حامض الهيدروكلوريك ويتم تصعيدها حراريا لمدة ساعة ونصف. ترشح وتغسل بالماء المقطر لعدة مرات لغرض إزالة بقايا حامض الهيدروكلوريك والشوائب، ومن ثم تجفف ويتم تحديد مواصفات الكاربون المنشط المحضر.

المقدمة

يعتبر الكاربون المنشط احد اكثر المواد المستعملة في الصناعة على نطاق واسع وذلك لأنه من المواد التي لها مساحة سطحية كبيرة وتركيب مسامي متطور ولهذا السبب فان للكاربون المنشط سعة امتزاز عالية للمواد الكيميائية بانواعها المختلفة[1] ومن استخداماته في معالجة مياه الشرب والمياه الصناعية وذلك لقدرته على ازالة الرائحة واللون والطعم والملوثات العضوية غير المرغوب فيها من المياه وفي تنقية الهواء وفي الصناعات الغذائية والدوائية والكيميائية ويستعمل الكاربون المنشط بوصفه حفازا او مادة ساندة للحفازات[2]، ومؤخرا استخدم الكاربون المنشط في المتسعات الفائقة Supper capacitors وفي خزن وفصل الغازات وفي البطاريات القابلة للشحن Rechargeable Batteries وان هذه الاستعمالات من الناحية العلمية مبنية على حقيقة مفادها ان للكاربون المنشط مساحة سطحية كبيرة جدا التي تنشأ من التركيب المسامي للكاربون المنشط[3].

يمكن ان يعرف الخشب على انه مادة طبيعية يدخل في تركيبها اللكنين والسيليلوز والهيمي سيليلوز، يلاحظ في الاخشاب الصلدة Hard Wood أو الاخشاب عالية الكثافة انها غنية باللكنين اما في الاخشاب الطرية أو اللينة Soft Wood أو اخشاب واطئة الكثافة انها قليلة اللكنين وتزداد فيها نسبة السيليلوز لذا يتضح من الفقرة اعلاه ان نوع الخشب يعتمد على نسب المكونات التي تدخل في تركيب الخشب. والاخشاب سواء كانت صلدة أو لينة فان تركيبها الكيمياوي يكون متشابهاً ويكون الاختلاف في تواجد اللكنين الذي يعد الجزء الرابط لمكونات السيقان. والخشب درس في عدة مجالات اهمها استعمال الخشب لانتاج المواد البتروكيمياوية والوقود الصناعي[4].

وعند استعراض الادبيات وجد ان هناك العديد من المواد الاولية استخدمت في تحضير الكاربون المنشط وفي ما يلي بعضاً منها، قام قاسم بتحضير الكاربون المنشط من مصادر نباتية (نوى التمر وقشور جوز الهند) وقد استعمل الاسفلتين بوصفه مادة رابطة وان عملية التحضير تمت على مرحلتين الكربنة الاولية عند درجة 250° م واتمام العملية عند 500° م مع امرار غاز النيتروجين لمدة ساعة واحدة وتم تنشيط الكاربون الناتج عند درجة 1000° م بوجود غاز النيتروجين[5].

وحضر Saad و Rahman الكاربون المنشط من بذور شجرة الكوافةGuava Seeds عن طريق التحلل الحراري بمعزل عن الهواء بدرجة 700° م بوجود كلوريد الخارصين كعامل منشط وتم قياس سعة الامتزاز عن طريق امتزاز صبغة المثيلين الزرقاء من محلولها المائي[6]، وحضر الغنام وجماعته الكاربون المنشط من اشجار التوت عن طريق استعمال نسب مختلفة من هيدروكسيد البوتاسيوم عند 550±25° م لمدة ثلاث ساعات[7].

وحضر Jaguaribe وجماعته الكاربون المنشط من مخلفات قصب السكر وخشب الباباسو Babassu Wood وقشور جوز الهند وذلك بكربنتها بدرجات حرارية مختلفة وتنشيط الكاربون الناتج بخاريا[8]، وحضر عويد كاربون منشط من مخلفات نباتية (قشور جوز الهند، قشور فستق الحقل، نوى التمر، قشور زهرة الشمس، مخلفات الحصاد) عن طريق مفاعلة هذه المخلفات مع زيادة من هيدروكسيد الصوديوم [(2:1) (مخلفات نباتية: NaOH)] عند 550±25°م لمدة 3 ساعات[9]، وحضر Paul وجماعته الكاربون المنشط من بقايا الخشب باستخدام تقنية الوسط المتحرك Fluidized Bed Technology اذ تكربن بقايا الخشب ومن ثم تنشط المادة المكربنة للحصول على الكاربون المنشط[10].

وحضر الباحثان Lam و Zakaria الكاربون المنشط من نشارة الخشب عن طريقة التحلل الحراري بمعزل عن الهواء للمادة الاولية في فرن يعمل بتقنية الوسط المتحرك ومن ثم تنشط بخارياً حيث اظهرت نماذج الكاربون المنشط المحضرة اعلى قيمة امتصاص لصبغة المثيلين الزرقاء 370.37 ملغم/غم[11].

وحضر Wang وجماعته الكاربون المنشط من الخشب حيث تمت عملية التنشيط في فرن مايكروويف باستخدام $ZaCl_2$ كعامل منشط حيث ان هذه العملية بسيطة لا تستغرق سوى دقائق معدودة ومن ثم تسخين المزيج للحصول على الكاربون المنشط [12]، وحضر Zhang وجماعته الكاربون المنشط من نشارة الخشب من خلال عملية التنشيط بمادة كلوريد الخارصين عند ظروف مختلفة [13].

وحضر Ananthabaskaran وجماعته الكاربون المنشط من القشرة الخارجية لخشب التفاح Wood apple outer shell حيث استعمل الكاربون المنشط المحضر لأزلة صبغة المثيلين الزرقاء من محلولها المائي عن طريق دراسة تأثير زمن التماس وكمية المادة المازة وتركيز الصبغة والدالة الهيدروجينة pH ودرجة الحرارة [14].

الجزء العملي

1. تحضير الكاربون المنشط

تطحن المادة الأولية لكي يسهل التعامل معها حيث يوزن (50) غم من الخشب المطحون الذي يضاف اليه كميات متفاوتة من هيدروكسيد الصوديوم وبالنسب التالية

(الخشب: القاعدة) (0:1 , 0.5:1, 1:1 , 1.5:1 , 2:1) في مفاعل مصنوع من الحديد المقاوم للصدأ والمطلي بطبقة من النيكل ويتم تسخينه تدريجيا مع تحريك المزيج حتى الوصول الى درجة حرارة 550±25°م وتستمر عملية التسخين لحين انتهاء تحرر الغازات والمواد الطيارة وتسخن بعدها المادة المكربنة لمدة إضافية 1-2 ساعة وفي درجة الحرارة نفسها لغرض اتمام الكربنة والتنشيط، ثم تترك لتبرد الى درجة حرارة الغرفة ومن ثم يتم غسلها بالماء المقطر الى ان يصبح ماء الغسل متعادلاً، ولغرض ازالة نواتج التآكل من المفاعل وبقايا ايونات الصوديوم يتم اخذ المادة المكربنة ووضعها في دورق دائري وبعد ذلك يضاف اليها 150 مل من 30 % من حامض الهيدروكلوريك ويتم تصعيدها حراريا لمدة ساعة ونصف، ترشح وتغسل بالماء المقطر لعدة مرات لغرض ازالة بقايا حامض الهيدروكلوريك ولحين تعادل ماء الغسل ويتم التأكد من ذلك باستعمال ورقة عباد الشمس. تجفف المادة المكربنة في فرن كهربائي عند درجة حرارة 120°م لمدة 24 ساعة ويتم نقلها الى انابيب مقفلة لحين الاستخدام.

2. طرائق تقييم الكاربون المنشط

1.2 تعيين المساحة السطحية

ويمكن تعيين المساحة السطحية للكاربون المنشط بطرائق متعددة منها:

1.1.2 تعيين امتزاز اليود من محلوله المائي

تعتبر هذه الطريقة من الطرائق السريعة والتي تستخدم لغرض التعرف على المساحة السطحية الداخلية ويعبر عنها بعدد الملغرامات من اليود الممتزة بوساطة واحد غرام من الكاربون المنشط ولإجراء هذه الطريقة نقوم بالخطوات الآتية:

1. يوضع (1) غم من الكاربون المنشط في دورق مخروطي سعة 250 مل وبعد ذلك ينقل 10 مل من HCl (15 %) الى الدورق ثم يسخن الدورق الى درجة الغليان لمدة ساعة ويترك المحلول ليبرد الى درجة حرارة الغرفة.
2. ينقل بوساطة ماصة 100 مل من محلول اليود (0.1N) الى الدورق ثم تسد فتحته بسداد محكم وبعد ذلك يوضع الدورق في جهاز الرج الكهربائي لمدة 30 دقيقة وترشح محتوياته مع إهمال أول 20 مل من الراشح في بداية الترشيح ويجمع الباقي في دورق جاف.
3. ينقل 50 مل من الراشح إلى دورق مخروطي سعة 250 مل ويسحح مع محلول قياسي من ثايوسلفات الصوديوم (0.1N) إلى ان يصبح اللون اصفر شاحب يضاف بعد ذلك 1 مل من دليل النشأ وتستمر عملية التسحيح إلى ان يختفي اللون الازرق ويحسب حجم ثايوسلفات الصوديوم المستهلك من طريقة فرق الحجوم المستخدمة.
4. تطبق المعادلة الآتية لحساب وزن اليود الممتز من قبل نماذج الكاربون المنشط[15].

$$X=A - [2.2\ B \times mL\ of\ Thiosulfate\ Solution\ Used] \quad .....(1)$$

$A=N_1 \times 12693$..... (2)

$B=N_2 \times 126.93$..... (3)

حيث ان:

X = وزن اليود بالملغرام الممتز بوساطة الكاربون المنشط.

N_1 = عيارية محلول اليود (0.1 N)

N_2 = عيارية ثايوسلفات الصوديوم (0.1 N)

اما الرقم اليودي فيتم حسابه من المعادلة التالية:

$$I.N = \frac{X}{M} D \quad \text{.....(4)}$$

اذ ان:

M = وزن نموذج الكاربون المنشط المستخدم.

D = معامل التصحيح (Correction Factor)

2.1.2 امتزاز صبغة المثيلين الزرقاء من محلولها المائي

ان امتزاز صبغة المثيلين الزرقاء من محلولها المائي تعطي فكرة عن قدرة الكاربون المنشط على امتزاز جزيئات لها وزن جزيئي عالي وتعبر هذه الطريقة عن المساحة السطحية الخارجية للكاربون المنشط ويمكن تعريف هذه قيمة بانها عدد الملغرامات من صبغة المثيلين الزرقاء المزالة من محلولها المائي على السطح الخارجي للكاربون المنشط بوساطة 1 غم من الكاربون المنشط، وتتضمن هذه العملية اخذ 0.1 غم من الكاربون المنشط ويتم وضعه في دورق مخروطي جاف ويضاف اليه كمية معينة من صبغة المثيلين الزرقاء (20 ppm) وبعد ذلك يوضع الدورق في جهاز الرج الكهربائي ولمدة 24 ساعة في درجة حرارة المختبر والى ان يختفي اللون يتم اضافة كمية اخرى من محلول الصبغة الى ان يتم الحصول على حالة زيادة من الصبغة غير الممتزة، يرشح المحلول بصورة اعتيادية او يسكب بعد الطرد المركزي بعد ذلك يؤخذ المحلول الرائق ويوضع في خلية امتصاص وتعين الامتصاصية للنموذج عند طول موجي ($\lambda max=665nm$)، ويتم حساب تركيز الصبغة المزالة من المحلول المائي بوساطة المنحني القياسي الذي يتم اعداده لهذا الغرض وذلك باخذ تراكيز مختلفة من محلول الصبغة (5,10,15,20,25 ppm) وقياس الامتصاصية عند الطول الموجي 665 nm ورسم خط بياني بين قيم الامتصاصية والتركيز [16].

2.2 تقدير محتوى الرماد

يمكن تقدير محتوى الرماد وذلك بأخذ 1 غم من الكاربون المنشط ووضعه في جفنة خزفية بعد ذلك توضع الجفنة الخزفية في فرن كهربائي عند درجة حرارة 1000°م ولمدة ساعة، ثم تترك لتبرد لغرض وزنها ويحسب منها وزن المادة المتخلفة التي تمثل الرماد لكل نموذج من نماذج الكاربون المنشط المحضرة وبالتالي حساب النسبة المئوية للرماد لكل نموذج[17].

3.2 تقدير محتوى الرطوبة

يتم ذلك بوزن 2غم من النموذج بدقة ويوضع داخل فرن درجة حرارته 140°م لمدة 2 ساعة ثم يبرد ويوزن بدقة وبسرعة ومن فرقة الأوزان يتم حساب محتوى الرطوبة[18].

4.2 قياس الكثافة

يتم قياس الكثافة عن طريق وضع كمية معينة من الكاربون المنشط في قنينة حجمية سعة 5 مل بحيث يشغل الكاربون المنشط الموجود في القنينة الحجمية حجمها أي تكون دقائق الكاربون بمستوى واحد عند حد العلامة وبعدها يتم وزن الكاربون المنشط الموجود في القنينة الحجمية باستخدام ميزان حساس ويتم حساب الكثافة[19] كما يلي:

$$\text{الكثافة غم / سم}^3 = \frac{\text{الكتلة}}{\text{الحجم}}$$

النتائج والمناقشة

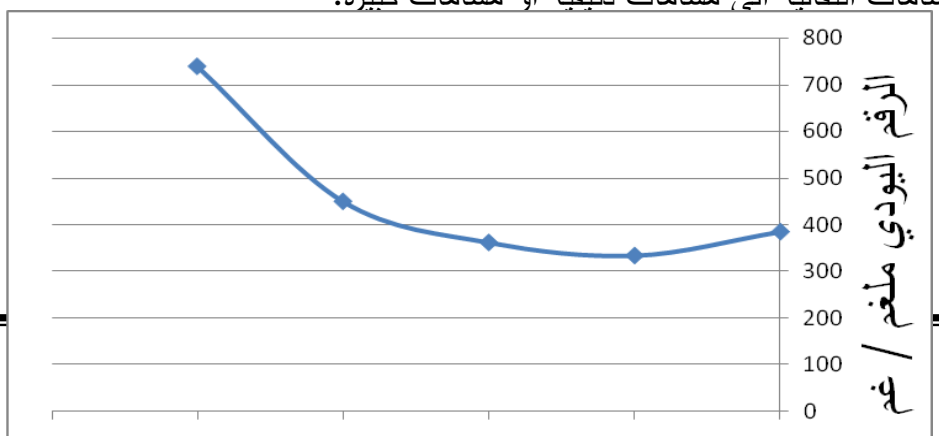
لإنتاج الكاربون المنشط توجد طريقتان للتنشيط بالاعتماد على نوعية المواد الأولية تتضمن التنشيط الحراري والتنشيط الكيميائي، بشكل عام يتضمن التنشيط الحراري تسخين الى درجات حرارية عالية مع امرار غازات مؤكسدة ومنشطة، اما التنشيط الكيميائي يتضمن استعمال مواد كيميائية تعمل على ازالة الماء من المادة الأولية محدثاً تغيرات واضحة في التركيب الكيميائي للكاربون وتحتاج الى درجات حرارية منخفضة[20]، ان مادة هيدروكسيد الصوديوم تعتبر عاملاً مؤثراً في عملية التنشيط حيث تعمل على تطور التركيب المسامي الدقيق في طريقة انتاج الكاربون المنشط بالمعالة الكيميائية، بالإضافة الى ان ايون الهيدروكسيد يعمل على نخر في بنية المادة الاولية وبالتالي يؤدي إلى تطوير التركيب المسامي للكاربون المنتج[21]، يوضح الجدول (1) بعض القياسيات التي أجريت على النماذج المحضرة.

جدول (1): مواصفات الكاربون المنشط المحضر بالمعالجة الكيميائية

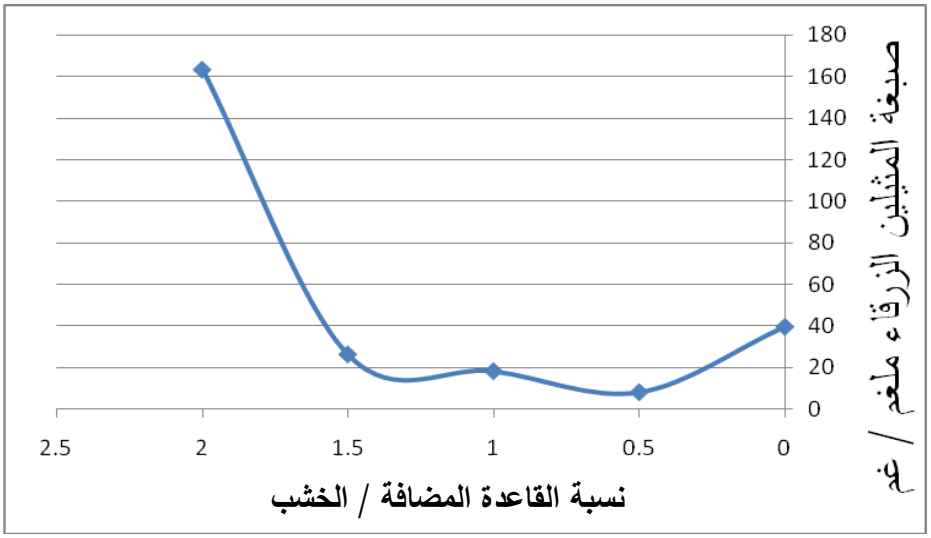
النموذج	خشب الأسفندار :NaOH	الكثافة غم/سم3	محتوى الرطوبة %	محتوى الرماد %	الرقم اليودي ملغم / غم	صبغة المثيلين الزرقاء ملغم / غم

1	0 :1	0.22	2.91	0.95	385	39.8
2	0.5 :1	0.1	0.61	1.65	334	8.36
3	1 :1	0.11	1.68	3.65	362	18.5
4	1.5 :1	0.01	1.61	3.39	450	26.52
5	2 :1	0.07	5.58	1.96	739	163.5
تجاري BDH		0.345	0.800	3.200	908	90

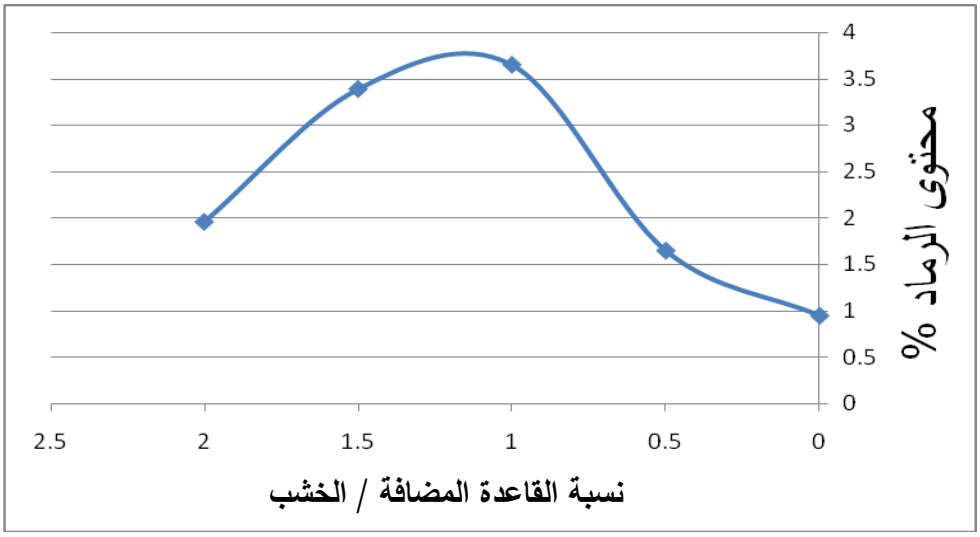
حيث يتضح ان افضل نموذج تم تحضيره في هذه الدراسة هو النموذج 5 عند مقارنته بالنموذج التجاري لشركة BDH، يتضح من الجدول ان زيادة نسبة القاعدة التي تؤدي الى تفكك الصيغة التركيبية وإزالة المجاميع المتواجدة فيها على هيئة ماء او غازات يصاحبها زيادة في محتوى اليود أي زيادة في المساحة السطحية الداخلية[15] حيث اعطى النموذج1 قيمة لامتزاز اليود مقدارها 385 ملغم/غم ومن ثم تدرجت من 334 الى 739 ملغم/غم مقارنة بالنموذج التجاري 908 ملغم/غم (الشكل 1)، وعند النظر الى قيم صبغة المثلين الزرقاء والتي تعبر عن المساحة السطحية الخارجية[16] نجد ان قيم صبغة المثيلين الزرقاء تتغير بتغير تركيز القاعدة وتعطي ما مقداره 163.5 ملغم/غم عند النسبة [(1: 2) (خشب شجرة الأسفندار: قاعدة)] أي تنشيط وتحضير الكاربون المنشط يتحسن عند هذه النسبة من القاعدة المضافة هذا فضلاً ان وجود كمية من الماء ادت الى هذا التغير (1 ملمتر) ويمكن ملاحظة ذلك في (الشكل2)، اما محتوى الرماد فكانت ضمن النسب المقبولة من الناحية التجارية ويمكن ملاحظة تغير قيم محتوى الرماد مع نسب القاعدة المضافة في (الشكل 3)، ويلاحظ ايضاً ان المساحة السطحية للكاربون المنشط تزداد بزيادة القاعدة التي تؤدي الى التداخل مع الماء وامتزازه بوساطة الكاربون المنشط[21،22] (الشكل 4)، اما كثافة نماذج الكاربون المحضرة فكانت تقل بزيادة القاعدة حتى النموذج 4 [(1: 1.5) (خشب شجرة الأسفندار: قاعدة)] والتي كانت 0.01 غم/سم^3 حيث تزداد الى 0.07 غم/سم^3 عند النموذج 5 [(1: 2) (خشب شجرة الأسفندار: قاعدة)] (الشكل 5) وتعتبر هذه صفة جيدة للحصول على كاربون منشط بشكل مسحوق لغرض مقاومة التلوث والامتزاز وغيره من التطبيقات الاخرى، ويلاحظ ايضاً ان علاقة الكثافة بالمساحة السطحية لنماذج الكاربون المنشط المحضرة كانت متذبذبة والسبب في ذلك هو تحول الثغور التي على هيئة مسامات انتقالية الى مسامات دقيقية او مسامات كبيرة.



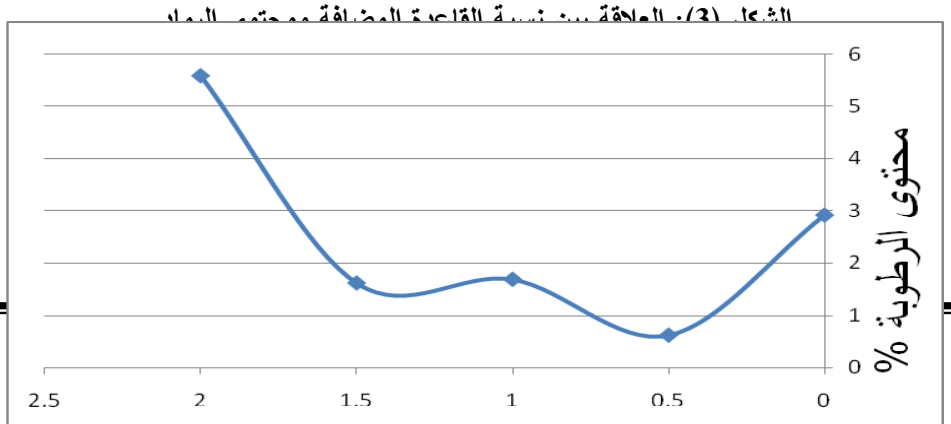
الشكل (1): العلاقة بين نسبة القاعدة المضافة والرقم اليودي.



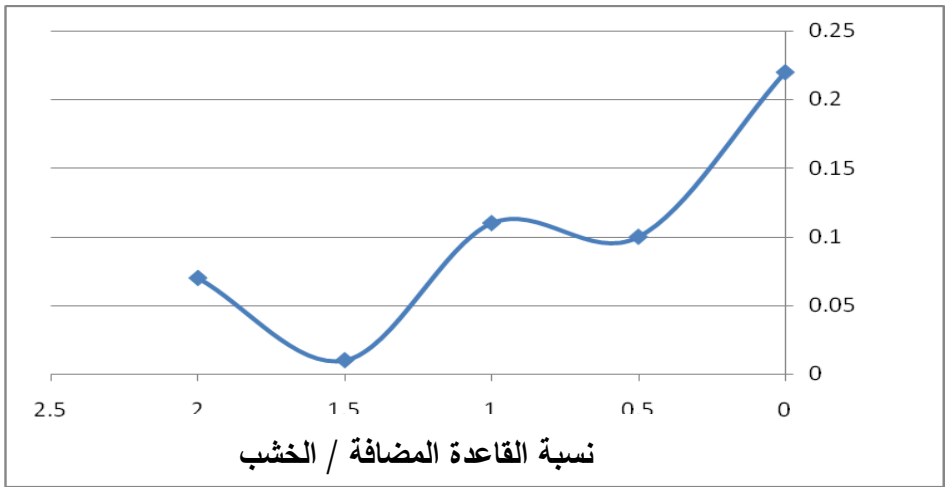
الشكل (2): العلاقة بين نسبة القاعدة المضافة وصبغة المثيلين الزرقاء.



الشكل (3): العلاقة بين نسبة القاعدة المضافة ومحتوى الرماد



الشكل (4): العلاقة بين نسبة القاعدة المضافة ومحتوى الرطوبة.



الشكل (5): العلاقة بين نسبة القاعدة المضافة والكثافة.

المصادر

1) Duong D. Do. (1998), Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics, British Library Cataloguing-in-Publication Data, Copyright © 1998 by Imperial College Press.

2) Manocha, S.M., (2003), "Porous Carbon", Sadhana, Vol. 28, Parts 1&2, pp. 335-348.

3) Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Andrews, R., Rao, A., Gullon, I.M. and Grulke, (2001), "In Chemistry and Physics Carbon", Marcel Dekker, New York, 27, 1.

4) رمضان، ع.م.؛ الغنام، خ.أ. و ذنون، أ.ع.، (1991): "الكيمياء الصناعية والتلوث الصناعي"، دار الكتب للطباعة والنشر، جامعة الموصل.

5) قاسم، ل.ي.، (1991)، "انتاج الكاربون المنشط من مصادر نباتية"، رسالة ماجستير، جامعة الموصل.

6) Rahman, I.A. and Saad, B., (2003), "Utilization of Guava Seeds as a Source of Activated Carbon for Removal of Methylene Blue from Aqueous Solution", Malaysian Journal of Chemistry, Vol. 5, No. 1, pp 8-14.

7) الغنام، خ.ا.، حمدون، ع.ا.، عويد، خ.ا.، (2004)، "تحضير كاربون منشط من اشجار التوت (*Morus nigra*) بالمعالجة الكيميائية" المجلة القطرية للكيمياء، العدد (13).

8) Jaguaribe, E.F., Medeiros, L.L., Barreto, M.C.S. and Araujo, L.P., (2005), "The Performance of Activated Carbon from Sugarcane

Bagasse, Babassu and Coconut shells in Removing Residual Chlorine", Brazilian Journal of Chemical Engineering Vol. 22, No. 01, pp 41-47.

9) Aweed, K.A., (2005), "Production of Activated Carbon from Some Agricultural Wastes by Chemical Treatment", National Journal of Chemistry, Vol. (17).

10) Paul, F.Y.H. and et al, (2005), "Process for Carbonizing Wood Residues and Producing Activated Carbon", United States Patent Application, No. 0050072343.

11) Lam, M.K., and Zakaria, R., (2008), "Production of Activated Carbon from Sawdust Using FluidIzed Bed Reactor", International Conference on Environment 2008 (ICENV 2008).

12) Wang, T., Tan, S., and Liang, C., (2009), "Preparation and Characterization of Activated Carbon from Wood via Microwave-Induced $ZnCl_2$ Activation" Carbon 47 (2009) 1867 –1885.

13) Zhang, H., Yan, Y., and Yang, L., (2010), "Preparation of Activated Carbon from Sawdust by Zinc Chloride Activation", Adsorption (2010), Volume 16, Number 3, 161-166, DOI: 10.1007/s10450-010-9214-5.

14) Ananthabaskaran, T. and et al, (2011), "Adsorptive Removal of Methylene Blue onto ZnCl2 Activated Carbon from Wood Apple Outer Shell: Kinetics and Equilibrium Studies", E-Journal of Chemistry, 2011, 8(4), 1696-1707.

15) AWWA Standard for Granular Activated Carbon, (1974), B604-74, Sec. 7, Approved by J. the American Water Works Association Board of Directors on Jan. 28.

16) "Test Methods for Activated Carbon", Rosterbau Int. Engineering GMBH, W. Germany Devtschos Arzneibuch 6th Edition.

17) ASTM D2866-70 (1916), "Total Ash Content of Activated Carbon", Extracts were Reprinted with Permission from the Annual Book of ASTM Standard Copyright ASTM Race Street.

18) ISO, 5.62, "Determination of Volatile Matter Content of Hard Coal and Coke", The Full Text Can be Obtained From ISO Central Secretariat Cose Postable 5G, CH-1211: Genera 20 or From any ISO Member, (1981).

19) ASTM D2854, 70 Standard Test Method for Apparent Density of Activated Carbon.

20) Burchell, T. D., (1999), "Carbon Materials for Advanced Technologies" Oak Ridge, National Laboratory Oak Ridge, TN 37831 -6088 U.S.A.

21) Teng, H.S. and Weng, T.S., "Transformation of Mesophase Pitch into Different Carbon by Heat Treatment and KOH Etching", J. Microporous Mesoporous Mat., Vol.50, No.1, pp.53-60, (2001).

22) Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, F., (1988), "Active Carbon", Marcel Dekker, 2nd ed. New York.