## ملخص الرسالة

# دراسات كيميائية فيزيائية والترسيب التبادلي لبعض العناصر الانتقالية و متراكباتها مع بعض مركبات الازو

١- يشتمل الباب الأول على عرض لملخصات الدراسات الطيفية والجهدية لبعض مركبات الآزو المختلفة وكذلك متراكباتها مع بعض أيونات الفلزات الانتقالية. ويحتوى كذلك على ملخص بعض الدراسات السابق إجراؤها على بعض هذه المركبات لاستخدامها في التقدير الدقيق لبعض العناصر الانتقالية.

كما تحتوى أيضا على تعريف لعملية التبادل الآيونى ونبذة مختصرة عن المبادلات الآيونية وأنواعها وكذلك تصنيف المبادلات الآيونية غير العضوية مع شرح موجز لكل نوع وخواصه واستخدامه في عمليات التبادل الآيونى وخصوصا أنتيمونات السيليكون الرباعية والتي أفرد لها جزء كامل من هذه الدراسة. وقد تم استعراض ما تم نشرة من بحوث في هذه الرسالة التي تعالج كيفية تحضير لبعض المبادلات الآيونية لاستخدامها في معالجة مخلفات دورة الوقود النووي. وكذلك لمعرفة معلومات تساعد في فهم وتحسين عملية التبادل الآيونى.

٢- يشتمل الباب الثاني الجزء التجريبى ويحتوى على طرق تحضير صبغات الآزو قيد الدراسة وكذلك تحضير متراكباتها الصلبة مع العناصر الانتقالية.

كما يشتمل هذا الباب أيضا تحضير المحاليل المختلفة ووصفا للقياسات الطيفية والمعايرات التوصيلية ووصف طرق التحليل الكيميائي لهذه المركبات ومتراكباتها لمعرفة نسبة وجود العناصر المختلفة.

وكذلك يشتمل هذا الجزء على وصف المواد الكيميائية المستخدمة ودرجة نقاوتها ووصف تفصيلي لتحضير أنتيمونات السيليكون الرباعية والتحليلات التي أجريت عليها وكذلك وصف لأجهزة وطرق التحاليل الكيميائية المستخدمة في هذه الرسالة.

٣- يتضمن الباب الثالث دراسة وشرح السلوك الطيفي لصبغات الأزو في ضوء تركيبها الكيميائي و تشمل :

أ – دراسات طيفية للمركبات العضوية تحت الدراسة في المذيبات العضوية مثل الكحول الإيثيلى والكحول الميثيلى والأسيتون والدايوكسان والكلوروفورم والبنزين وثنائى إيثيل فورماميد ورابع كلوريد الكربون . ومن الدراسة أمكن أيضا تحديد مسار انتقال الشحنة وحساب الطاقة اللازمة لهذا الانتقال ومقارنتها بالنتائج العملية حيث وجد تطابقا ملموسا. كما تمت أيضا دراسة الخصائص الماكروسكوبية والميكروسكوبية للمذيب على السلوك الطيفي لهذه المركبات.

ب – أجريت دراسة طيفية للمركبات تحت الدراسة في المنطقة تحت الحمراء وأمكن تحديد الاهتزازات الجزئية المناظرة لحزم الامتصاص المختلفة على مدى الرقم الموجي المستخدم. وقد أظهرت الدراسة الخاصية التوتومترية في الحالة الصلبة وذلك بظهور المجموعات الدالة عليها وكذلك أظهرت تكوين الروابط الهيدروجينية داخل الجزئي.

ج – تمت دراسة طيف الرنين النووي البروتونى المغناطيس حيث أمكن تعيين الإشارة الدالة على كل بروتون في المركب وأمكن تحديد التركيب الجزيئى للمركبات.

٤- يشمل الباب الرابع شرح و تحليل الدراسات المختلفة التي أجريت على المتراكبات الفلزية لصبغات الآزو قيد الدراسة مع بعض العناصر الانتقالية مثل المنجنيز الثنائى- الحديد الثلاثي- الكوبالت الثنائى – النيكل الثنائى و النحاس الثنائى في المحلول والحالة الصلبة.

٤-١ ففي المحلول:

أ – درس التوصيل الكهربي الجزيئى للمتراكبات في حالة المحلول ووجد أن هذه الأنواع من المتركبات جيدة التوصيل وقد أمكن من معرفة قيم التوصيل المولاري تحديد عدد الأيونات المكونة للمتراكب.

ب – دراسة إمكانية تكوين المتراكبات والنسب التركيبية لها في المحاليل وذلك باستخدام طريقة المعايرة التوصيلية حيث وجد إمكانية تكوين متراكبات ذات (١:١) و (٢:١) (فلز: مركب) نسبة تركيبية.

جـ – تمت دراسة الظروف المثلى لتكوين المتراكبات ودراستها طيفيا باستخدام طيف الأشعة تحت البنفسجية والمرئية حيث تم تعيين كل من أفضل الأوساط المنظمة والمستخدمة في دراسة المتراكب، قيم حزم الامتصاص العظمى والتي يمتص عندها كل متراكب، النسبة التركيبية لكل متراكب، قيم ثوابت تكوين المتراكب بالإضافة إلى تأثير الوقت وترتيب الإضافة وكذلك الحرارة على تكوين المتراكبات.

وقد تم استخدام نتائج هذه الدراسة في التقدير الدقيق للعناصر الانتقالية طيفيا وذلك بتطبيق قانون بيير– وطريقة رينج بوم.

٤-٢ في الحالة الصلبة:

أ- قد اختيرت بعض المتراكبات كأمثلة أجريت عليها دراسة التحليل الحراري الو زنى والتفاضلي. كما تم تحليل بعض المتراكبات باستخدام الطرق الحجمية حيث قدرت نسبة الفلز والكلور وكذلك تعيين نسبة وجود الماء في المتراكبات عن طريق التجفيف عند ١٢٠ °م.

ب – تمت دراسة أطياف الأشعة تحت الحمراء للمتراكبات الصلبة وأمكن تحديد أزاحه شرائط المجموعات الامتصاصية الخاصة بالمجموعات المشاركة في التناسق الإلكتروني مع الفلز. وقد ظهرت مجموعات امتصاص جديدة دالة على الروابط : ( فلز– نتروجين ) أو ( فلز– أكسجين) وأمكن تحديد طريقة الترابط بين المركب العضوي وأيونات الفلزات المختلفة.

ج – درس أيضا الطيف الإلكتروني للمتراكبات في الحالة الصلبة في زيت البرافين و ثنائي ميثيل الفورماميد حيث أمكن تحديد شرائط الامتصاص الدالة على الانتقالات الالكترونية داخل الايون ذاتة وكذلك الانتقالات بين أيون الفلز والمركب أو العكس و من موقع شرائط الامتصاص أمكن تأكيد الاستدلال على التوزيع الفراغي للمتراكبات.

د– تم حساب قيم قابلية السماحية المغناطيسية لبعض المتراكبات ومنها تم حساب قيم العزم المغناطيسى الفعال ($\mu_{eff}$) لها حيث أمكن من تحديد هذه القيم معرفة التركيب الالكتروني و الفراغى لهذه المتراكبات.

٤-٣ دراسة علي أنتيمونات السيليكون الرباعية المحضرة كمبادل ايوني:

أ- أثبتت التحاليل التي أجريت على أنتيمونات السيليكون الرباعية المحضرة أن هذه المادة لها تركيب نصف بلوري عند جميع درجات الحرارة حتى ٨٥٠ درجة مئوية ووجد أيضا أن العينات المحضرة من أنتيمونات السيليكون الرباعية تتحمل التأثير الحراري حتى ٦٠٠ درجة مئوية مما يؤكد أن أنتيمونات السيليكون الرباعية ذات درجة ثبات عالية في درجات الحرارة المرتفعة. بالمقارنة بالأنواع الأخرى من المبادلات الآيونية غير العضوية.

ب- أثبتت دراسة الأشعة تحت الحمراء أن أنتيمونات السيليكون لها سلوك التبادل الكاتيونى كما أوضحت نتائج دراسة الذوبانية أن هذه المادة عديمة الذوبان في المحاليل المائية والمحاليل الحمضية لكل من حمض النتيرك وحمض الهيدروكلوريك حيث وجد أن المبادلات الآيونية المحضرة لها درجات ثبات كيميائية وحرارية عالية بالمقارنة بالأنواع الأخرى من المبادلات الآيونية العضوية.

ج- أثبتت دراسات السعة لعنصري السيزيوم الآحادى والكوبالت الثنائى على عينات أنتيمونات السيليكون الرباعية تحت ظروف مختلفة ( التركيز الحمضي و حرارة التجفيف) أنه بزيادة التركيز الحمضي للوسط تقل السعة.

د- وبإدخال متغير آخر هو حرارة التجفيف وجد أن سعة العينات تقل بزيادة درجة حرارة التجفيف من ٥٠ م إلى ٢٠٠ م وهذا يحدث نتيجة لفقد أيونات الماء التي تساهم بقدر كبير في عملية التبادل الآيونى، بينما تزداد مرة أخرى بزيادة درجات التجفيف من ٢٠٠ إلى ٤٠٠ م.

هـ - وكذلك وجد أن سعة أنتيمونات السيليكون الرباعية لعنصر الكوبالت أكبر من سعته لعنصر السيزيوم حيث أن عنصر الكوبالت له قدرة على تكوين متراكبات أكبر من السيزيوم .

و- أثبتت دراسات معامل التوزيع لأيونات لعناصر الكوبالت الثنائى والأيروبيوم الثلاثى والسيزيوم الآحادى على عينات من أنتيمونات السيليكون الرباعية عند درجات تجفيف مختلفة وعند درجات حرارة مختلفة أن العلاقة بين لوغاريتم معامل التوزيع مع التركيزات المختلفة من حمض النيتريك تعطى خط مستقيم.