

$[\text{Fe}^{\text{III}} (\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(3-2n)}$ حركية وآلية التحلل الضوئي لمعقدات أوكزالات الحديد الثلاثي
 بوجود الكروم السداسي في المحاليل المائية.

الدكتور حسن جريكوس*

الدكتور نبيل الباني**

تاريخ الإيداع 2019 / 10 / 30. قُبل للنشر في 2019 / 12 / 19

□ ملخص □

تضمن هذا البحث دراسة حركية وميكانيكية لتفاعل التحلل الضوئي لمعقدات أوكزالات الحديد الثلاثي $[\text{Fe}^{\text{III}} (\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(3-2n)}$ ، بالتزامن مع الإرجاع الضوئي للكروم السداسي في المحاليل المائية، تحت تأثير الإشعاع فوق البنفسجي/ المرئي ($\lambda: 300-700\text{nm}$). وبينت النتائج أن الحديد الثلاثي Fe(III) يخضع لعملية إرجاع ضوئي سريعة، يتحول بموجبها إلى حديد ثنائي Fe(II)، وذلك بالتزامن مع الأكسدة الضوئية التي تتعرض لها مرتبطات الأوكزالات ($-\text{COO}-\text{COO}^-$)، مما يؤدي إلى تفككها وتحويلها إلى غاز ثنائي أكسيد الكربون CO_2 . والحديد الثنائي المنتج فوتوكيميائياً يمكن بكل سهولة إعادة أكسدته إلى حديد ثلاثي بوساطة الكروم السداسي الموجود في الجملة: Fe(III)/oxalate/Cr(VI)، بمعزل عن الأكسجين. وهكذا يتم في النهاية إرجاع الكروم السداسي Cr(VI) إلى كروم ثلاثي Cr(III). بالإضافة إلى ما تقدم درست حركية التفاعل الضوئي الإجمالي الحاصل، وتم اقتراح آلية محتملة للتفاعل المدروس، وفق الشروط التجريبية المستخدمة.

الكلمات المفتاحية: تحلل ضوئي، معقد أوكزالات الحديد الثلاثي، إرجاع فوتوكيميائي، كروم سداسي، حركية، آلية.

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

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

Kinetics and Mechanism for Photolysis Ferrioxalate Complexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(3-2n)}$, in the Presence of Chromium (VI) in Aqueous Solutions.

Dr. Hasan Jraikuos*
Dr. Nabeel Al- bani**

(Received 30 / 10 / 2019. Accepted 19 / 12 / 2019)

□ ABSTRACT □

In this work, the photolysis of ferrioxalate complexes $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{C}_2\text{O}_4)_n]^{(3-2n)}$ attended to the photoreduction of hexavalent chromium Cr(VI) has been studied kinetically and mechanistically in aqueous solutions, under UV/Visible irradiation ($\lambda: 300-700\text{nm}$).

The results showed, that the iron(III) undergoes rapid photoreduction to iron(II), accompanied by oxidative degradation of oxalic ligands ($^-\text{OOC}-\text{COO}^-$) to carbon dioxide CO_2 .

Photochemically generated Fe(II) is readily reoxidized to Fe(III) by the present Cr(VI) in the deaerated Fe(III)/oxalate/Cr(VI)- system, thus the Cr(VI) is reduced to Cr(III) at last.

In addition, kinetics of the overall occurring photoreaction has been discussed, and its probable mechanism has been suggested under the experimental conditions employed.

Key words: : Photolysis, Iron(III)-oxalate complex, Photochemical reduction, Chromium(VI), Kinetics, Mechanism.

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

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

مقدمة:

تحتل معدّات أوكزالات الحديد، وفي مقدّمتها معدّد فري أوكزالات البوتاسيوم $K_3[Fe(Ox)_3].3H_2O$ ، باهتمام كبير من الباحثين في مجال الكيمياء الضوئية، خصوصاً فيما يتعلّق بالأكتينوميترية (Actinometry) [1]. وقد توصلت بعض الأبحاث التي اهتمت بدراسة الفعالية الضوئية لمعدّات أوكزالات الحديد $[Fe(Ox)_n]^{(3-2n)}$ في الوسط المائي، تحت تأثير الضوء فوق البنفسجيّ/ المرئي، إلى نتيجة مفادها أنّ المعدّد الثنائي الكربوكسيل $[Fe(Ox)_2]^-$ والمعدّد الثلاثي الكربوكسيل $[Fe(Ox)_3]^{3-}$ هما وحدهما المعدّدان الفعالان ضوئياً في الجملة: (Fe(III)/ oxalate) [2,3].

وأشارت دراسات أخرى إلى أنه يمكن لبعض معدّات كربوكسيلات الحديد الثلاثي أن تسهم من خلال تفاعلات فوتوكيميائية محدّدة في إرجاع الكروم السداسي Cr(VI) إلى كروم ثلاثي Cr(III) في الأوساط المائية. وفي مثل هذه التفاعلات تؤدي أيونات الحديد الثلاثي دور المحسّس والمحفّز الضوئي (Photosensitizer) في تفاعل أكسدة حمض الأوكزاليك، الذي يُفضي إلى نزع ثنائي أكسيد الكربون من الحمض، وتؤدي أيونات الحديد الثنائي الناتجة عن التحلل الضوئي للمعدّد المتكوّن في الجملة: Fe(III)/ carboxylate دور المحفّز الكيميائي (Chemical catalyst) لإرجاع أيونات الكروم السداسي وتحويلها إلى كروم ثلاثي.

وتتميز هذه التفاعلات بأنها تؤمّن حلقة وساطية (Catalytic cycle) أساسها زوج الأكسدة - إرجاع: Fe(III) - Fe(II)، وهذه الحلقة الوساطية توفر إمكانية التخلّص كلياً سواء من حمض الأوكزاليك (عبر أكسدته المستمرة) أو من أيونات الكروم السداسي (عبر إرجاعها الدائم) [4,5].

وهكذا يتمّ تحويل الكروم السداسي، الذي يُعدّ من أخطر الملوثات اللاعضوية وأشدّها سُميةً في البيئة المائية، إلى كروم ثلاثي لا يشكل أيّ تهديد للأنظمة البيئية، على اختلاف أنواعها.

وإذا ما تعرّضت الجملة المدروسة حالياً: Fe(III)/ oxalate/ Cr(VI) لضوء فوق بنفسجيّ/ مرئيّ مماثل لضوء الشمس ($\lambda: 300-700nm$) نتوقّع - بالمقارنة مع الدراسات المرجعية [6,7] - أن تكون الفرصة مهيأة لإزالة الملوثات العضوية؛ ممثّلة بالأوكزالات، (تتأكسد الأوكزالات متحوّلة إلى CO_2)، فضلاً عن الملوثات اللاعضوية؛ ممثّلة بالكروم السداسي (يُرجع الكروم السداسي إلى ثلاثي) من المحلول المائي، في آنٍ معاً.

أهمية البحث وأهدافه:

تكمن أهمية هذا البحث في كونه يهدف إلى معالجة المياه المهدورة، وتخليصها في الوقت ذاته من الملوثات العضوية (ممثّلة بحمض الأوكزاليك) والملوثات غير العضوية (ممثّلة بالكروم السداسي).

والأهمّ من ذلك، أنّ هذا البحث يؤكّد على إمكانية تحطيم حمض الأوكزاليك ونزع سُمية الكروم السداسي في المحاليل المائية الحاوية على أيونات الحديد الثلاثي باستعمال ضوء الشمس فوق البنفسجيّ/ المرئي.

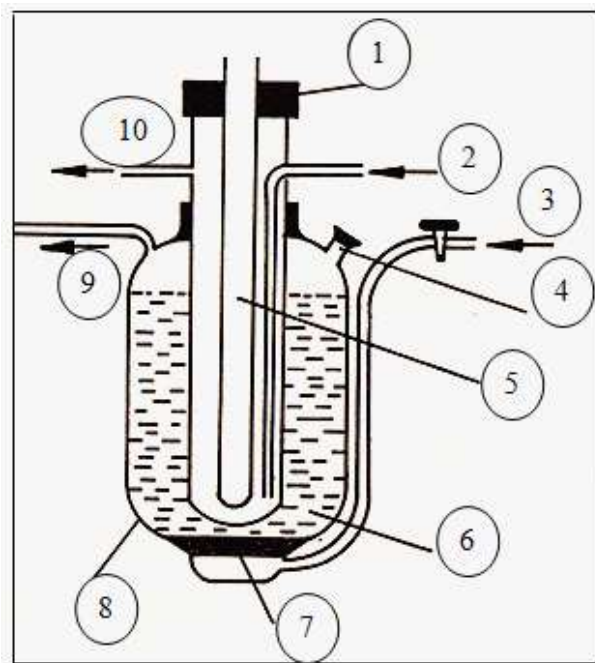
ونسعى من خلال هذا البحث إلى دراسة حركية وآلية التفاعل الفوتوكيميائيّ الإجماليّ الحاصل في الجملة: Fe(III)/ oxalate/ Cr(VI) في شروط تجريبية مختلفة عن الشروط المطبّقة في الأبحاث السابقة؛ سواء من حيث تراكيز المواد المتفاعلة أو من حيث بيئة التفاعل (غياب الأكسجين، استخدام مفاعل ضوئيّ من نوع خاصّ... إلخ).

طرائق البحث ومواده:

المواد الكيميائية: تم استخدام حمض الأوكزاليك $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ، نترات الحديد $Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ وثنائي كرومات البوتاسيوم $K_2Cr_2O_7$ في تحضير المحاليل الأم (Stock solutions) لكل من الأوكزالات $Ox \equiv C_2O_4^{2-}$ والحديد الثلاثي $Fe(III)$ والكروم السداسي $Cr(VI)$ ، على الترتيب، وكانت تراكيز تلك المحاليل على النحو الآتي: $[Cr(VI)] = 5 \times 10^{-3} M$ ، $[Fe(III)] = 5 \times 10^{-2} M$ ، $[Ox] = 0.5 M$. وتم تحضير محلول $NaOH$ (0.1M) ومحلول $HClO_4$ (0.1M)؛ لاستخدامهما في ضبط قيمة pH - الوسط. وعلاوة على ذلك، تم تحضير محلول (*o-Phenanthroline*) ومحلول (*s-Diphenylcarbazide*)، المستخدمين في التحليل الطيفي للكشف عن الحديد الثنائي والكروم السداسي، على الترتيب. وتجدر الإشارة إلى أن جميع المواد الكيميائية المستعملة في هذا البحث هي من الصنف التجاري العادي، وقد تم تحضير محاليلها باستخدام الماء المقطر.

الضوء ومصادره:

تم تنفيذ تجارب المقارنة باستعمال ضوء أحادي اللون، طول موجته ($\lambda = 365 nm$)، يتولد من مصباح بخار الزئبق عالي الضغط ($HBO 200 Narva, \lambda_{max} = 365 nm$)، ويسقط عمودياً على الوجه الأمامي لخلية من الكوارتز أبعاد قاعدتها ($4 cm \times 2 cm$) وارتفاعها ($5 cm$)، تحتوي على ($25 ml$) من المحلول المدروس. أما التجارب الأساسية، التي تم من خلالها دراسة العوامل المؤثرة على حركية التفاعلات الفوتوكيميائية الحاصلة في الجملة: $Fe(III)/oxalate/Cr(VI)$ ، فقد نُفذت باستخدام المفاعل الضوئي المبين في الشكل (1).



- 1- سدادة مطاطية 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 السائلة 7- فيلتر صلب مشتمل للغاز
- 8- حوالة مصنوعة من زجاج البيركس 9- مخرج لنواتج التفاعل الغازية 10- مخرج ماء التبريد.

الشكل (1): رسم تخطيطي للمفاعل الضوئي المستخدم

وهذا المفاعل يتسع لعينة حجمها (500 ml) من المحلول، يتم تشيعها من الداخل باستخدام مصباح بخار الزئبق عالي الضغط (HBO 125 Narva)، بضوء متعدد الألوان (Polychromatic light) ينتمي إلى المجال (300–700nm) (λ) .

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) [8]. و تم تحديد تركيز الكروم السداسي المتبقي في الجملة: Fe(III)/oxalate/Cr(VI) طيفياً باستعمال المشعر (s-Diphenylcarbazide) الذي يشكل مع أيونات الكروم السداسي معقداً ثابتاً يؤدي حزمة امتصاص شديدة عند طول الموجة (540nm) [9]. واستخدم لهذا الغرض مطياف من النوع: (Fullerton, CA) DU – 640 UV – Visible Spectrophotometer.

وجرى تحديد قيمة pH باستخدام إلكتروود من النوع: Sartorius Professional Meter PP-50. و أجريت جميع التجارب والقياسات في غرفة المختبر عند درجة حرارة $(t = 25.0 \pm 2.0 \text{ } ^\circ\text{C})$.

النتائج والمناقشة:

عمدنا في هذا البحث إلى الاستفادة من الشروط الابتدائية المثلى (Optimal initial conditions) لتفاعل التحلل الضوئي لمعقدات أوكزالات الحديد الثلاثي في الوسط المائي؛ وفق ما جاء في الدراسة المرجعية [3]. وهذه الشروط تتمثل بضبط pH الابتدائية للوسط عند القيمة (pH=3.0)، ومراعاة النسبة بين تركيزي حمض الأوكزاليك (الأوكزالات) والحديد الثلاثي عند تحضير المحاليل المدروسة، على أن يكون: $[Ox]/[Fe^{3+}] \geq 10$. وبما أن الجملة: Fe(III)/oxalate/Cr(VI) هي مدار بحثنا الحالي، فلا بد من دراسة فعالية تفاعل الأوكسدة-إرجاع لمعقدات أوكزالات الحديد الثلاثي الفعالة ضوئياً، فضلاً عن فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي، وذلك وفق شروط تجريبية محددة؛ تتغير فيها التراكيز الابتدائية لمكونات الجملة المدروسة.

أولاً: تجارب مقارنة Comparison experiments:

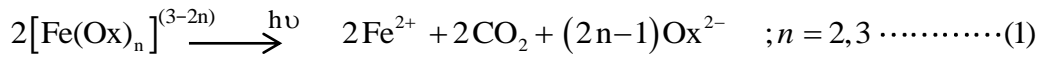
تهدف هذه التجارب إلى إعطاء مؤشرات أولية، يمكن أن تساعدنا لاحقاً على تفسير التغيرات التي قد تطرأ على الفعالية الضوئية لمعقدات أوكزالات الحديد الثلاثي الموجودة في الوسط المائي، إذا ما أضيفت أيونات الكروم السداسي إلى هذا الوسط.

وتحقيقاً لهذا الهدف قمنا بتحضير المحاليل اللازمة مع مراعاة أن يكون تركيز حمض الأوكزاليك (الأوكزالات) أكبر بعشر مرات من تركيز الحديد الثلاثي (لضمان تشكل المعقدين الفعالين ضوئياً $[Fe(Ox)_2]^-$ و $[Fe(Ox)_3]^{3-}$ وتسودهما في المحلول)، وتركيز الحديد الثلاثي أكبر بعشر مرات من تركيز الكروم السداسي (لكي لا تعيق أيونات الكروم السداسي تشكل معقدات أوكزالات الحديد الثلاثي الفعالة ضوئياً).

وتوفيراً للإمكانات المادية واختصاراً لفترة التشعيع، جعلنا التراكيز الابتدائية لكل من حمض الأوكزاليك وأيونات الحديد الثلاثي في تجارب المقارنة تتمثل بكون: $[Ox]_0 = 5 \times 10^{-2} M$ ، $[Fe(III)]_0 = 5 \times 10^{-4} M$ و $pH = 3.0$

ويمكن تلخيص نتائج تجارب المقارنة بالنقاط الآتية:

أ- وُضع (25 ml) من محلول أوكزالات الحديد ($[Ox]_0 = 0.05 M$, $[Fe(III)]_0 = 0.005 M$, $pH = 3.0$) المحضّر حديثاً داخل حُجيرة ضوئية من الكوارتز، ثم ضُخَّ غاز الأرغون داخل الحجيرة لمدة خمس عشرة دقيقة لطرد الهواء. بعدئذٍ شُععت هذه العينة بضوء طول موجته ($\lambda = 365 nm$) وشدته $(I_{365nm} = 9.1 \times 10^{-9} Einstein.s^{-1})$ لمدة ثلاثين دقيقة، وحُسبت قيمة المردود الكوموي للحديد الثنائي الناتج عن التفاعل الفوتوكيميائي:

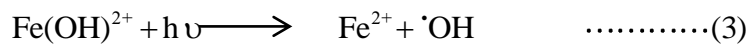
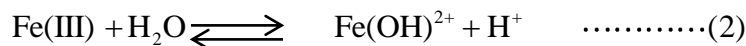


اعتماداً على العلاقة: $\Phi_{Fe(II)} = n_{Fe(II)} / I_a \cdot t = [Fe(II)] \cdot V / I_a \cdot t$ (حيث: $n_{Fe(II)}$ عدد مولات الحديد الثنائي، I_a شدة الضوء الممتص، t زمن الإضاءة مقدراً بالثانية، V حجم المحلول مقدراً باللتر)، فبلغت قيمة هذا المردود $\Phi_{Fe(II)} = 0.14$ ، وحُسبت سرعة تشكّل الحديد الثنائي (المساوية لسرعة تشكّل ثنائي أكسيد الكربون؛ وفقاً لمعادلة التفكك الفوتوكيميائي لأوكزالات الحديد المشار إليها أعلاه) فبلغت حوالي: $(1.64 \times 10^{-5} mol.l^{-1} / min)$.

ب- عند استبدالنا المحلول السابق بمحلول يحتوي فقط على أيونات الكروم السداسي $[Cr(VI)]_0 = 5.0 \times 10^{-4} M$ مع أيونات حمض الأوكزاليك $[Ox]_0 = 5.0 \times 10^{-2} M$ ، وتطبيق شروط الإضاءة 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)/oxalate* غير فعالة ضوئياً.

ج- حضّرنا محلولاً مكوّناً فقط من أيونات الحديد الثلاثي $[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-3} M$ وأيونات الكروم السداسي $[Cr(VI)]_0 = 5.0 \times 10^{-4} M$ ، ووضعنا (25 ml) منه في الحجيرة الضوئية، وطبقنا عليه شروط الإضاءة المعتمدة في النقطتين السابقتين $[\lambda = 365 nm, t(irradiation) = 30 min]$ فلاحظنا - بالاعتماد على طرائق التحليل الطيفي - أن كلاً من الحديد الثلاثي والكروم السداسي قد حافظ على تركيزه الابتدائي (بقي التركيز الابتدائي ثابتاً).

بعد ذلك قمنا مجدداً بتعريض المحلول للإشعاع ذاته ($\lambda = 365 nm$) لفترة زمنية إضافية، ليبلغ إجمالي فترة الإضاءة (120 min)، فوجدنا - من خلال التحليل الطيفي - أن الحديد الثلاثي قد حافظ على تركيزه الابتدائي في المحلول، وأن الكروم السداسي قد تراجع تركيزه الابتدائي بنسبة ضئيلة جداً (3.0- 4.0 %). وهذه الفعالية الضعيفة لإرجاع الكروم السداسي يمكن أن تُعزى إلى التحلل الضوئي لمعقد أحادي هيدروكسيد الحديد $Fe(OH)^{2+}$ ، الناتج عن حلمة أيون الحديد الثلاثي في الوسط المائي:



حيث تقوم أيونات الحديد الثنائي، المتشكّلة وفق المعادلة (3)، بإرجاع الكروم السداسي إلى كروم ثلاثي؛ على مراحل (خماسي، فرباعي، ثلاثي)، وتتأكسد هي بدورها إلى حديد ثلاثي [10].

د- حضرنا محلولاً مكوناً من أيونات حمض الأوكزاليك $[Ox]_0 = 5.0 \times 10^{-2} M$ ، أيونات الحديد الثلاثي $[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-3} M$ وأيونات الكروم السداسي $[Cr(VI)]_0 = 5.0 \times 10^{-4} M$ ، وضبطنا pH عند القيمة (3.0)، وتركنا المحلول في المختبر في مكان مظلم (بعيداً عن الضوء) لمدة يوم كامل، فلم يطرأ أيّ تغيير على تركيز الكروم السداسي في المحلول (بقي طيف الامتصاص الإلكتروني للمحلول كما كان عليه قبل أربع وعشرين ساعة).

وبعد إضاءة هذا المحلول - وفق الشروط التجريبية المعتمدة في التجارب الثلاث السابقة- وحساب تركيز الكروم السداسي في المحلول بين الفينة والفينة (كلّ 15 دقيقة) وجدنا أنّ فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي؛ $\{E(\text{Efficiency})\% = [(C_0 - C)/C_0] \times 100; C_0 \equiv [Cr(VI)]_0 \ \& \ C \equiv [Cr(VI)]\}$ كانت تزداد مع مرور الزمن؛ نظراً لاستهلاك الكروم السداسي الموجود في المحلول (يُرجع إلى كروم ثلاثي) وتناقص تركيزه باستمرار. وكما يظهر في الجدول (1) المبيّن أدناه، فقد تراجع تركيز الكروم السداسي في المحلول بعد ثلاثين دقيقة من الإضاءة ليصبح حوالي $[Cr(VI)] = 3.42 \times 10^{-4} M$ ؛ وهذا يعني أنّ فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي؛ قد بلغت ما يقارب 31.6%. وبعد إضاءة المحلول ساعة إضافية (زمن الإضاءة الكلي 90 دقيقة) تراجع تركيز الكروم السداسي في المحلول مجدداً ليصبح حوالي $0.29 \times 10^{-4} M$ ، وازدادت فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي لتبلغ 94.2% تقريباً. وبعد إضاءة دامت قرابة ساعتين نفذت (استُنفدت) الكروم السداسي من المحلول المضاء تماماً، وبلغت فعالية إرجاعه 100%.

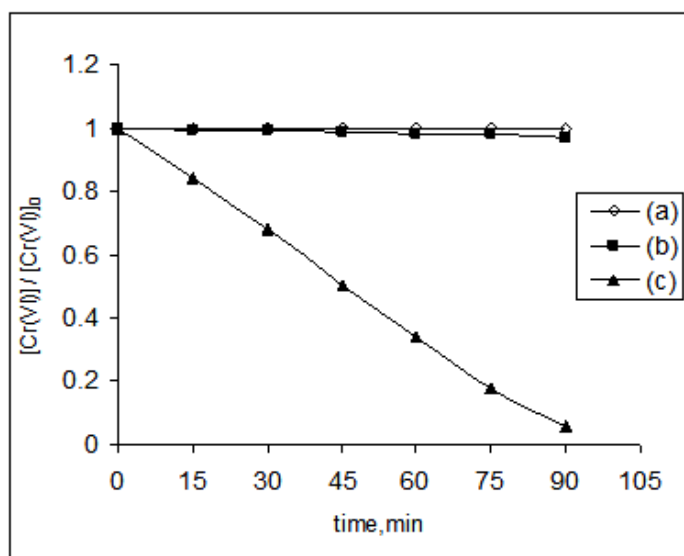
الجدول (1): تغيّرات فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي في الجملة: $Fe(III)/oxalate/Cr(VI)$

time (min)	15	30	45	60	75	90	105	120
$[Cr(VI)] \times 10^{-4} M$	4.21	3.42	2.51	1.72	0.91	0.29	0.03	0
$[Cr(VI)]/[Cr(VI)]_0$	0.84	0.68	0.50	0.34	0.18	0.06	0.01	0
$E \% = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$ (*)	15.8	31.6	50.2	65.6	81.8	94.2	99.4	100

حيث:

$$(*) E \% = \text{Efficiency of } Cr(VI) \text{ photoreduction} = \frac{\Delta[Cr(VI)]}{[Cr(VI)]_0} \times 100 = \frac{[Cr(VI)]_0 - [Cr(VI)]}{[Cr(VI)]_0} \times 100 = \frac{C_0 - C}{C_0} \times 100$$

والرسم البيانيّ الموضّح في الشكل (2) يلخّص نتائج تجارب المقارنة (ب، ج، د)، ويعبّر عن تغيّر تركيز الكروم السداسي $[Cr(VI)]/[Cr(VI)]_0$ في المحلول مع مرور الزمن (t).



الشكل (2): تغير تركيز الكروم السداسي في المحلول مع مرور الزمن



ثانياً: تأثير pH على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي:

تمت دراسة تأثير قيمة P^H الابتدائية على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي ضمن المجال (pH: 1.0–6.0)، وذلك باستخدام المحلول المشار إليه في النقطة (د) من الفقرة السابقة، وفي الشروط التجريبية ذاتها.

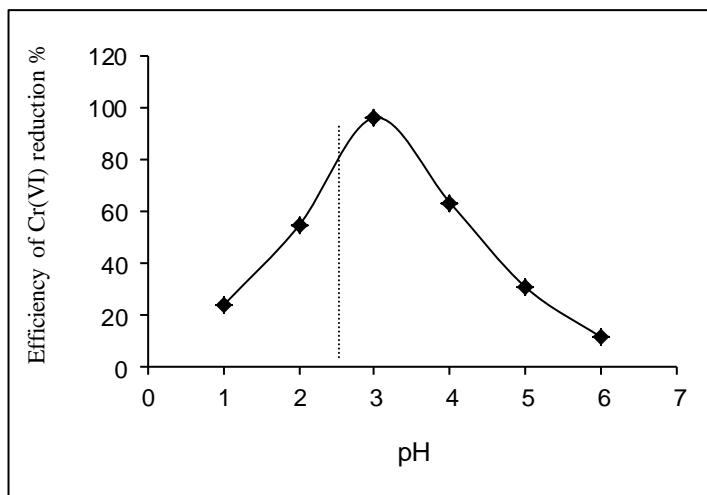
وبعد إضاءة المحلول لمدة ساعة ونصف ($I_{365nm} = 9.1 \times 10^{-9} \text{ Einstein} \cdot s^{-1}$) تبين أن فعالية إرجاع Cr(VI) تزداد بوضوح بازدياد قيمة pH الابتدائية ضمن المجال (pH: 1.0–3.0)، ومن ثم تتناقص مع ازدياد قيمة pH الابتدائية ضمن المجال (pH: 3.0–6.0). وقد بلغت الفعالية قيمتها العظمى $E = 96.4\%$ من أجل $pH = 3.0$. وهذا ما جعلنا لاحقاً نضبط pH الابتدائية عند القيمة (3.0) في جميع المحاليل المستخدمة لدراسة الإرجاع الفوتوكيميائي للكروم السداسي في الجملة: Fe(III)/oxalate/Cr(VI).

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

pH الابتدائية	1	2	3	4	5	6
E % (*)	23.8	54.7	96.4	63.5	30.8	11.4

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

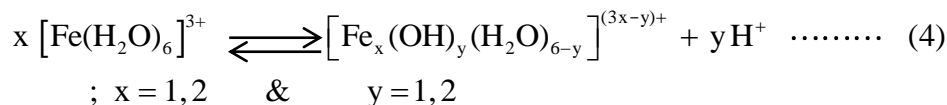
والشكل (3)، يُظهر قيمة pH المثلى (Optimum value) للإرجاع الضوئي للكروم السداسي.



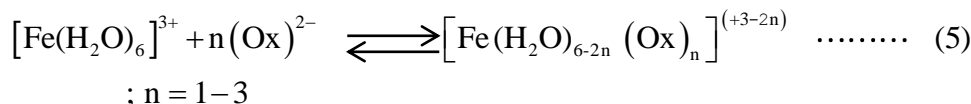
الشكل (3): تغيّرات فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي بدلالة pH

أشار بعض الباحثين، في دراسات سابقة، إلى أنّ قابلية الكروم السداسي Cr(VI) للقيام بدور العامل المؤكسد تزداد بازدياد تركيز أيونات H^+ في المحلول؛ أي بانخفاض قيمة pH، وهذا ما يفسّر تناقص فعالية إرجاع الكروم السداسي مع ازدياد قيمة pH الابتدائية ضمن المجال (pH: 3.0–6.0) [12]. ولكننا نرى أنّ هذا التعليل يبقى قاصراً، كونه يتناقض مع النتائج التجريبية الحالية، فالفعالية ازدادت بازدياد قيمة pH الابتدائية ضمن المجال (pH: 1.0–3.0). وهنا لا بدّ من التأكيد على أنّ ازدياد فعالية إرجاع الكروم السداسي يتوقّف على ازدياد تركيز المعدّ الفعّال ضوئياً $[Fe(Ox)_2]^-$ أو $[Fe(Ox)_3]^{3-}$. ووفقاً لنتائجنا، فإنّ تركيز أيّ من هذين المعدّين يكون أكبر ما يمكن من أجل pH = 3.0، وعندها تكون الفعالية أكبر ما يمكن أيضاً.

وعلى العموم، فإنّ التغيّرات المتباينة للفعالية بتغيّر قيم pH الابتدائية ضمن المجال (pH: 1.0–6.0) تُعزى إلى التوازنات القائمة في المحلول {الحاوي على أيونات الحديد الثلاثي المميّهة $[Fe(H_2O)_6]^{3+}$ وأيونات حمض الأوكزاليك Ox^{2-} ، فضلاً عن أيونات الكروم السداسي}، وإلى مدى قدرة هذه التوازنات على تشكيل المعدّ الفعّال ضوئياً. فضمن المجال (pH: 1.0–3.0) يمكن لأيونات الحديد المميّهة أن تخضع لتوازنات متعدّدة، وفق المعادلة الإجمالية:

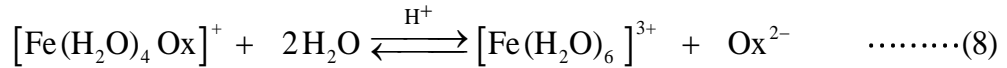
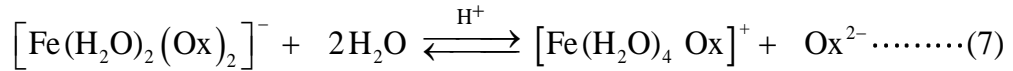
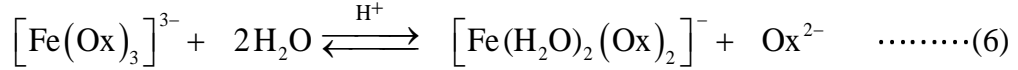


ويمكن لهذه الأيونات أن تتفاعل مع أيونات حمض الأوكزاليك لتشكيل معدّات $Fe^{3+}/oxalate^{2-}$ ، وفق المعادلة العامّة:



فمن أجل n = 2 يتشكّل المعدّ الفعّال ضوئياً $[Fe(H_2O)_4(Ox)_2]^-$ أو $[Fe(Ox)_2]^-$ ، ومن أجل n = 3 يتشكّل المعدّ الآخر الفعّال ضوئياً $[Fe(Ox)_3]^{3-}$.

إنّ التراجع في قيم الفعالية ($E\%$) مع انخفاض قيمة pH الابتدائية عن القيمة (3.0) يُعزى إلى تفكك المعقدّين الفعّالين ضوئياً، المشار إليهما أعلاه، وانخفاض تركيزهما بوجود زيادة من أيونات H^+ في المحلول، وفق التوازنات الآتية:



ثالثاً: تأثير تراكيز مكوّنات التفاعل على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي^(*) $E\%$:

قمنا بتحضير محاليل جديدة بتراكيز مختلفة لمكوّنات التفاعل (أيونات حمض الأوكزاليك والحديد الثلاثي والكروم السداسي)، انطلاقاً من المحاليل الأمّ التي تمّ تحضيرها مسبقاً، ومن ثمّ جرت دراسة تأثير تركيز كلّ من هذه المكوّنات، على حدة، على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي. ولهذا الغرض تمّ استخدام المفاعل الضوئي المبيّن في الشكل (1)، حيث وضعت بداخله عيّنة حجمها (400 ml) من المحلول المراد دراسته، ضُخّ فيها غاز الأرغون لمدة عشرين دقيقة (للتخلّص من أكسجين الهواء)، ومن ثمّ شُعّعت لمدة خمس عشرة دقيقة.

وتجدر الإشارة إلى أنّ أهميّة استخدام هذا المفاعل تتجلى في كونه يؤمّن إضاءة ضمن المجال (300–700nm) الحاوي على طيف الإشعاع الشمسي الواصل إلى الأرض، من جهة، وفي كونه يزيد سرعة التفاعل الضوئي الحاصل في الجملة: Fe(III)/oxalate/Cr(VI) نحو (6–7) أضعاف، من جهة ثانية.

لدراسة تأثير تركيز أحد مكوّنات التفاعل على فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي جرى تغيير تركيز هذا المكوّن ضمن حدود معيّنة، مع الإبقاء على تركيزي المكوّنين الآخرين ثابتين. والجدول (3) المبيّن أدناه يتضمّن الشروط الابتدائية (*Initial conditions*) المعتمدة والنتائج التجريبية التي تمّ الحصول عليها.

دُرِس تأثير تركيز أيونات حمض الأوكزاليك على الفعالية ضمن المجال: $[Ox^{2-}]_0 = 0.005 - 0.100 M$ ، مع المحافظة على التركيز الابتدائيّ لكلّ من الحديد الثلاثي $[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-3} M$ والكروم السداسي $[Cr(VI)]_0 = 5.0 \times 10^{-4} M$ ، فتبيّن بوضوح أنّ فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي تتناسب طردياً مع تركيز أيونات حمض الأوكزاليك، وتزداد بازدياد تركيز هذه الأيونات. فمن أجل $[Ox^{2-}]_0 = 0.005 M$ بلغت الفعالية ما يقارب 26 %، وارتفعت إلى حوالي 71 % عندما بلغ تركيز أيونات حمض الأوكزاليك (0.025 M)، وتخطّت حاجز 90 % عندما أصبح $[Ox^{2-}]_0 \geq 0.05 M$ ، وكادت تصل إلى القيمة القصوى (100 %) عندما بلغ تركيز أيونات الحمض (0.100 M)، كما هو مبيّن في الجدول (3).

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

<i>Initial conditions</i>	$[Ox^{2-}]_0 \times 10^{-2} M$	$[Cr(VI)] \times 10^{-4} M$	$E\%^{(*)}$
	0.50	3.860	26.4
	1.25	2.216	55.7
	2.50	1.453	70.9
	3.75	0.642	87.2
	5.00	0.170	96.6

$[\text{Fe(III)}]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{pH} = 3.0$ $t (\text{irradiation}) = 15 \text{ min}$ $\lambda : 300 - 700 \text{ nm}$	6.25 7.50 10.00	0.112 0.076 0.033	97.8 98.5 99.3
<i>Initial conditions</i>	$[\text{Fe(III)}]_0 \times 10^{-3} \text{ M}$	$[\text{Cr(VI)}] \times 10^{-4} \text{ M}$	<i>E %</i> (*)
$[\text{Ox}^{2-}]_0 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} \text{ M}$ $\text{pH} = 3.0$ $t (\text{irradiation}) = 15 \text{ min}$ $\lambda : 300 - 700 \text{ nm}$	0.50 1.25 2.50 3.75 5.00 6.25 7.50 10.00	4.072 3.310 2.286 0.855 0.176 0.122 0.080 0.026	18.6 33.8 54.3 82.9 96.5 97.6 98.4 99.5
<i>Initial conditions</i>	$[\text{Cr(VI)}]_0 \times 10^{-4} \text{ M}$	$[\text{Cr(VI)}] \times 10^{-4} \text{ M}$	<i>E %</i> (*)
$[\text{Ox}^{2-}]_0 = 5.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ $[\text{Fe(III)}]_0 = 5.0 \times 10^{-3} \text{ M}$ $\text{pH} = 3.0$ $t (\text{irradiation}) = 15 \text{ min}$ $\lambda : 300 - 700 \text{ nm}$	0.50 1.25 2.50 3.75 5.00 6.25 7.50 10.00 20.00	0.007 0.026 0.073 0.122 0.175 3.288 4.940 8.152 20.00	98.6 97.9 97.1 96.7 96.5 47.4 34.1 18.5 0

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: $[\text{Fe(III)}]_0 = 5.0 \times 10^{-4} - 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$.

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 $[\text{Cr(VI)}]_0 = 5.0 \times 10^{-5} - 1.0 \times 10^{-2} \text{ M}$ ، وتتعدم الفعالية تماماً ($E = 0\%$) عندما يصبح تركيز أيونات الكروم السداسي (0.02 M) فما فوق.

ولتفسير هذه النتائج لا بدّ أن نتذكّر أنّ معقدي الحديد $[\text{Fe(Ox)}_2]^-$ و $[\text{Fe(Ox)}_3]^{3-}$ هما وحدهما المعقدان الفعّالان ضوئياً في الجملة: $\text{Fe(III)}/\text{oxalate}/\text{Cr(VI)}$ ، وأنّ سائر معقدات الكروم السداسي مع حمض الأوكزاليك غير فعالة ضوئياً، كما دلّت تجارب المقارنة. ومن هنا نستنتج أنّ إرجاع الكروم السداسي في الجملة: $\text{Fe(III)}/\text{oxalate}/\text{Cr(VI)}$ يتمّ بوساطة أيونات الحديد الثنائي الناتجة عن التحلل الضوئي للمعقدين المشار إليهما أعلاه، المعبر عنه بالمعادلة (1). وهكذا، فإنّ فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي في الجملة المدروسة تتوقف على تركيز أيونات الحديد الثنائي الناتجة وفق المعادلة (1).

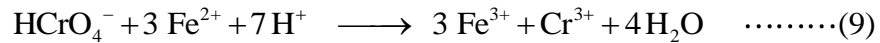
ويكلام أدق، إنَّ فعالية إرجاع الكروم السداسي في الجملة: Fe(III)/oxalate/Cr(VI) تتوقف على فعالية إرجاع الحديد الثلاثي من خلال التحلل الضوئي للمعدن $[Fe(Ox)_2]^-$ و $[Fe(Ox)_3]^{3-}$.

إنَّ ازدياد فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي سواءً بزيادة التركيز الابتدائي لأيونات حمض الأوكزاليك أو بزيادة التركيز الابتدائي لأيونات الحديد الثلاثي (مع بقاء التركيز الابتدائي لأيونات الكروم السداسي ثابتاً) يُعزى إلى أنَّ الزيادة من أيونات الأوكزالات أو أيونات الحديد الثلاثي، وفق الشروط التجريبية الابتدائية المشار إليها في الجدول (3)، تُسهم على نحوٍ جليٍّ في زيادة تركيز المعدن الفعّالين ضوئياً $\{ [Fe(Ox)_3]^{3-} \& [Fe(Ox)_2]^- \}$ في الجملة. وهي بذلك (أي زيادة تركيز Ox^{2-} أو Fe^{3+}) تُسهم في زيادة الفعّالية الضوئية للجملة: Fe(III)/oxalate/Cr(VI)، وفي إنتاج المزيد من أيونات الحديد الثنائي التي تعمل على إرجاع أيونات الكروم السداسي.

أمَّا تناقص فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي بزيادة التركيز الابتدائي لأيونات الكروم السداسي (مع بقاء التركيز الابتدائي لكلٍّ من أيونات حمض الأوكزاليك وأيونات الحديد الثلاثي ثابتاً) فيعزى إلى أنَّ أيونات الكروم السداسي تحدُّ من تفاعل أيونات الحديد الثلاثي مع أيونات حمض الأوكزاليك، وتعيق تشكل المعدن الفعّالين ضوئياً. وإذا ما بلغ التركيز الابتدائي لأيونات الكروم السداسي حدّاً معيناً (حوالي 40% من تركيز الحديد الثلاثي) يتعدّر عندئذٍ تشكل أيٍّ من هذين المعدن، وتتعهد تماماً فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي - انظر الجزء الأسفل من الجدول (3).

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

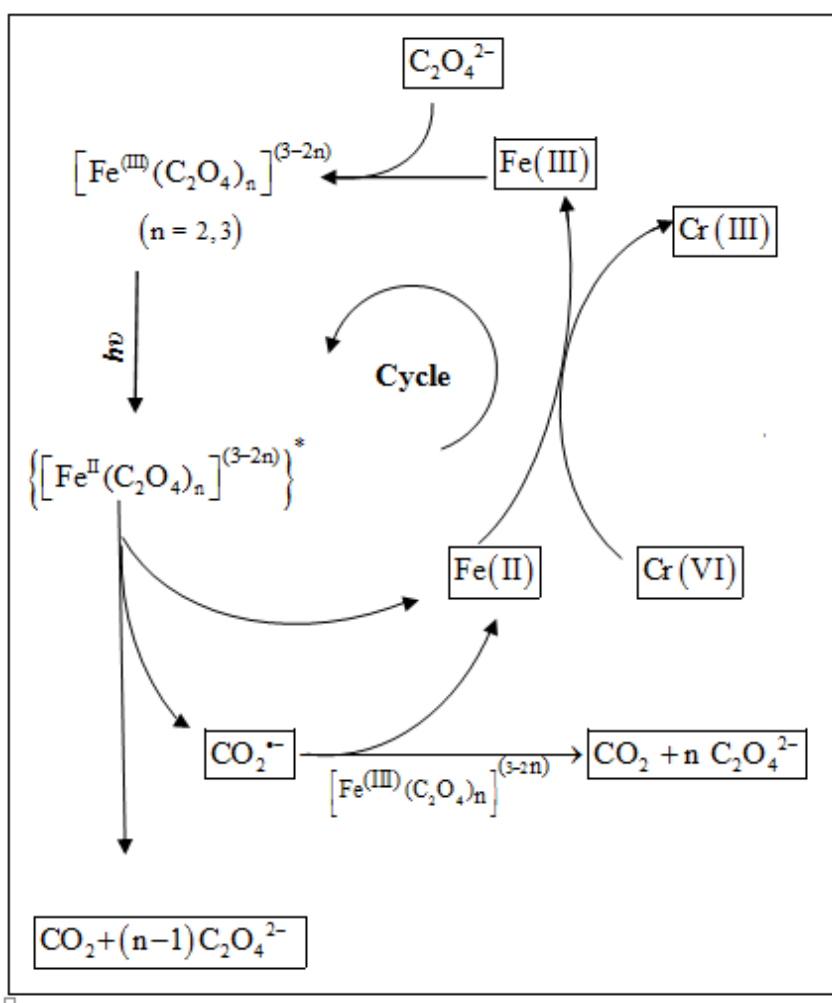
إنَّ إرجاع الكروم السداسي في الوسط الحمضي (pH: 1.0–6.0) وفقاً للمعادلة:



يفترض، من الناحية النظرية، أنَّ إرجاع مولٍ واحد من الكروم السداسي يقتضي أكسدة 3 مول من الحديد الثنائي، يتم إنتاجها من خلال التحلل الضوئي للمعدن $[Fe(Ox)_2]^-$ و $[Fe(Ox)_3]^{3-}$. وعليه، فإنَّ فعالية إرجاع الكروم السداسي يجب أن لا تزيد قيمتها عن ثلث (33.3%) فعالية إرجاع الحديد الثلاثي وفق المعادلة (2).

وقد وجدنا في تجارب المقارنة أنَّه بعد إضاءة المحلول الحاوي على أيونات الحديد الثلاثي $[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-3} M$ وأيونات حمض الأوكزاليك $[Ox^{2-}]_0 = 5.0 \times 10^{-2} M$ (بغياب أيونات الكروم السداسي) لمدة ساعة كاملة ($I_{365nm} = 9.1 \times 10^{-9} Einstein.s^{-1}$)، بلغ تركيز أيونات الحديد الثلاثي المُرجعة (إلى حديد ثنائي) ما يقارب: $(1.64 \times 10^{-5} M/min \times 60 min = 9.84 \times 10^{-4} M)$ ، في حين بلغ تركيز أيونات الكروم السداسي المُرجعة (إلى كروم ثلاثي) ما يقارب حوالي $(3.28 \times 10^{-4} M)$ بعد إضاءة المحلول الحاوي على: $[Cr(VI)]_0 = 5.0 \times 10^{-4} M$ ، $[Fe(III)]_0 = 5.0 \times 10^{-3} M$ و $[Ox^{2-}]_0 = 5.0 \times 10^{-2} M$ ، لمدة ساعة كاملة في الشروط ذاتها. وبحساب بسيط نجد أنَّ: $(3.28 \times 10^{-4} M / 9.84 \times 10^{-4} M = 33.3\%)$ ، أي أنَّ فعالية إرجاع الكروم السداسي تساوي (33.3%) من فعالية إرجاع الحديد الثلاثي؛ وعليه فالنتائج التجريبية تتوافق مع التوقعات النظرية المبينة أساساً على المعادلة (9)، إذا افترضنا أنَّ سرعة إرجاع الحديد الثلاثي لا تتأثر بوجود الكروم السداسي في الوسط، ونفي هذا أو إثباته يتطلّب بحثاً مستقلاً.

وبالاستفادة من كلّ ما تقدّم، عمدنا إلى اقتراح الآلية المبيّنة في المخطط الموضّح في الشكل (4) كنموذج مبسّط ومحتمل لمجموع المراحل المعقّدة التي مرّ بها التفاعل، ابتداءً بتشكيل المعقّد الفعّال ضوئياً عبر التفاعل الضوئي الرئيس، مروراً بالتفاعلات الحرارية الثانوية والحلقة الواسطيّة التي يوفّرها زوج الأكسدة-إرجاع: Fe(II)–Fe(III)، وانتهاءً بتشكّل النواتج النهائيّة (*Endproducts*)، ومن بينها الكروم الثلاثي Cr(III). وكنا قد أشرنا سابقاً إلى أنّ أيونات الحديد الثنائي الناتجة عن التحلل الضوئي للمعدّد Fe(OH)^{2+} ، وفق المعادلة (3)، تسهم بنسبة ضئيلة جداً (لا تزيد عن 4.0%) في فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي؛ لذا لم تُؤخذ المعادلة (3) بعين الاعتبار في الآلية المقترحة.



الشكل (4): مخطط الآلية المقترحة للتفاعل الفوتوكيميائي الحاصل في الجملة: Fe(III)/oxalate/Cr(VI)

الاستنتاجات والتوصيات:

- المعقدات التي يشكّلها الكروم السداسي مع أيونات حمض الأوكزاليك في المحلول المائي غير فعّالة ضوئياً.
- بازدياد التركيز الابتدائي لأيونات حمض الأوكزاليك (أو أيونات الحديد الثلاثي) مع ثبات التركيز الابتدائي لأيونات الكروم السداسي تزداد فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي في الجملة: Fe(III)/oxalate/Cr(VI).
- ازدياد التركيز الابتدائي لأيونات الكروم السداسي، مع ثبات التركيز الابتدائي لكل من أيونات حمض الأوكزاليك والحديد الثلاثي، يؤدي إلى تراجع فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي، وعندما يزيد $[Cr(VI)]_0$ عن حدّ معين تصبح الجملة: Fe(III)/oxalate/Cr(VI) برمتها غير فعّالة ضوئياً.
- تبلغ فعالية الإرجاع الضوئي للكروم السداسي قيمتها العظمى عندما تكون قيمة pH مساويةً (3.0).
- يشكّل زوج الأوكسدة- إرجاع Fe(II)–Fe(III) حلقة وساطية، تتكفّل باستمرار التحلّل الضوئي في الجملة Fe(III)/oxalate/Cr(VI) حتّى التخلّص من آخر جزيء لحمض الأوكزاليك في المحلول، فضلاً عن استمرارية إرجاع الكروم السداسي إلى كروم ثلاثي حتّى آخر أيون Cr(VI).
- ننصح من يرغب باستكمال هذا البحث أن يدرس تأثير التركيز الابتدائي للكروم السداسي على فعالية إرجاع الحديد الثلاثي، من جهة، وعلى توزّع (ستوكيومترية) نواتج التفاعل النهائية، من جهة ثانية.
- يمكن للجهات المحلية (العامة أو الخاصة) المهتمة بالأبحاث العلمية التطبيقية الاستفادة من نتائج هذا البحث واستثمار الطاقة الشمسية المجانية لاستصلاح المياه الملوثة المهذورة.

Reference:

- 1- HATCHARD, C.G., and PARKER, C.A., *New Sensitive Chemical Actinometer. II. Potassium Ferrioxalate as a Standard Chemical Actinometer*, Proc. Roy. Soc., Vol. 235, 1956, 518.
- 2- VINCZE, L., PAPP, S., *Individual Quantum Yields of $Fe^{3+}Ox_n^{2-}H_m^+$ Complexes in Aqueous Acidic Solutions* ($OX^{2-} \equiv C_2O_4^{2-}, n = 1-3, m = 0,1$), J. Photochem., 36, 1987, 289-296.
- 3- JRAIKUOS, H., *Kinetics and Mechanism for the UV-Visible Photolysis Ferrioxalate Complexes $[Fe^{III}(C_2O_4)_n]^{(3-2n)}$, in the Absence and Presence of Oxygen in Aqueous Solutions*, Magazine. Albaath-Univ. , Vol. 38, 2016 (In Press).
- 4- 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.
- 5- FENG, X., ZHENG, X., and DING, S., *Photoreduction of Cr(VI) in Fe(III)-lactate System*, Advanced Materials Reserch Vol. 512, 2012, 2317-2320.
- 6- 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.

- 7- 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.
- 8- BECKER, H.G.O., *Aktinometrische Bestimmung der Intensität Monochromatischer Strahlung*, Einführung in die Photochemie, 2. Auflage, New York 1983, 189-192.
- 9- 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.
- 10- 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.
- 11- 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.