Arabic Summary

ملخص الرسالة

تنقسم هذه الرسالة إلى خمس أبواب رئيسية.

الباب الأول ، ويتضمن المقدمة التى تحتوى على الدراسات السابقة التى تمت على المركبات والهدف من الرسالة.

الباب الثانى ، ويتضمن النظريات العلمية وطرق الحسابات المستخدمة فى الرسالة.

الباب الثالث ، ويتضمن تحضير الأكزالات النقية لفلزات [Mn(II), Ni(II), Co(II), Fe(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Ag(I)] والأكزالات الخليطة لأكزالات الفضة مع كلا من الأكزالات السابقة كلا على حدى. ويتضمن هذا الجزء أيضا شرح الطرق المستخدمة فى التعرف على المواد المحضرة (طريقة التحليل الحرارى التفاضلى والوزنى ، أطياف الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية) والطرق المستخدمة فى تعيين الخواص الكهربية والمغناطيسية. كما يتضمن هذا الجزء أيضا طرق تحضير المواد قبل وبعد التكسير الحرارى.

الباب الرابع ، ويتضمن نتائج التحليل الحرارى (التحليل الحرارى التفاضلى والوزنى) للأكزالات النقية والخليطة والتعرف على المواد الناتجة من التكسير الحرارى لهذه المركبات باستخدام أطياف الأشعة تحت الحمراء وحيود الأشعة السينية.

الباب الخامس ، ويتضمن النتائج التى تم الحصول عليها وتفسيراتها وينقسم إلى ثلاثة أجزاء فرعية. **الجزء الأول** ، ويتضمن دراسة حركية وميكانيكية التكسير الحرارى فى الهواء لبعض خطوات التكسير (التى تم الحصول عليها من التحليل الحرارى) غير الحادة. وقد نوقشت النتائج فى ضوء نظريات حركية التفاعلات فى الجوامد. وقد تم دراسة تأثير التركيب الكيميائى على ميكانيكية التكسير وعلى قيم النتائج التى تم الحصول عليها. **الجزء الثانى** ، ويتضمن دراسة تأثير درجة الحرارة على التوصيل الكهربى لكل العينات المدروسة. كما تمت دراسة تأثير تغيير تردد الموجة الكهربائية على التوصيل الكهربى ، وقد تم شرح النتائج وربطها مع التركيب الكيميائى للمواد. **الجزء الثالث** ، ويتضمن دراسة تأثير درجة الحرارة على الخواص المغناطيسية لكل العينات المدروسة. وقد تم شرح النتائج فى ضوء التركيب الكيميائى والأطوار المختلفة التى تم الحصول عليها. وقد قورنت هذه النتائج مع نتائج التوصيل الكهربى.

وفيما يلى نوضح النتائج الهامة التى تم الحصول عليها:

(١) أكزالات الفضة تنحل حراريا إلى فلز الفضة مباشرة بينما باقى الأكزالات تنحل إلى أكاسيدها.

(٢) مخاليط الأكزالات المحتوية على $(Ag_2C_2O_4–MnC_2O_4.2H_2O,\ Ag_2C_2O_4–CoC_2O_4.2H_2O,\ Ag_2C_2O_4–ZnC_2O_4.2H_2O,\ Ag_2C_2O_4–CdC_2O_4.3H_2O)$ تنحل حراريا فى ثلاث خطوات واضحة: (أ) تفقد الماء وتتحول إلى مخلوط من أكزالات الفضة مع أكزالات الفلز اللامائية. (ب) تنحل أكزالات الفضة حراريا ويتكون مخلوط من فلز الفضة مع أكزالات الفلز اللامائية. (ج) تنحل أكزالات الفلز اللامائية إلى أكسيد الفلز ويتكون مخلوط من فلز الفضة مع أكسيد الفلز.

(٣) مخاليط الأكزالات المحتوية على $(Ag_2C_2O_4–NiC_2O_4.2H_2O,\ Ag_2C_2O_4–FeC_2O_4.2H_2O,\ Ag_2C_2O_4–CuC_2O_4.0.5H_2O)$ تنحل حراريا فى خطوات متداخلة يصعب تحديدها.

(٤) الثبات الحرارى للأكزالات النقية يقل فى الإتجاه: أكزالات الزنك > أكزالات الكاديوم > أكزالات النيكل > أكزالات النحاس > أكزالات المنجنيز > أكزالات الكوبلت > أكزالات الحديد > أكزالات الفضة. وقد وجد أن وجود فلز الفضة مع هذه المركبات لا يؤثر على هذا الترتيب أو درجة الحرارة التى يحدث عندها إنحلال حرارى ، وهذا يدل على عدم إحتمال وجود فلز الفضة فى داخل بلورات الأكزالات أو الأكاسيد المتكونة كما يدل على أن فلز الفضة لم يتفاعل مع أكزالات الفلزات أو أكاسيدها.

(٥) أوضحت نتائج قياس أطياف الأشعة تحت الحمراء أن الأكزلات المدروسة ترتبط مع بعضها من خلال سلاسل بوليمرية.

(٦) أوضحت نتائج قياس حيود الأشعة السينية ، وجود تركيبات بلورية تختلف مع تركيب المواد المدروسة ما عدا أكزالات المنجنيز اللامائية النقية ومخلوطها مع فلز الفضة حيث وجد أن هذه المواد ليس لها تركيب بللورى واضح (تركيب أموفورى).

(٧) لا يوجد نموزج واحد يمكن استخدامه لشرح تفاعلات التحليل الحرارى لكل المـــواد المدروسة.

(٨) وجد أن طريقة الكومبوزيت تعطى اللنموذج المناسب لحساب طاقة التنشيط حيث أن هذه الطريقة تضمن النتائج عند النسب المختلفة للتكسير (α) ومعدل التســـخين (β) فى نفس الوقت، كما تعطى نتائج لها انحراف معيارى صغير بالمقارنة بالطرق الأخرى.

(٩) دلت نتائج طاقات التنشيط المحسوبة للتحليل الحرارى لمخلوط فلز الفضة مع أكـــزلات الزنك اللامائية أن فلز الفضة يحفز التكسير الحرارى لأكزالات الزنك اللامائية.

(١٠) لا يؤثر وجود فلز الفضة على قيم طاقات التنشيط لخطوات التكسير.

(١١) لا توجد علاقة بين نصف قطر الأيون للفلز وطاقة التنشيط الناتجـــة عـــن التكســـير الحرارى.

(١٢) كل أكزالات الفلزات اللامائية عوازل كهربائية ($\sigma_{DC}<10^{-12}$ $ohm^{-1}.cm^{-1}$).

(١٣) قيم التوصيل الكهربى (σ_{DC}) لأكاسيد الفلزات النقية (ما عادا أكسيد الكـــادميوم) فى المدى ($200<T<400°K$) تقع فى مدى أشباه الموصلات. كما أن حركية حوامـــل الشحنات تكون أقل من ($1cm^2.V^{-1}s^{-1}$) مما يدل على أن إنتقال الشحنة يتـــم عـــن طريق قفز الإلكترونات من أيونات ذات أرقام تأكسد أقل إلى أيونـــات ذات أرقـــام تأكسد أعلى.

(١٤) قيم التوصيل الكهربى لأكاسيد الفلزات النقية عنـــد ($300°K$) تقـــل فى الإتجـــاه : $\sigma_{NiO}>\sigma_{Mn2O3}>\sigma_{Co3O4}>\sigma_{CuO}>\sigma_{Fe2O3}>\sigma_{CdO}$.

(١٥) وجد من قياس قيم التوصيل الكهربى لمخاليط فلز الفضة مع أكزلات الفلزات اللامائيـة أن لها خواص توصيل فلزية ما عدا مخلوط فلز الفضة مع أكزالات النحاس اللامائيـــة ، وقـــيم التوصـــيل الكهـــربى لهـــذه المخاليط عند ($300°K$) تقل فى الإتجـاه : $\sigma_{Ag\text{-}CdOX}>\sigma_{Ag\text{-}ZnOX}>\sigma_{Ag\text{-}MnOX}>\sigma_{Ag\text{-}CuOX}>\sigma_{Ag\text{-}CoOX}$ كما وجد أن وجود فلـز الفضة يزيد من قيم التوصيل الكهربى (DC) لأكزالات الفلزات اللامائية مما يدل علـى

أن الإنتقال الإلكترونى بين ذرات فلز الفضة يكون أكبر من أى إنتقال إلكترونى آخر موجود داخل المادة.

(١٦) وجد من قياس قيم التوصيل الكهربى لمخاليط فلز الفضة مع أكسيد الفلز أن لها خواص توصيل فلزية ما عدا ($Ag-Co_3O_4$, $Ag-Mn_2O_3$) مما يدل على أن معدل الإنتقال الإلكترونى بين حالات التأكسد المختلفة لأيونات الكوبلت والمنجنيز (والذى يتم عن طريق قفز الإلكترونات بين الأيونات ذات أرقام التأكسد المختلفة) حيث يكون أكبر من الإنتقال الإلكترونى بين ذرات فلز الفضة.

(١٧) من دراسة منحنيات تأثير درجة الحراة على التوصيل الكهربى (AC) وجد أنها متشابهة مع منحنيات (DC) ما عدا فى حالة مخلوط فلز الفضة مع أكزالات الكوبلت (Ag-CoOX).

(١٨) قيم التوصيل الكهربى تزداد مع زيادة تردد الموجة الكهربائية (لأنه عند زيادة التردد يقل تأثير الحاجز الكهربى الذى يمنع إنتقال الشحنات) ما عدا فى حالة المواد التى تعطى خواص توصيل فلزية.

(١٩) الخواص المغناطيسية للمركبات التى تم دراستها عند درجات الحرارة المختلفة لها السلوك المغناطيسى التالى:

(أ) كلا من ($CoOX$, $MnOX$, NiO, Mn_2O_3) له خواص antiferromagnetic.

(ب) فى مدى درجات الحرارة المنخفضة يكون كلا من (CuO, Co_3O_4, $Ag-CoOX$, $Ag-MnOX$, $Ag-NiO$, $Ag-Mn_2O_3$) له خواص paramagnetic بينما ($Ag-Co_3O_4$) له خواص antiferromagnetic.

(ج) فى مدى درجات الحرارة المرتفعة يكون كلا من (Co_3O_4, $Ag-CuOX$, $Ag-CoOX$) له خواص paramagnetic. بينما يكون ($Ag-MnOX$) له

خواص antiferromagnetic. لكن كلا من ($Ag-Co_3O_4$, Ag-NiO) لهما خواص ferromagnetic.

(٢٠) وجود فلز الفضة أدى إلى تغيير خواص CuO المغناطيسية من paramagnetic إلى diamagnetic.

(٢١) إضافة عنصر الفضة إلى كلا من الأكزالات والأكاسيد التى تم دراستها أظهرت تغير فى السلوك المغناطيسى مما يدل على إذابة فلز الفضة فى الشبكات البللورية لتلك المركبات.

(٢٢) وجود العنصر فى أكثر من حالة تأكسد أثر على كلا من الخواص الكهربية والمغناطيسية للمركبات تحت الدراسة.