

دراسة حركية، وآلية مقترحة لتفاعل إرجاع الكروم السداسي فوتوكيميائياً بوساطة معقدات الحديد الثلاثي مع حمض المانديليك $[\text{Fe}(\text{mandelate})_n]^{(3-n)+}$ في المحاليل المائية.

الدكتور حسن سلمان جريكوس*

تاريخ الإيداع 23 / 3 / 2017. قُبل للنشر في 22 / 6 / 2017

□ ملخص □

تناول البحث الحالي دراسة تفاعل الإرجاع الفوتوكيميائي للكروم السداسي المستحث بوساطة معقدات مانديلات الحديد الثلاثي $[\text{Fe}(\text{mandelate})_n]^{(3-n)+}$ في المحاليل المائية. وتم إجراء تجارب مقارنة من أجل تحديد الشروط المثلى لتفاعل الإرجاع الضوئي للكروم السداسي في الجملة: $\text{Fe(III)}/\text{mandelate}/\text{Cr(VI)}$ ؛ حيث درست تأثيرات كل من: pH - الوسط والتراكيز الابتدائية للمكونات المختلفة؛ الحديد الثلاثي وحمض المانديليك والكروم السداسي، على فعالية إرجاع الكروم السداسي.

أظهرت النتائج التجريبية أنه يمكن لمعقد مانديلات الحديد الفعال ضوئياً

$\left\{ \text{Fe} \left[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO} \right]_2 \right\}^+$ إرجاع الكروم السداسي باستخدام الضوء فوق البنفسجي / المرئي $(\lambda: 300-700\text{nm})$ ، وأن قيمة pH المثلى للإرجاع الفوتوكيميائي للكروم السداسي بوساطة هذا المعقد تبلغ نحو (3).

وتبين أن فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي تزداد بازدياد التراكيز الابتدائية لكل من الحديد الثلاثي وحمض المانديليك، ولكنها تتناقص كلما ازدادت التراكيز الابتدائية للكروم السداسي. وقد تم اقتراح آلية محتملة لتفاعل الإرجاع الضوئي للكروم السداسي بوساطة معقد مانديلات الحديد الفعال ضوئياً في المحلول المائي.

الكلمات المفتاحية: إرجاع فوتوكيميائي، فعالية الإرجاع الضوئي، معقد مانديلات الحديد الثلاثي، كروم

سداسي.

* أستاذ مساعد - قسم الكيمياء - كلية العلوم - جامعة تشرين - اللاذقية - سورية .

Kinetics Study, and Proposed Mechanism for the Photochemical Reduction of Chromium (VI) by Iron(III)-mandelic acid Complexes

$[\text{Fe}(\text{mandelate})_n]^{(3-n)+}$ in Aqueous Solutions.

Dr. Hasan S. Jraikuos *

(Received 23 / 3 / 2017. Accepted 22 / 6 / 2017)

□ ABSTRACT □

In the present work, the photochemical reduction of Cr(VI) induced by iron(III)-mandelate complexes $[\text{Fe}(\text{mandelate})_n]^{(3-n)+}$ in aqueous solutions was studied. Comparison experiments of Cr(VI) photoreduction in Fe(III)/mandelate/Cr(VI)-system were carried out for determining the optimal experimental conditions. The effects of pH and initial concentrations of various reactants [Fe(III), mandelate and Cr(VI)] on the photoreduction efficiency of Cr(VI) were investigated.

Experimental results indicate that the photoreactive iron(III)-mandelate complex $\{\text{Fe}[\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}(\text{OH})\text{COO}]_2\}^+$ is able to reduce Cr(VI) under UV/VIS light ($\lambda : 300-700\text{nm}$), and the optimum pH value for photochemical reduction of Cr(VI) is about (3).

The chromium(VI) photoreduction efficiency increases with increasing initial concentrations of Fe(III) or mandelate, but it decreases with increasing initial concentrations of Cr(VI).

In addition, the probable mechanism of the photochemical reduction of Cr(VI) by photoreactive iron(III)-mandelate complex in aqueous solution has been suggested.

Key words: Photochemical reduction, photoreduction efficiency, Iron(III)-mandelate complex, Chromium(VI).

مقدمة:

* Associate Professor , Chemistry Department, Faculty of Science, Tishreen University, Lattakia, Syria.

إنّ موضوع التحلّل الضوئي للحموض الكربوكسيلية بوجود الأيونات المعدنية (مثل: Fe^{3+} ، Cr^{6+} ... إلخ) في الوسط المائي، بات يحظى في الآونة الأخيرة باهتمام الكثير من الباحثين [1-7]؛ لما لهذا الموضوع من أهمية بالغة في الاستفادة من ضوء الشمس للتخلص من الحموض الكربوكسيلية، التي لطالما خلقت بعض الصناعات (كالصناعات الغذائية والدوائية، وغيرها)، فانقلبت مع المياه المهدورة من المصانع، وتسربت إلى البيئة ولوثتها. ويهدف هذا البحث للتخلص من الملوثات العضوية، ممثلةً بحمض المانديليك، ومن الملوثات غير العضوية، ممثلةً بأيونات الكروم السداسي $Cr(VI)$ ، التي تشكّل خطراً كبيراً على حياة الكائنات الحية بسبب سُميتها الحادة. ويجري ذلك في الوسط المائي بوجود أيونات الحديد الثلاثي، وباستخدام ضوء فوق بنفسجي/ مرئي، يضيء ضوء الشمس الأرضي (Terrestrial solar light) الذي يمتد طيفه ضمن المجال (290–780nm : λ).

إنّ التخلص من الكروم السداسي $Cr(VI)$ سيكون عبر إرجاعه إلى الكروم الثلاثي $Cr(III)$ ، فالكروم الثلاثي - كما هو معلوم- لا يشكّل تهديداً للأنظمة البيئية؛ لأنّ انحلاله ضعيف وقدرته على الانتقال (الانحلال) في التربة محدودة، كما أنّ سُميته ضعيفة ومحدودة للغاية (على عكس الكروم السداسي).

إنّ المعدّل السنوي لمخلفات الكروم السداسي في الصين لوحدها يقدر حالياً بحوالي مئة طن، أو أكثر بقليل [5]، الأمر الذي بات يُنذر بكارثة بيئية حقيقية. ولهذا السبب بات علماء الكيمياء الضوئية الصينيون يعتمدون اليوم على طرائق فوتوكيميائية للتخلص من الكروم السداسي، ومن بينها إرجاع الكروم السداسي المستحثّ ضوئياً (Photoinduced) بواسطة معقدات كربوكسيلات المعادن في المحاليل المائية [5-7].

تشير بعض الدراسات إلى أنّ إرجاع الكروم السداسي بالمواد العضوية المذابة في وسط مائي، تتراوح قيمة pH فيه ما بين (3.0–8.0)، يمثّل في الشروط الاعتيادية عملية حرارية بطيئة للغاية؛ فإرجاع كميات صغيرة جداً من الكروم السداسي تُقدّر بالميكرو مول قد يتطلّب أياماً وشهوراً [8].

من هنا، كانت الوساطة الضوئية لمعقدات كربوكسيلات الحديد في عملية إرجاع الكروم السداسي إلى كروم ثلاثي هي أحد الخيارات المطروحة للبحث، ونظراً لأنّ أحداً لم يبحث حتى تاريخه موضوع الإرجاع الفوتوكيميائي للكروم السداسي بواسطة معقدات مانديلات الحديد الثلاثي في الوسط المائي، وقع اختيارنا على هذا الموضوع. وانطلاقاً من كون المعقد الثنائي الكربوكسيل $[FeL_2]^+$ ؛ $L^- \equiv C_6H_5CH(OH)COO^-$ ، هو المعقد الفعّال ضوئياً (الأكثر امتصاصاً للضوء وتأثراً به) في الجملة: $Fe(III)/mandelate$ [9]، عمدنا في هذا البحث إلى دراسة حركية الإرجاع الفوتوكيميائي للكروم السداسي بالتزامن مع تحطّم المعقد الفعّال ضوئياً، وصولاً لاقتراح آلية محتملة للتفاعل الفوتوكيميائي الإجمالي الحاصل في الجملة: $Fe(III)/mandelate/Cr(VI)$.

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في كونه يهدف إلى معالجة المياه المهدورة، وتخليصها في الوقت ذاته من الملوثات العضوية (ممثلةً بحمض المانديليك)، ومن الملوثات غير العضوية (ممثلةً بالكروم السداسي) عبر تفاعلات أكسدة-إرجاع كيميائية ضوئية (فوتوكيميائية)، تؤدي فيها أيونات الحديد الثلاثي دور المحسّس والمحفّز الضوئي (Photosensitizer) في تفاعل أكسدة حمض المانديليك، الذي يُفضي إلى نزع ثنائي أكسيد الكربون من الحمض، وتؤدي أيونات الحديد الثنائي الناتجة عن التحلّل الضوئي للمعقد المتكوّن في الجملة: $Fe(III)/mandelate$ ، دور

المحفز الكيميائي لإرجاع أيونات الكروم السداسي وتحويلها إلى كروم ثلاثي. وتتجلى أهمية مثل هذه التفاعلات بأنها تؤمن حلقة وساطية (Catalytic cycle) من خلال زوج الأكسدة - إرجاع $Fe(II) - Fe(III)$ ، وهذه الحلقة الوساطية توفر إمكانية التخلص كلياً سواء من حمض الماندليك (عبر أكسدته المستمرة) أو من أيونات الكروم السداسي (عبر إرجاعها الدائم).
ونهدف، أيضاً، من خلال هذا البحث إلى دراسة حركية تفاعل إرجاع الكروم السداسي، المُستحثّ بواسطة المعقد الفعّال ضوئياً $[FeL_2]^+$ ، واقتراح آلية محتملة لهذا التفاعل.

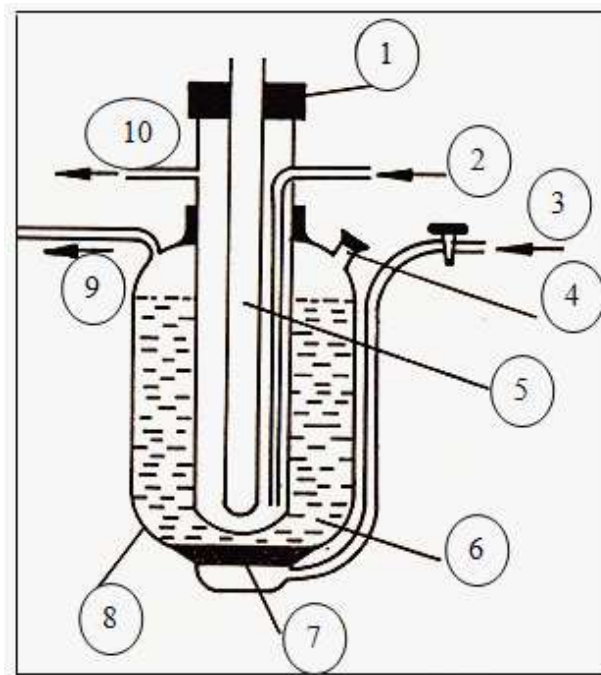
طرائق البحث ومواده:

المواد الكيميائية: تم استخدام أملاح ثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ ونترات الحديد $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ومانديلات الصوديوم $C_6H_5CH(OH)COONa$ في تحضير المحاليل الأم (Stock solutions) لكل من أيونات $Cr(VI)$ و $Fe(III)$ و L^- (L ≡ mandelate)، على التوالي. وكانت تراكيز تلك المحاليل على النحو الآتي: $[Cr(VI)] = 5 \times 10^{-3} M$ ، $[Fe(III)] = 10^{-2} M$ و $[L^-] = 0.1 M$.
تم تحضير محلول هيدروكسيد الصوديوم (0.1M) ومحلول حمض كلور الماء (0.1M)؛ لاستخدامهما في ضبط قيمة pH - الوسط. و تم تحضير محلولي (o-Phenanthroline) و (s-Diphenylcarbazide)، المستخدمين في التحليل الطيفي للكشف عن الحديد الثنائي والكروم السداسي، على الترتيب. وتجدر الإشارة إلى أنّ جميع المواد الكيميائية المستعملة في هذا البحث هي من الصنف التجاري العادي، وقد تم تحضير محاليلها باستخدام الماء المقطر.

الضوء ومصادره:

تُفذت تجارب المقارنة باستعمال ضوء أحادي اللون طول موجته $(\lambda = 365 \text{ nm})$ ، يتولّد من مصباح بخار الزئبق عالي الضغط (HBO 200 Narva, $\lambda_{\text{max}} = 365 \text{ nm}$)، يسقط عمودياً على الوجه الأمامي لخلية من الكوارتز أبعاد قاعدتها $(4 \text{ cm} \times 2 \text{ cm})$ وارتفاعها (5 cm) ، تحتوي على (25 ml) من المحلول المدروس. وتمّ قياس شدة الضوء (Light intensity) بالطريقة الأكتينومترية (Actinometry) باستخدام محلول معقد فري أوكزالات البوتاسيوم [10]، فبلغت ما يقارب: $I_{365 \text{ nm}} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$.

أمّا التجارب الأساسية، التي تمّ من خلالها دراسة العوامل المؤثرة على تفاعل إرجاع الكروم السداسي في الجملة: $Fe(III)/mandelate$ ، فقد تمّ تنفيذها باستخدام المفاعل الضوئي المبين في الشكل (1).
يتسع هذا المفاعل لعينة حجمها (500 ml) من المحلول، يتمّ تشيعها من الداخل باستخدام مصباح بخار الزئبق عالي الضغط (HBO 125 Narva)، بضوء متعدّد الألوان ينتمي إلى المجال $(\lambda: 300 - 700 \text{ nm})$.
تمّت مقارنة شدة الضوء المتعدّد اللون المستخدم في المفاعل الضوئي مع الضوء الأحادي اللون المستخدم في تجارب المقارنة، من خلال تتبّع سرعة تشكّل الحديد الثنائي الناتج من إرجاع محلول معقد فري أوكزالات البوتاسيوم في الحالتين، فتبيّن أنّ شدة الضوء المتعدّد اللون أكبر بحوالي عشر مرّات من شدة الضوء الأحادي اللون؛ أي ما يقارب: $1.8 \times 10^{-7} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$.



- 1- سدادة مطايطية 2- مدخل ماء التبريد
- 3- مدخل للغاز 4- مدخل ومخرج المواد المتفاعلة ونواتج التفاعل السائلة، ومكان إدخال ميزان الحرارة 5- مصباح بخار الزئبق عالي الضغط 6- مزيج المواد المتفاعلة السائل 7- فيلتر صلب مشنت للغاز 8- حوالة مصنوعة من زجاج البيركس
- 9- مخرج لنواتج التفاعل الغازية
- 10- مخرج ماء التبريد.

الشكل (1): رسم تخطيطي للمفاعل الضوئي المستخدم

طرائق التحليل والأجهزة: تم تحديد تركيز الحديد الثنائي الناتج بعد إضاءة محلول معقد فري أوكزالات البوتاسيوم باستخدام طريقة طيفية تعتمد على استعمال المشعر (o-Phenanthroline) الذي يشكل مع أيونات الحديد الثنائي المعقد الثابت $[Fe(phen)_3]^{2+}$ ، الذي يؤدي حزمة امتصاص شديدة عند طول الموجة (510nm) [10]. وتم تحديد تركيز الكروم السداسي المتبقي الجملة: Fe(III)/mandelate/Cr(VI) طيفياً باستعمال المشعر (s-Diphenylcarbazide) الذي يشكل مع أيونات الكروم السداسي معقداً ثابتاً يؤدي حزمة امتصاص شديدة عند طول الموجة (540 nm) [11]. واستخدم لهذا الغرض مطياف من النوع: (Fullerton, CA) DU-640 UV-Visible Spectrophotometer. تراوحت قيم pH للمحاليل المحضرة ضمن المجال (pH: 1.0–6.0)، وجرى تحديد قيمة pH باستخدام إلكترومتر من النوع: Sartorius Professional Meter PP-50. وأجريت جميع التجارب والقياسات في غرفة المختبر عند درجة حرارة $(t = 25.0 \pm 2.0 \text{ } ^\circ\text{C})$.

النتائج والمناقشة:

عند دراستنا لتفاعل الإرجاع الضوئي للكروم السداسي في الجملة: Fe(III)/mandelate/Cr(VI) تم تحديد الشروط المثلى التي تجعل فعالية التفاعل أكبر ما يمكن. من أجل ذلك قمنا بإجراء تجارب مقارنة، تتبنا من خلالها تغيير تركيز الكروم السداسي في محاليل متنوعة، تحت شروط تجريبية محددة. ومن ثم درسنا تأثير كل من pH - الوسط والتركيز الابتدائية للمكونات المختلفة: $[Fe(III)]_0$ ، $[L^-]_0$ و $[Cr(VI)]_0$ ، سواء على السرعة الابتدائية للتفاعل أو على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي؛ التي تُحسب بالاعتماد على العلاقة:

$$E(\text{Efficiency})\% = [1 - (C/C_0)] \times 100 ; C \equiv [\text{Cr(VI)}] \text{ \& } C_0 \equiv [\text{Cr(VI)}]_0$$

أولاً: تجارب مقارنة Comparison experiments :

إن الدراسة المرجعية للفعالية الضوئية لمعقدات الحديد الثلاثي مع حمض المانديليك أشارت إلى أن المعقد $[\text{FeL}_2]^+$ هو الفعال ضوئياً، وأنه يؤدي امتصاصاً عظيماً عند طول الموجة ($\lambda = 365 \text{ nm}$) [9]. وبناءً عليه، قمنا بتحضير المحاليل اللازمة مع مراعاة أن يكون تركيز أيونات حمض المانديليك أكبر بعدة مرات من تركيز أيونات الحديد الثلاثي، ليتسنى على الدوام تشكل المعقد $[\text{FeL}_2]^+$ في المحلول. ويمكن تلخيص نتائج تجارب المقارنة بالنقاط الآتية:

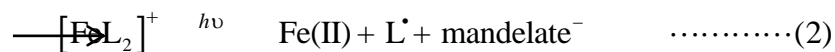
أ- بعد تعرّض المحلول المائي الحاوي فقط على أيونات الحديد الثلاثي $[\text{Fe(III)}]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ، وأيونات حمض المانديليك $[\text{L}^-]_0 = 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ($\text{pH} = 2.5$) لمدة ساعتين ونصف الساعة (على فترات متقطعة) لضوء شدته $I_{365 \text{ nm}} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$ ، تبين أن قرابة (90%) من الحديد الثلاثي قد أُرْجِعَ إلى حديد ثنائي بعد مرور أربعين دقيقة فقط، كما يبين الجدول (1).

الجدول (1): تغيّرات فعالية الإرجاع الضوئي للحديد الثلاثي في الجملة: Fe(III)/mandelate مع مرور الزمن

Time(min) (الزمن بالدقيقة)	0	0	0	0	0	20	50
$[\text{Fe(II)}] \times 10^{-4} \text{ M}$	2.3	3.5	0.8	4.7	7.0	7.6	8.0
$E \% = \frac{[\text{Fe(II)}]}{[\text{Fe(III)}]_0} \% \text{ (*)}$	4.6	7.0	1.6	9.4	4.0	5.2	6.0

$$(*) E = \text{Efficiency of Fe(III) photoreduction} = 1 - \frac{[\text{Fe(III)}]}{[\text{Fe(III)}]_0} = \frac{[\text{Fe(III)}]_0 - [\text{Fe(III)}]}{[\text{Fe(III)}]_0} = \frac{[\text{Fe(II)}]}{[\text{Fe(III)}]_0}$$

ويمكن التعبير عن التفاعلات الحاصلة في الجملة: Fe(III)/mandelate بالمعادلتين المبسطتين الآتيتين:



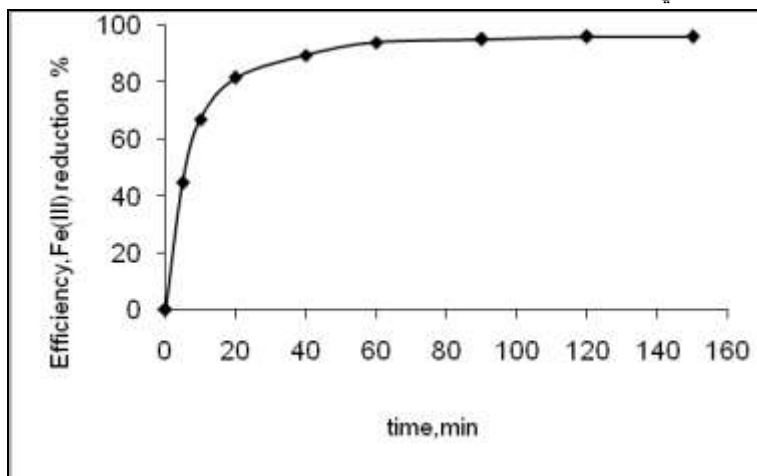
إن التمثيل البياني للمعطيات التجريبية المتضمنة في الجدول (1) يُظهر - كما هو مبين في الشكل (2) - أن الفعالية قد شارفت على بلوغ قيمتها العظمى (96%) بعد إضاءة المحلول لمدة ساعة ونصف الساعة، وحافظت على هذه القيمة (96%) بعد إضاءة المحلول لمدة ساعتين أو ما يزيد. وهذا يعني أنه بعد حوالي تسعين دقيقة من الإضاءة تم إرجاع آخر أيون من $[\text{FeL}_2]^+$ موجود في المحلول، وفق المعادلة (2).

ب- عند استبدال المحلول السابق بمحلول يحتوي فقط على أيونات الكروم السداسي

السابقة عليه، حافظ الكروم السداسي على تركيزه الابتدائي، وبقي الامتصاص الإلكتروني (Electronic

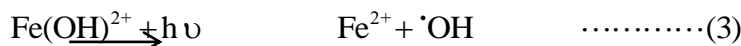
السابقة عليه، حافظ الكروم السداسي على تركيزه الابتدائي، وبقي طيف الامتصاص الإلكتروني (Electronic

(absorption spectrum) للمحلول كما كان عليه قبل الإضاءة؛ أي أنه لم يتم إرجاع الكروم السداسي في المحلول. وهذا يعني أن المعقدات المتكوّنة في الجملة: Cr(VI)/mandelate غير فعّالة ضوئياً.



الشكل (2): تغيّرات فعالية الإرجاع الضوئي للحديد الثلاثي بدلالة الزمن

ج- بعد إضاءة المحلول المائي الحاوي فقط على أيونات الحديد الثلاثي $[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-3} M$ وأيونات الكروم السداسي $[Cr(VI)]_0 = 5.0 \times 10^{-4} M$ ، لمدة ساعتين - وفق الشروط السابقة- حافظ الحديد الثلاثي على تركيزه في المحلول، وتراجع تركيز الكروم السداسي بنسبة ضئيلة جداً (لا تزيد عن 4.0 %). وهذه الفعالية الضعيفة لإرجاع الكروم السداسي يمكن أن تُعزى إلى التحلل الضوئي لمعقد أحادي هيدروكسيد الحديد، الناتج عن حلمهة أيون الحديد الثلاثي في الوسط المائي $[Fe(III) + H_2O \rightleftharpoons Fe(OH)^{2+} + H^+]$ ؛ إذ تتشكل أيونات الحديد الثنائي، وفق المعادلة:



وهذه الأيونات (Fe^{2+}) تقوم بإرجاع الكروم السداسي إلى كروم ثلاثي، متأكسدةً بدورها إلى حديد ثلاثي [12].
د- حضرنا محلولاً مائياً مكوّناً من أيونات حمض المانديليك $[L^-]_0 = 2.0 \times 10^{-2} M$ والحديد الثلاثي $[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-3} M$ والكروم السداسي $[Cr(VI)]_0 = 5.0 \times 10^{-4} M$ ، وضبطنا pH عند القيمة (2.5)، وتركنا المحلول في المختبر في مكان مظلم (بعيداً عن الضوء) لمدة يوم كامل، فلم يطرأ أيّ تغيير في تركيز الكروم السداسي في المحلول (بقي طيف الامتصاص الإلكتروني للمحلول كما كان عليه قبل 24 ساعة).

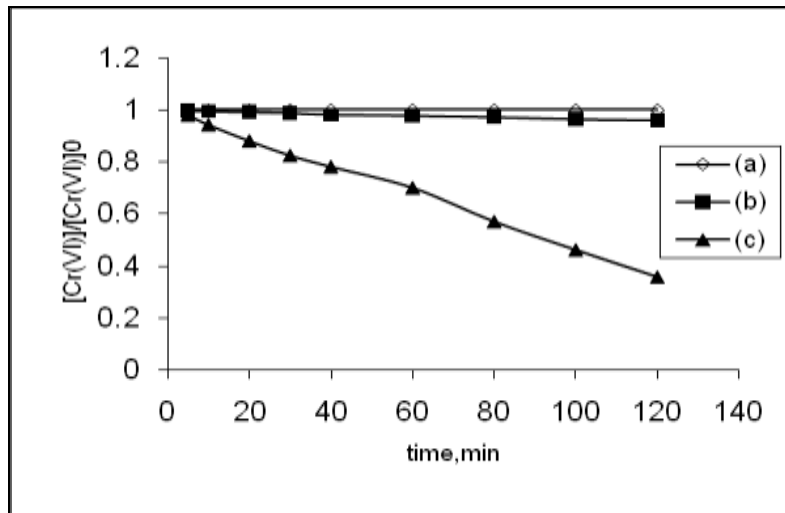
وبعد إضاءة هذا المحلول لمدة ساعة واحدة وفق الشروط التجريبية المعتمدة؛ $(I_{365nm} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ Einstein} \cdot s^{-1})$ ، تبين أن تركيز الكروم السداسي في المحلول قد تراجع ليصبح حوالي

$$[Cr(VI)] = 3.38 \times 10^{-4} M$$

$$E (\text{Efficiency}) \% = [1 - (C/C_0)] \% \quad \text{، قد بلغت ما يقارب } 32.4 \%$$

وبعد إضاءة المحلول ساعة إضافية (زمن الإضاءة الكلي 120 دقيقة) تراجع تركيز الكروم السداسي في المحلول مجدداً ليصبح حوالي $[Cr(VI)] = 1.79 \times 10^{-4} M$ ، وازدادت فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي لتبلغ

64.2 % تقريباً، وبعد إضاءته لمدة ثلاث ساعات نفذَ (استُنفِدَ) الكروم السداسي من المحلول المضاء تماماً، وبلغت فعالية إرجاعه 100 %.



الشكل (3): تغير تركيز الكروم السداسي في المحلول مع مرور الزمن

(a) : Cr(VI) + mandelate⁻ + light

(b) : Cr(VI) + Fe(III) + light

(c) : Cr(VI) + Fe(III) + mandelate⁻ + light

ثانياً: تأثير pH على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي:

تمت دراسة تأثير قيمة pH الابتدائية على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي ضمن المجال (pH: 1.0–6.0)، وذلك باستخدام المحلول المشار إليه في الفقرة السابقة (د)، وفي الشروط التجريبية ذاتها. وبعد إضاءة المحلول لمدة ساعتين ($I_{365nm} = 1.8 \times 10^{-8} \text{ Einstein} \cdot \text{s}^{-1}$) تبين أن فعالية إرجاع الكروم السداسي تزداد بوضوح بازدياد قيمة pH الابتدائية ضمن المجال (pH: 1.0–3.0)، ومن ثم تتناقص مع ازدياد قيمة pH الابتدائية ضمن المجال (pH: 3.0–6.0)؛ كما هو مبين في الجدول (2).

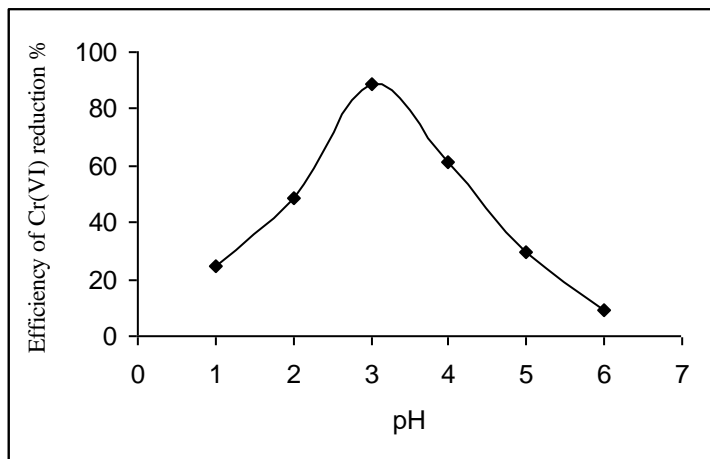
الجدول (2): تغيرات فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي (E %) بدلالة قيم pH الابتدائية

pH الابتدائية	1	2	3	4	5	6
E % (*)	24.3	48.3	88.6	61.5	29.8	9.4

(*) E % : [Efficiency of Cr(VI) photoreduction] %

وكما تشير النتائج المبينة أعلاه فقد بلغت الفعالية قيمتها العظمى $E = 88.6\%$ من أجل $\text{pH} = 3.0$ ، وهذا ما جعلنا نضبط pH الابتدائية عند القيمة (3.0) في جميع المحاليل المستخدمة لاحقاً لدراسة الإرجاع الفوتوكيميائي للكروم السداسي في الجملة: Fe(III)/mandelate/Cr(VI).

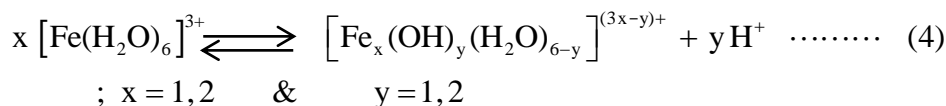
أشارت دراسات سابقة إلى أن قابلية الكروم السداسي للقيام بدور العامل المؤكسد تزداد بازدياد تركيز أيونات H⁺ في المحلول؛ أي بانخفاض قيمة pH، وهذا ما يفسر تناقص فعالية إرجاع الكروم السداسي مع ازدياد قيمة pH الابتدائية ضمن المجال (pH: 3.0–6.0) [13].



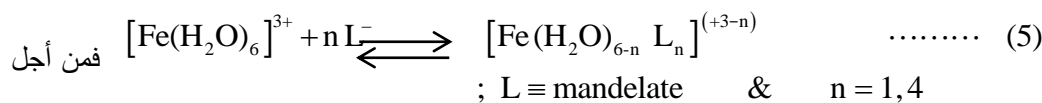
الشكل (4): تغيرات فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي بدلالة pH

ولكننا وجدنا أنّ الفعالية ازدادت بازدياد قيمة pH الابتدائية ضمن المجال (pH:1.0–3.0). ويمكن تفسير ذلك بأنّ ازدياد فعالية إرجاع الكروم السداسي يتوقف على ازدياد تركيز المعقدّ الفعّال $[FeL_2]^+$ ؛ إذ يكون تركيز هذا المعقدّ أكبر ما يمكن من أجل pH = 3.0.

تُعزى عموماً التغيرات المتباينة للفعالية بتغير قيم pH الابتدائية ضمن المجال (pH:1.0–6.0) إلى التوازنات القائمة في المحلول {الحاوي على أيونات الحديد الثلاثي المميّهة $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ وأيونات حمض المانديليك، فضلاً عن أيونات الكروم السداسي}، وإلى مدى قدرة هذه التوازنات على تشكيل المعقدّ $[FeL_2]^+$. فضمن المجال (pH:1.0–3.0) يمكن لأيونات الحديد المميّهة أن تخضع لتوازنات متعدّدة، وفق المعادلة الإجمالية:



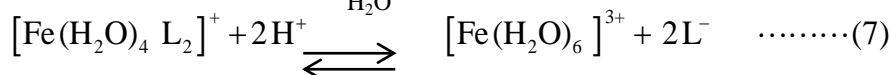
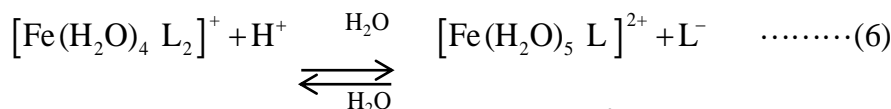
ويمكن لهذه الأيونات أن تتفاعل مع أيونات حمض المانديليك لتشكيل معقدات $(Fe^{3+}/mandelate^-)$:



n = 2 يتشكّل المعقدّ الفعّال ضوئياً $[Fe(H_2O)_4L_2]^+$ أو $[FeL_2]^+$.

أمّا التراجع في قيم الفعالية مع انخفاض قيمة pH الابتدائية عن القيمة (3.0) فيُعزى إلى تفكك المعقدّ الفعّال

ضوئياً وانخفاض تركيزه بوجود زيادة من أيونات H^+ في المحلول، وفق أحد التوازنين الآتيتين:



ثالثاً: تأثير تراكيز مكونات التفاعل على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي:

تمت دراسة تأثير التراكيز الابتدائية لمكونات التفاعل (أيونات حمض المانديليك والحديد الثلاثي والكروم السداسي) على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي، وذلك بعد إضاءة المحلول المدروس لمدة ثلاثين دقيقة باستخدام المفاعل الضوئي المبين في الشكل (1) (300–700 nm: λ).

قمنا بتحضير محاليل جديدة بتراكيز مختلفة لمكونات التفاعل، انطلاقاً من المحاليل الأم التي تم تحضيرها مسبقاً، ومن ثم جرت دراسة تأثير تركيز كل من هذه المكونات، على حدة، على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي. وتم الحصول على النتائج المبينة في الجدول (3).

الجدول (3): تأثير التراكيز الابتدائية لمكونات التفاعل المختلفة على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي

<i>Initial conditions</i>	$[L^-]_0 \times 10^{-2} \text{ M}$	$[Cr(VI)] \times 10^{-4} \text{ M}$	<i>E %</i> (*)
$[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ $[Cr(VI)]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ pH = 3.0 t (irradiation) = 30 min λ : 300–700 nm	0.50	2.340	53.2
	1.25	1.345	73.1
	2.50	0.550	89.0
	3.75	0.266	94.7
	5.00	0.161	96.8
	6.25	0.095	98.1
	7.50	0.063	98.7
	10.00	0.031	99.4
<i>Initial conditions</i>	$[Fe(III)]_0 \times 10^{-3} \text{ M}$	$[Cr(VI)] \times 10^{-4} \text{ M}$	<i>E %</i> (*)
$[L^-]_0 = 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[Cr(VI)]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ pH = 3.0 t (irradiation) = 30 min λ : 300–700 nm	0.50	4.120	17.6
	1.25	3.406	31.9
	2.50	2.48	50.4
	3.75	1.655	66.9
	5.00	0.935	81.3
	6.25	0.470	90.6
	7.50	0.176	96.5
	10.00	0.089	98.2
<i>Initial conditions</i>	$[Cr(VI)]_0 \times 10^{-4} \text{ M}$	$[Cr(VI)] \times 10^{-4} \text{ M}$	<i>E %</i> (*)
	0.50	0.008	98.4
	1.25	0.049	96.1
	2.50	0.139	94.4
	3.75	0.401	89.2
	5.00	0.960	80.8

$[L^-]_0 = 2.0 \times 10^{-2} \text{ M}$	6.25	3.506	43.9
$[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$	7.50	5.640	24.8
pH = 3.0	10.00	8.890	11.1
$t (\text{irradiation}) = 30 \text{ min}$	20.00	20.00	0
$\lambda : 300 - 700 \text{ nm}$			

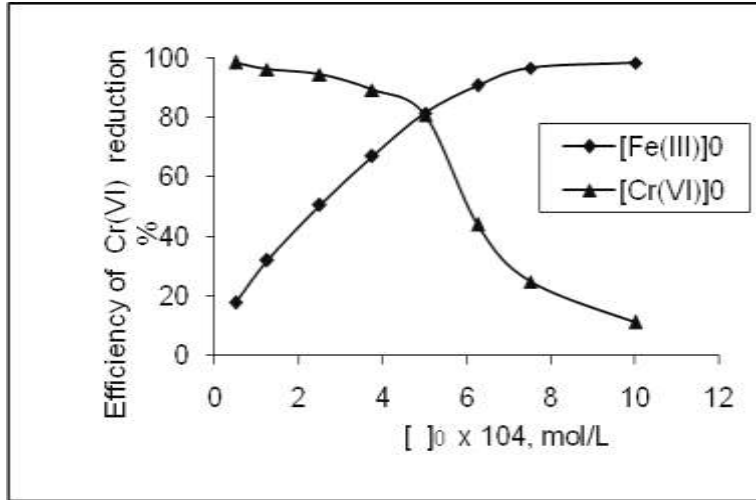
(*) $E \% : [\text{Efficiency of Cr(VI) photoreduction}] \%$

دُرِس تأثير تركيز أيونات حمض المانديليك على الفعالية ضمن المجال: $[L^-]_0 = 0.005 - 0.100 \text{ M}$ ، مع المحافظة على التركيز الابتدائي لكل من الحديد الثلاثي $[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ والكروم السداسي $[Cr(VI)]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ ، فتبين بوضوح أنّ فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي تتناسب طردياً مع تركيز أيونات حمض المانديليك، وتزداد بازدياد تركيز هذه الأيونات. فمن أجل $[L^-]_0 = 0.005 \text{ M}$ بلغت الفعالية ما يقارب 53 %، وارتفعت إلى حوالي 90 % عندما بلغ تركيز أيونات حمض المانديليك (0.025 M)، وكادت تصل إلى القيمة 100 % عندما بلغ تركيز أيونات الحمض (0.100 M)، كما هو مبين في الجدول (3). من ناحية ثانية، تبين أيضاً أنّ فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي تتناسب طردياً مع تركيز أيونات الحديد الثلاثي، وتزداد بازدياد تركيز هذه الأيونات ضمن المجال: $[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$. أما أيونات الكروم السداسي فكان لها تأثير معاكس على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي، حيث أظهرت النتائج، أنّ الفعالية تتناقص كلما ازداد تركيز أيونات الكروم السداسي ضمن المجال $[Cr(VI)]_0 = 5.0 \times 10^{-5} - 2.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ ، وتتعدم الفعالية تماماً (E = 0 %) عندما يصبح تركيز أيونات الكروم السداسي (0.002 M) فما فوق. ولتفسير هذه النتائج لا بدّ أن نتذكّر أنّ المعقد $[FeL_2]^+$ هو وحده الفعال ضوئياً في الجملة: Fe(III)/mandelate/Cr(VI)، وأنّ سائر معقدات الكروم السداسي مع حمض المانديليك غير فعالة ضوئياً. ومن هنا نستنتج أنّ إرجاع الكروم السداسي في هذه الجملة يتمّ بوساطة أيونات الحديد الثنائي الناتجة عن التحلل الضوئي للمعقد $[FeL_2]^+$ في المعادلة (2).

وهكذا، فإنّ فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي في الجملة: Fe(III)/mandelate/Cr(VI) تتوقف على تركيز أيونات الحديد الثنائي الناتجة وفق المعادلة (2). وبكلام أدق، إنّ فعالية إرجاع الكروم السداسي تتوقف على فعالية إرجاع الحديد الثلاثي من خلال التحلل الضوئي للمعقد $[FeL_2]^+$. إنّ ازدياد فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي سواء بازدياد التركيز الابتدائي لأيونات حمض المانديليك، أو بازدياد التركيز الابتدائي لأيونات الحديد الثلاثي (مع بقاء التركيز الابتدائي لأيونات الكروم السداسي ثابتاً) يُعزى إلى أنّ الزيادة من أيونات حمض المانديليك أو أيونات الحديد الثلاثي، وفق الشروط التجريبية الابتدائية المشار إليها في الجدول (3)، تُسهم على نحوٍ جليّ في زيادة تركيز المعقد الفعال ضوئياً $[FeL_2]^+$ في الجملة. وهي بذلك (أي زيادة تركيز L^- أو Fe^{3+}) تُسهم في زيادة الفعالية الضوئية للجملة: Fe(III)/mandelate/Cr(VI)، وفي إنتاج المزيد من أيونات الحديد الثنائي التي تعمل على إرجاع أيونات الكروم السداسي.

أما تناقص فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي بازدياد التركيز الابتدائي لأيونات الكروم السداسي (مع بقاء التركيز الابتدائي لكل من أيونات حمض المانديليك وأيونات الحديد الثلاثي ثابتاً) فيعزى إلى أنّ أيونات الكروم السداسي

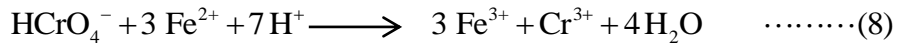
تحدّ من تفاعل أيونات الحديد الثلاثي مع أيونات حمض المانديليك، وتعيق تشكّل المعقدّ الفعّال ضوئياً $[FeL_2]^+$. وإذا ما بلغ التركيز الابتدائي لأيونات الكروم السداسي حداً معيناً (حوالي 40 % من تركيز الحديد الثلاثي) يتعدّر عندئذ تشكّل هذا المعقدّ الفعّال، وتتعدم تماماً فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي- انظر الجدول (3). يُظهر الرسم البياني المبين في الشكل (5) الدور المتناقض لتأثير أيونات الحديد الثلاثي، من جهة، وأيونات الكروم السداسي، من جهة ثانية، في فعالية إرجاع الكروم السداسي.



الشكل (5): تأثير التركيز الابتدائي لكل من أيونات الحديد الثلاثي وأيونات الكروم السداسي في فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي.

رابعاً: الآلية المقترحة لتفاعل الإرجاع الضوئي للكروم السداسي في الجملة المدروسة:

إن إرجاع الكروم السداسي في الوسط الحمضي (pH: 1.0–6.0) وفقاً للمعادلة:

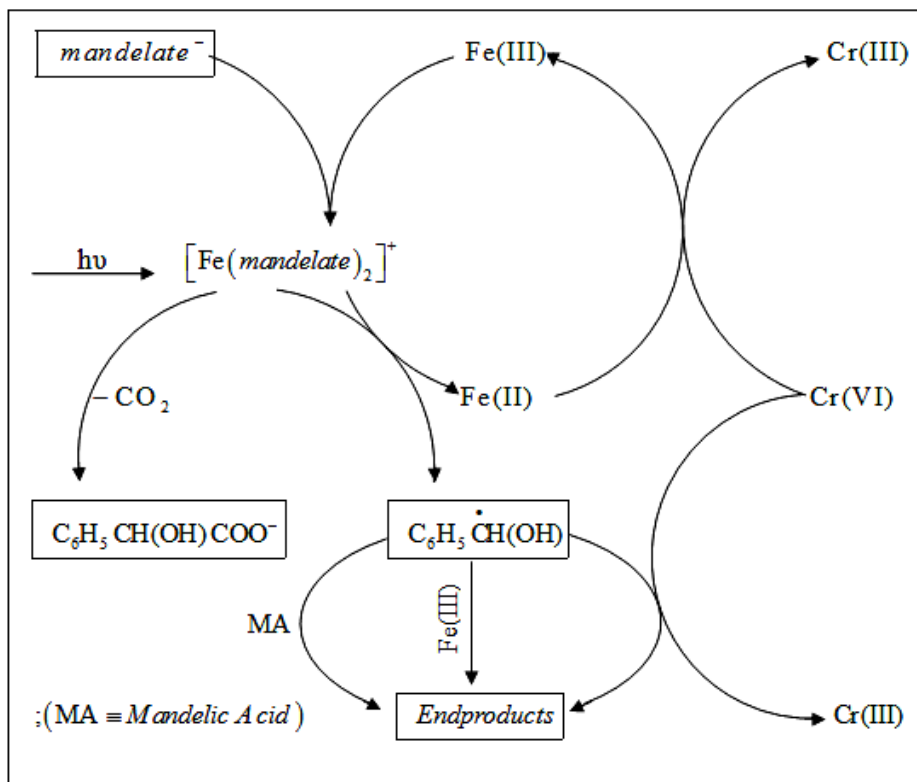


يفترض، من الناحية النظرية، أن إرجاع مول واحد من الكروم السداسي يقتضي أكسدة 3 مول من الحديد الثنائي، يتم إنتاجها من خلال التحلل الضوئي للمعقد $[FeL_2]^+$. وعليه، فإن فعالية إرجاع الكروم السداسي يجب أن لا تزيد قيمتها عن ثلث (33.3 %) فعالية إرجاع الحديد الثلاثي وفق المعادلة (2).

ولكن النتائج لا تتوافق مع هذه المقولة النظرية؛ فقد وجدنا في تجارب المقارنة أن فعالية إرجاع الحديد الثلاثي بلغت قيمتها العظمى (96 %) بعد إضاءة استمرت لمدة ساعتين للمحلول الحاوي على أيونات الحديد الثلاثي $[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-3} M$ وأيونات حمض المانديليك $[L^-]_0 = 2.0 \times 10^{-2} M$ (بغياب أيونات الكروم السداسي)، في حين تخطت فعالية إرجاع الكروم السداسي عتبة (33.3 %) لتبلغ (64.2 %) بعد إضاءة المحلول الحاوي على أيونات الكروم السداسي $[Cr(VI)]_0 = 5.0 \times 10^{-4} M$ والحديد الثلاثي $[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-3} M$ ، وحمض المانديليك $[L^-]_0 = 2.0 \times 10^{-2} M$ ، لمدة ساعتين في الشروط ذاتها.

وبالاستفادة من كل ما تقدّم، يمكن اقتراح الآلية المبينة في المخطط الموضّح في الشكل (6) كنموذج مبسّط ومحتمل لمجموع المراحل المعقدة التي مرّ بها التفاعل، والتي تبدأ بتشكّل المعقدّ الفعّال $[Fe(mandelate)_2]^+$

وامتصاصه للضوء، مروراً بالحلقة الواسطة التي يوفرها زوج الأكسدة-إرجاع Fe(II)-Fe(III)، وانتهاءً بتشكّل النواتج النهائية (Endproducts)، ومن بينها الكروم الثلاثي Cr(III). وبما أنّ أيونات الحديد الثلاثي الناتجة عن التحلّل الضوئي للمعدّد Fe(OH)²⁺ لا تُسهم بنسبة ملحوظة في فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي (< 4.0 %؛ لهذا لم نضمّن الآلية المقترحة أعلاه تفاعل التحلّل الضوئي للمعدّد Fe(OH)²⁺، المعبر عنه بالمعادلة (3).



الشكل (6): آلية مقترحة لتفاعل إرجاع الكروم السداسي فوتوكيميائياً بوساطة معقدات الحديد الثلاثي مع حمض المانديليك (MA) في المحاليل المائية.

الاستنتاجات والتوصيات:

- المعقدات التي يشكّلها الكروم السداسي مع أيونات حمض المانديليك في المحلول المائي غير فعّالة ضوئياً.
- بازدياد التركيز الابتدائي لأيونات حمض المانديليك أو أيونات الحديد الثلاثي، مع ثبات التركيز الابتدائي لأيونات الكروم السداسي، تزداد فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي في الجملة: Fe(III)/mandelate/Cr(VI).
- ازدياد التركيز الابتدائي لأيونات الكروم السداسي، مع ثبات التركيز الابتدائي لكل من أيونات حمض المانديليك والحديد الثلاثي، يؤدي إلى تراجع فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي، وعندما يزيد عن [Cr(VI)]₀ حدّ معين تصبح الجملة: Fe(III)/mandelate/Cr(VI) برمتها غير فعّالة ضوئياً.
- تبلغ فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي قيمتها العظمى عندما تكون القيمة الابتدائية لـ pH مساويةً (3.0).

- يشكل زوج الأكسدة- إرجاع Fe(II)–Fe(III) حلقة وساطية، تتكفل باستمرار التحلل الضوئي في الجملة:
Fe(III)/ mandelate حتى التخلص من آخر جزيء لحمض الماندليك في المحلول، فضلاً عن استمرارية إرجاع الكروم السداسي إلى كروم ثلاثي حتى آخر أيون Cr(VI).
- يمكن الاستفادة من نتائج هذا البحث في استثمار الطاقة الشمسية لاستصلاح المياه الملوثة المهذورة.

المراجع:

- 1- JRAIKUOS, H., *Light Induced Reduction of Cobalt(III), Iron (III) and Copper(II) Complexes by Chromic Acid Esters*, Tishreen University Journal -Basic Science Series Vol. (17) No (4) 1995, 93-105.
- 2- MALDOTT, A., *Photochemistry and Photophysics of Transition-metal Complexes*, Photochemistry., Vol. 37, 2009, 240-299.
- 3- JRAIKUOS, H., *Kinetics-Study and Suggested Mechanism for Anaerobic Photo-Oxidation of Propionic Acid by Ferric Ions(Fe³⁺)*, Tishreen University Journal -Basic Science Series Vol. (31) No (3) 2009, 77-87.
- 4- JRAIKUOS, H., *Kinetics and Mechanism for the UV-Visible Photolysis Ferrioxalate Complexes [Fe^{III}(C₂O₄)_n]⁽³⁻²ⁿ⁾, in the Absence and Presence of Oxygen in Aqueous Solutions*, Magazine.Albaath-Univ., Vol. 38, 2016 (In Press).
- 5- HUG, S.J., LAUBSCHER, H.-U., JAMES, B. R., *Iron(III) Catalyzed Photochemical Reduction of Chromium(VI) by Oxalate and Citrate in Aqueous Solutions*, Environ. Sci. Techno., Vol. 31, 1997, 160-170.
- 6- WANG, Z. H., Ma, W. H., CHEN, C. C., ZHAO, J. C., *Photochemical Coupling Reactions between Fe(III)/Fe(II), Cr(VI)/Cr(III), and Polycarboxylates: Inhibitory Effect of Cr Species*, Environ. Sci. Techno., Vol. 42, 2008, 7260-7266.
- 7- FENG, X., DING, S., and ZHANG, L., *Photocatalytic Reduction of Hexavalent Chromium Induced Photolysis of Ferric / tartrate Complex*, Bull. Korean Chem. Soc., Vol. 33, No. (11), 2012, 3691-3695. & FENG, X., ZHENG, X., and DING, S., *Photoreduction of Cr(VI) in Fe(III)-lactate System*, Advanced Materials Reserch Vol. 512, 2012, 2317-2320.
- 8- WITTBRODT, P.R., and PLAMER, C.D., *Reduction of Cr(VI) in the Presence of Excess Soil Fulvic-acid*, Environ. Sci. Techno., Vol. 29, 1995, 255-263.
- 9- BAKORE, G.V., and BHARDWAJ, S.D., *Kinetic Study of the Photoreactions of Iodine with Salts of some Hydroxy- carboxylic Acids Sensitized by Iron (III)*, J.Indian Chem. Soc. Vol. 29, No.(1), 1962, 90-103.
- 10- BECKER, H.G.O., *Aktinometrische Bestimmung der Intensität Monochromatischer Strahlung*, Einführung in die Photochemie, 2. Auflage, New York 1983, 189-192.
- 11- CHRISTINE, M., and SALAÜN, F., *Quantitative Determination of Hexavalent Chromium in Aqueous Solutions by UV-Vis Spectrophotometer*, Cent. Eur. J. Chem., Vol. 5, No.(4), 2007, 1084-1093.
- 12- ZHANG, Z., WU, F., and DENG, N.S., *Photochemical Reduction of Cr (VI) in Aqueous Solutions Containing Fe(III)-hydroxy Complexes*. Toxicol. Environ. Chem., Vol. 82, No.(1), 2001,129-137.
- 13- KHALIL, L. B., MOURAD, W. E., and ROPHAEL, M.W., *Photocatalytic Reduction of Environmental Pollutant Cr(VI) over some Semiconductors under UV/Visible Light Illumination*. Appl. Catal. B: Environ., Vol. 17, 1998, 267-273.