مطالعهٔ ترمودینامیکی تشکیل کمپلکسهای دی‌اکسو وانادیم (V)، VO_2^+، باگلوتامیک اسید

دکتر حسین آقائی* ـ سپیده کتابی* ـ دکتر فرخ قریب**

*گروه شیمی دانشگاه تربیت معلم ـ **گروه شیمی دانشگاه شهید بهشتی

خلاصه:

در سالهای اخیر به دنبال کشف وجود ترکیبات وانادیم در بافت موجودات زنده و نیز نقش برخی از این ترکیبات به عنوان بازدارنده در آنزیم‌های حیاتی مختلف، مطالعه بر روی ترکیبات وانادیم به ویژه کمپلکس‌های آن با آمینواسیدها مورد توجه قرار گرفته است. برای مثال، وانادیم می‌تواند جایگزین Zn^{2+} در انسولین شود.

در این پژوهش، تشکیل کمپلکسهای دی اکسو وانادیم (V)، VO_2^+، باگلوتامیک اسید در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم، در گسترهٔ pH ۱ الی ۹ و در سه دمای ۲۵، ۳۰ و ۳۵C به روش اسپکتروفتومتری در ناحیهٔ UV مورد مطالعه قرار گرفته است و ثابتهای پایداری و برخی توابع ترمودینامیکی کمپلکسهای تشکیل شده محاسبه شده‌اند.

مقدمه:

عنصر وانادیم در سال ۱۸۳۱ توسط N. G. Sefstiom شناسایی شد [۱۹] و از آن به بعد مقالات تحقیقی بسیاری در مورد این عنصر و ترکیبات آن انتشار یافته است. با وجود این، در همین دهه اخیر، به اهمیت بیولوژیکی وانادیم و نقش آن در آنزیم‌های حیاتی پی برده شده است [۱ـ۴].

وانادیم در ترکیبات خود دارای حالتهای اکسیداسیون مختلفی از ۱ـ تا ۵+ است؛ اما تنها حالتهای اکسیداسیون ۴ و ۵ آن در سیستم‌های بیولوژیکی اهمیت دارند. یکی از دلایل اهمیت ترکیبات وانادیم در سیستم‌های بیولوژیکی، توانایی آنها در تشکیل کمپلکس با آمینواسیدهای موجود در جانداران است. یون VO_2^+ در pHهای بالا به سهولت هیدرولیز شده و به HVO_4^{2-} و VO_3^- تبدیل می‌شود [۵] و در محیط با قدرت اسیدی متوسط پلیمریزه می‌شود [۶]. به همین دلیل کار با آن بسیار مشکل است. با وجود این، کارهای پژوهشی متعددی در مورد کمپلکسهای دی‌اکسو وانادیم (V) با آمینوکربوکسیلات‌ها صورت گرفته است. آمینو کربوکسیلاتهایی که در مورد کمپلکسهای آنها با VO_2^+ مطالعاتی صورت گرفته است عبارتند از:

EDTA[۱۳، ۹ـ۷]، NTA[۱۳، ۱۰، ۹]، MIDA[۹]، IDA[۱۳]، EDDA[۱۳، ۱۱]، CDTA[۱۲]

در عین حال، در مورد کمپلکسهای VO_2^+ با آمینواسیدها، مقالات زیادی منتشر شده است. [۱۶، ۱۵، ۱۴]. در این تحقیق، تشکیل کمپلکسهای VO_2^+ با گلوتامیک اسید مورد مطالعه قرار گرفته است. گلوتامیک اسید دارای یک عامل آمینی و دو عامل کربوکسیل است که هر سه ممکن است به عنوان عامل کمپلکس دهنده وارد واکنش شوند.

1- inhibitor

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-10-12]

بخش تجربی:

مواد شیمیایی مورد استفاده:

اسید پرکلریک (با درصد خلوص ۶۰٪، g/cm^3 d=۱/۵۳)، پرکلرات سدیم یک آبه (با درصد خلوص ۹۹٪) و هیدروکسید سدیم (با درصد خلوص ۹۹٪) از شرکت Merck تهیه شدند. ال ـ گلوتامیک اسید (با درصد خلوص بسیار بالا) از شرکت Merck و متاوانادات سدیم یک آبه (با درصد خلوص ۹۹٪) از شرکت Riedel - Dehaenag Seelze - Hannover تهیه شدند. محلول متاوانادات سدیم با سولفات آهن (II) استاندارد به روش تیتراسیون در مجاورت معرف مناسب [۱۷]، و همچنین اسید پرکلریک و هیدروکسید سدیم به ترتیب با محلولهای استاندارد پتاسیم هیدروژن کربنات [۱۸] و اسید پرکلریک تعیین غلظت شدند. در تمام آزمایشها از آب دوبار تقطیر شده با هدایت الکتریکی $(\mu ohm)^{-1}$ ۱/۳±۰/۱ استفاده شد.

دستگاههای مورد استفاده:

pH متر مورد استفاده از شرکت Eyela مدل pHM 2000 بوده است. غلظت یون هیدروژن توسط الکترود شیشه‌ای Ingold Uo3234 و الکترود کالومل Ingold Vo 3236 اندازه‌گیری شده است. برای اندازه‌گیری اسپکتروفتومتری، از اسپکتروفتومتر UV-vis دو پرتوی مدل Shimadzu 2100 مجهز به یک کامپیوتر از نوع Shimadzu GDU-20C و یک حمام آب از نوع Shimadzu TB 85، با دقت ۰/۱°C± استفاده شده است. محلول توسط یک پمپ مکنده، Sipper 260، و در یک سیکل بسته از ظرف واکنش که الکترودهای پتانسیومتر در آن قرار دارند به سل اسپکتروفتومتر و از آنجا به ظرف واکنش انتقال می‌یابد. بنابراین جذب و pH محلول به طور همزمان در دمای ثابت قابل اندازه‌گیری می‌باشد.

نتایج تجربی:

۱) تعیین ثابتهای اسیدی گلوتامیک اسید:

ثابتهای اسیدی گلوتامیک اسید در سه دمای ۲۵ و ۳۰ و ۳۵°C در شرایط بالا از راه پتانسیومتری و با استفاده از برنا[مه] کامپیوتری Harvard Graphic به روش غیرخطی (به کار بر[ده] حداقل مربعات) تعیین گردید. نتایج در جدول ۱ خلاصه ش[ده] است.

جدول ۱: ثابتهای اسیدی گلوتامیک اسید در سه دما و در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم.

دما/°C	$pK_R(COOH)$	$pK_2(\alpha\text{-}NH_3)$
۲۵	۳/۶۷ ± ۰/۰۵	۸/۸۶ ± ۰/۰۵
۳۰	۳/۷۲ ± ۰/۰۵	۸/۸۳ ± ۰/۰۵
۳۵	۳/۷۶ ± ۰/۰۵	۸/۸۰ ± ۰/۰۵

۲) تشکیل کمپلکسهای VO_2^+ با گلوتامیک اسید:

جذب محلول حاوی VO_2^+ با غلظت $۱/۰۰۰\times۱۰^{-۴}M$ گلوتامیک اسید با غلظت $۱/۰۰۰\times۱۰^{-۲}M$ در pHهای مختل[ف] و طول موجهای مختلف اندازه‌گیری شد و به عنوان نمو[نه] شکل ۱ به دست آمد. همانطور که مشاهده می‌شود، در [محدوده] گسترهٔ ۱/۳<pH<۳ و ۶<pH<۹ جذب با pH شدیداً تغ[یر] می‌کند که نشان دهندهٔ تشکیل دو گونهٔ کمپلکس در ا[ین] محدوده‌های pH است.

همانطور که در مقدمه ذکر شد، دی‌اکسو وانادیم آزاد [در] pHهای بالا هیدرولیز و در محیط اسیدی متوسط پلیمر[یزه] می‌شود. اما این دو اثر در حضور مقدار زیاد لیگاند و pH < ۷/۵ قابل صرفنظر کردن است [۱۳].

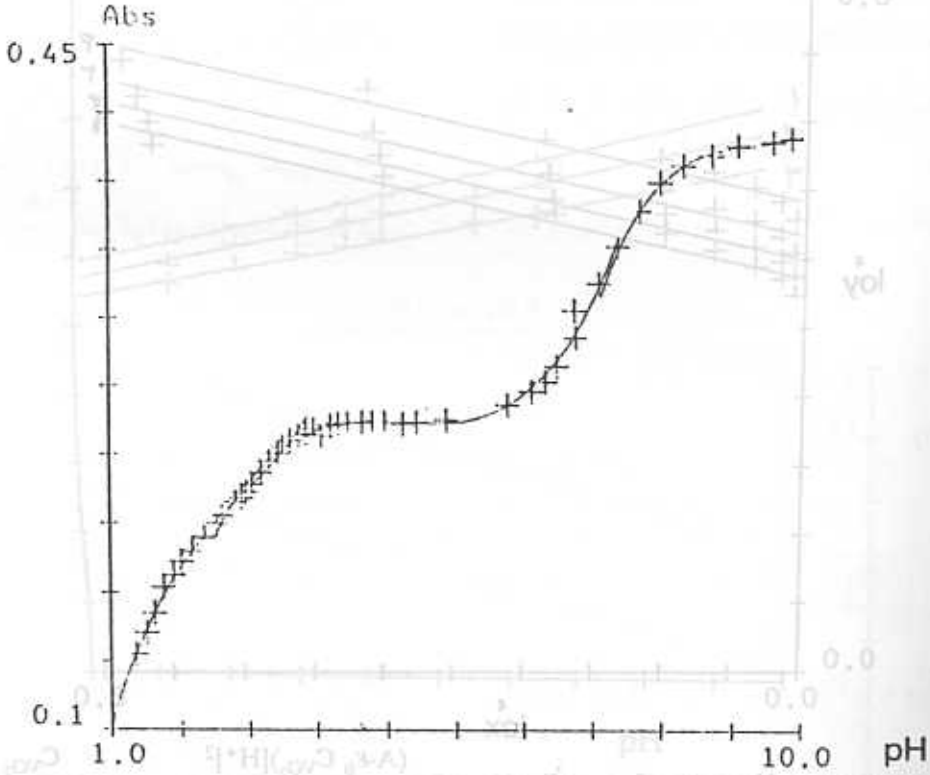
واکنش میان یون دی‌اکسو وانادیم آزاد و آمینو اسیدها و آنیونهای آنها در نخستین مرحله می‌تواند به وسیلهٔ الگو[ی] زیر بیان شود:

$$O_2^+ + H_{1-m}Y^{m-} \Leftrightarrow [VO_2H_{1-m-n}Y]^{(m+n-1)-} + nH^+ \quad (1)$$

که l تعداد عاملهای کربوکسیل در مولکول آمینو اسید می‌با[شد] در مورد گلوتامیک اسید ۲ = l می‌باشد.

باتوجه به مقادیر pK گلوتامیک اسید، در pHهای [...] یعنی pH < ۲/۵، این آمینو اسید به طور عمده به صور[ت] H_2Y می‌باشد و بنابراین با در نظر گرفتن الگوی کلی داد[شده]

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-10-12]



شکل ۱: تغییرات جذب بر حسب pH برای کمپلکسهای VO_2^+ ـ گلوتامیک اسید، در ۲۵°C و در طول موج ۲۶۵ نانومتر.

در معادلهٔ (۱)، واکنش تشکیل کمپلکس در pH < ۲/۵ ممکن است به صورت زیر داده شود:

$$VO_2^+ + H_2Y \Leftrightarrow VO_2Y^- + 2H^+ \qquad \text{(۱ تکراری)}$$

ثابت تشکیل این کمپلکس به صورت زیر است:

$$K = \frac{[VO_2Y^-][H^+]^2}{[VO_2^+][H_2Y]} \qquad (۲)$$

گلوتامیک اسید در طول موجهای مورد مطالعه دارای جذب نمی‌باشد [۲۰]، بنابراین بستگی جذب محلول با غلظت به صورت زیر نشان داده می‌شود

$$A = \varepsilon_0 [VO_2^+] + \varepsilon_1 [VO_2Y^-] \qquad (۳)$$

باتوجه به آن و براساس قانون موازنهٔ جرم به معادله‌های زیر می‌رسیم:

$$[VO_2^+] = C_{VO_2} - [VO_2Y^-] \qquad (۴)$$

$$[H_2Y] = C_{H_2Y} - [VO_2Y^-] \qquad (۵)$$

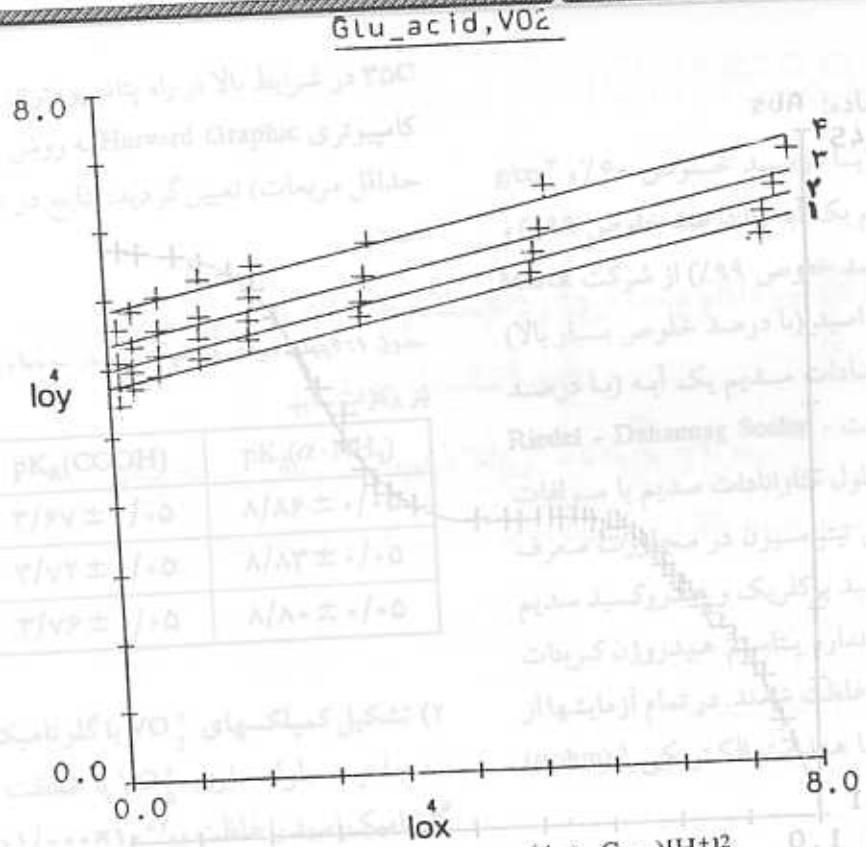
با قرار دادن معادله‌های (۴) و (۵) در معادلهٔ (۳) و نوآرایی آن، به معادلهٔ زیر می‌رسیم:

$$\frac{C_{VO_2}}{A} = \frac{1}{\varepsilon_1} + \frac{(\varepsilon_1-\varepsilon_0)(A-\varepsilon_0 C_{VO_2})[H^+]^2}{\varepsilon_1 K^H_{VO_2Y}(\varepsilon_1 C_{H_2Y}-\varepsilon_0 C_{H_2Y}-A+\varepsilon_0 C_{VO_2})A} \qquad (۶)$$

در این معادله C_{VO_2} و C_{H_2Y} به ترتیب غلظت‌های مولی اولیهٔ VO_2^+ ولیگاند، ε_0 و ε_1 به ترتیب ضرائب جذب مولی یون فلزی و کمپلکس و A جذب محلول می‌باشد.

باتوجه به معادلهٔ اخیر، چنانچه $\frac{C_{VO_2}}{A}$ بر حسب $\frac{(A-\varepsilon_0 C_{VO_2})[H^+]^2}{A}$ رسم شود، بایستی خط راستی به دست آید تا تشکیل کمپلکس مربوطه را تائید کند (شکل ۲). با استفاده از عرض از مبدا این خط، ε_1 و با استفاده از شیب آن، $K^H_{VO_2Y^-}$ به دست می‌آید (جداول ۲ و ۳).

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-10-12]



شکل ۲: نمایش تغییرات $y = \frac{C_{VO_2}}{A}$ بر حسب $x = \frac{(A-\varepsilon_0 C_{VO_2})[H^+]^2}{A}$ در دمای ۲۵°C و در گستردهٔ $۱/۳<pH<۲/۵$ و در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم و در طول موجهای (۱) ۲۵۵، (۲) ۲۶۰، (۳) ۲۶۵، (۴) ۲۷۰ نانومتر.

جدول ۲: ضرائب جذب مولی کمپلکس VO_2Y^- در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم در سه دما در و طول موجهای مختلف.

دما/°C λ/nm	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰
۲۵	۲۱۸۱	۲۰۸۴	۱۹۷۳	۱۸۳۲
۳۰	۱۹۲۹	۱۸۴۷	۱۷۳۸	۱۶۱۱
۳۵	۱۶۳۶	۱۵۵۶	۱۴۸۳	۱۳۹۶

جدول ۳: میانگین مقادیر $\log K^{H}_{VO_2Y^-}$ در دمای‌های مختلف.

دما/°C	۲۵	۳۰	۳۵
$\log K^{H}_{VO_2Y^-}$	$-۰/۶۴ \pm (۰/۰۴)$	$-۰/۷۴ \pm (۰/۰۷)$	$-۰/۷۸ \pm (۰/۱۲)$

ε_0، ضریب جذب مولی VO_2^+ در شرایط مورد مطالعه و در طول موجهای مختلف تعیین گردید. (جدول ۴ و شکل ۳)

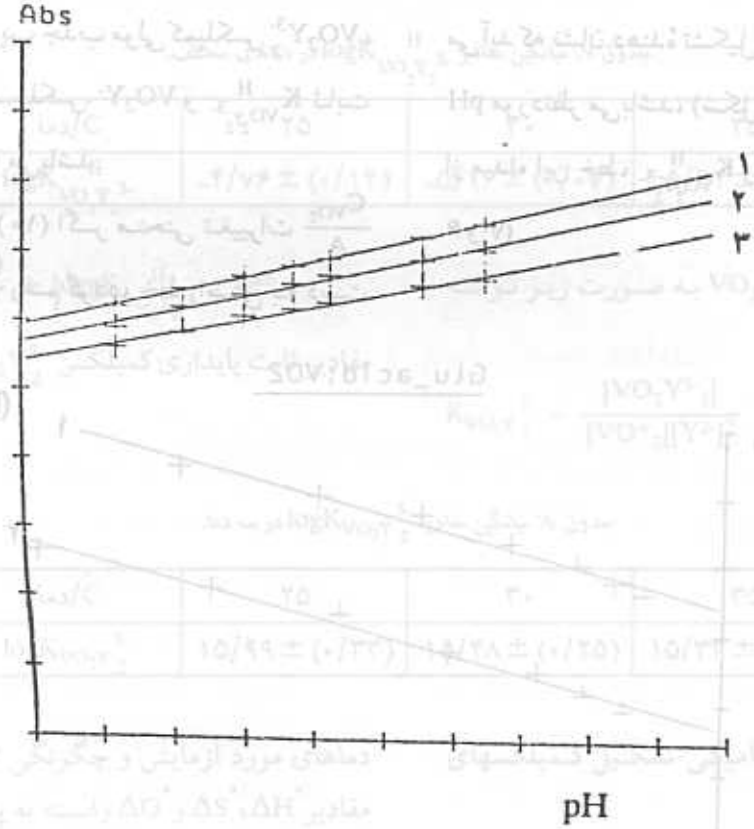
ثابت پایداری کمپلکس VO_2Y^- به صورت زیر تعریف می‌شود:

$$K_{VO_2Y^-} = \frac{[VO_2Y^-]}{[VO^+_2][Y^{-2}]} \quad (۷)$$

$$\log K_{VO_2Y^-} = \log K^{H}_{VO_2Y^-} + p^{K}_{R} + p^{K}_{2} \quad (۸)$$

مقادیر ثابت پایداری کمپلکس VO_2Y^- حاصل از پژوهش در سه دما در جدول ۵ آمده است.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-10-12]



شکل ۳: نمایش تغییرات جذب دی‌اکسو وانادیم (V) بر حسب pH در طول موجهای مختلف: (۱) ۲۵۵، (۲) ۲۶۰، (۳) ۲۶۵ نانومتر در دمای ۲۵°C و در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم.

جدول ۴: میانگین ضرائب VO_2^+، ε_0، در دماها و طول موجهای مختلف و در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم.

دما/°C λ/nm	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰
۲۵	۵۵۴	۵۲۳	۴۸۲	۴۲۹
۳۰	۶۱۹	۵۹۵	۵۵۱	۴۸۷
۳۵	۷۱۸	۷۰۴	۶۳۸	۵۶۲

جدول ۵: میانگین مقادیر $\log K_{VO_2Y^-}$ در چند دما.

دما/°C	۲۵	۳۰	۳۵
$\log K_{VO_2Y^-}$	۱۱/۸۹ ± (۰/۱۴)	۱۱/۸۱ ± (۰/۱۷)	۱۱/۷۸ ± (۰/۲۲)

از سوی دیگر، در گسترهٔ ۶<pH<۹ نیز باتوجه به شکل ۱، پیش‌بینی می‌شود که واکنش زیر در حال انجام باشد:

$$VO_2Y^- + HY^- \rightleftharpoons VO_2Y_2^{3-} + H^+ \qquad (۹)$$

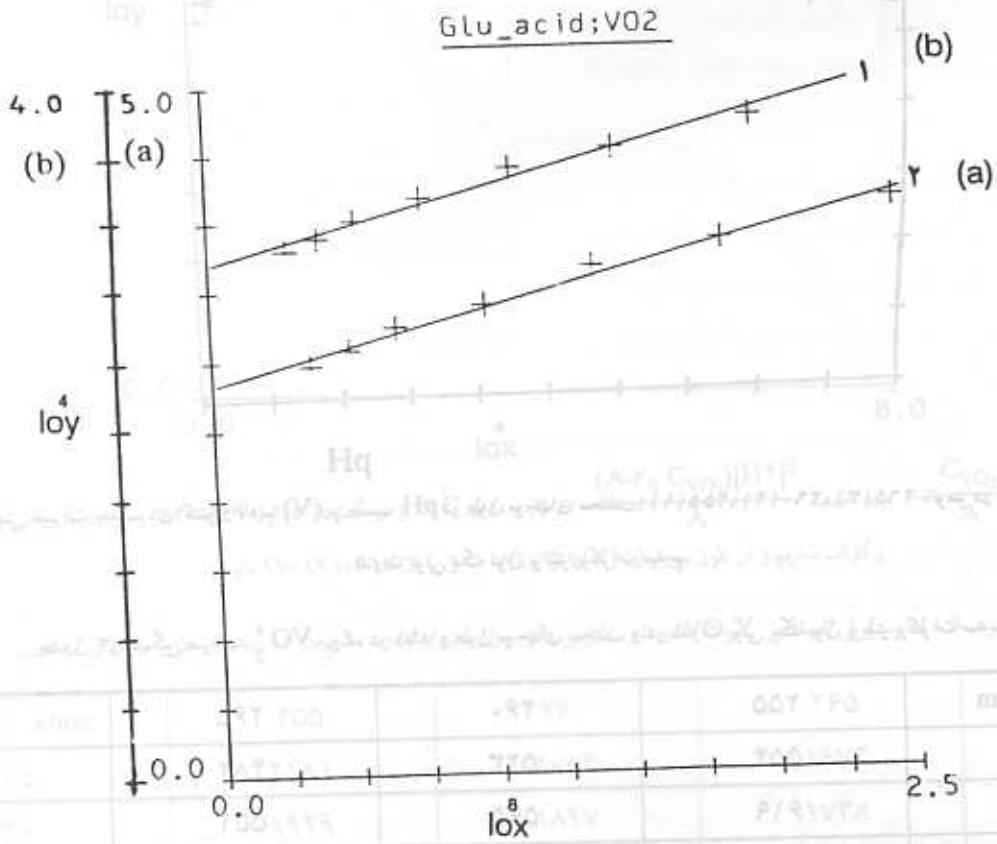
با همان استدلالهای قبلی معادلهٔ زیر برای تشکیل این کمپلکس به دست خواهد آمد:

$$\frac{C_{VO_2}}{A} = \frac{1}{\varepsilon_2} + \frac{(\varepsilon_2-\varepsilon_1)(A-\varepsilon_1 C_{VO_2})[H^+]}{K^H_{VO_2Y^{3-}}\varepsilon_2(\varepsilon_2 C_{H_2Y}-\varepsilon_1 C_{H_2Y}-\varepsilon_2 C_{VO_2}-2\varepsilon_1 C_{VO_2}+3A)A}$$

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-10-12]

در معادلهٔ اخیر، ε_2 ضریب جذب مولی کمپلکس $VO_2Y_2^{3-}$، ε_1 ضریب جذب مولی کمپلکس VO_2Y^- و $K^H_{VO_2Y_2^{3-}}$ ثابت تشکیل کمپلکس $VO_2Y_2^{3-}$ می‌باشد.

باتوجه به معادلهٔ (۱۰) اگر منحنی تغییرات $\frac{C_{VO_2}}{A}$ برحسب $\frac{(A-\varepsilon_1 C_{VO_2})[H^+]}{A}$ رسم گردد، خط راستی به دست می‌آید که نشان دهندهٔ تشکیل کمپلکس $VO_2Y_2^{3-}$ در محدوده pH موردنظر می‌باشد، (شکل ۴). با استفاده از شیب و عرض از مبداء این خط، $K^H_{VO_2Y_2^{3-}}$ و ε_2 به دست می‌آیند. (جداول ۶ و ۷)



شکل ۴: نمایش تغییرات $y=\frac{C_{VO_2}}{A}$ برحسب $x=\frac{(A-\varepsilon_1 C_{VO_2})[H^+]}{A}$ در دمای ۳۰°C و در گسترهٔ $6<pH<9$ و در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم، در طول موجهای (۱) ۲۶۰ و (۲) ۲۶۵ نانومتر.

جدول ۶: ضرایب جذب مولی کمپلکس $VO_2Y_2^{3-}$ در سه دما و در طول موجهای مختلف و در قدرت یونی یک مول بر لیتر پرکلرات سدیم.

دما/°C λ/nm	۲۵۵	۲۶۰	۲۶۵	۲۷۰
۲۵	۳۶۰۶	۳۶۷۸	۳۶۸۵	۳۵۰۴
۳۰	۳۳۳۳	۳۵۳۲	۳۶۲۳	۳۴۸۱
۳۵	۳۱۸۳	۳۴۰۴	۳۵۲۱	۳۴۲۷

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-10-12]

جدول ۷: میانگین مقادیر $\log K^{H}_{VO_2Y_2^{3-}}$ در دماهای مختلف.

دما/°C	۲۵	۳۰	۳۵
$\log K^{H}_{VO_2Y_2^{3-}}$	-۴/۷۶ ± (۰/۱۴)	-۵/۱۶ ± (۰/۰۷)	-۵/۲۴ ± (۰/۰۸)

ثابت پایداری کمپلکس $VO_2Y_2^{3-}$ به صورت زیر نوشته می‌شود:

$$\log K_{VO_2Y_2^{3-}} = \log K_{VO_2Y^-} + \log K^{H}_{VO_2Y_2^{-3}} + pk2$$

مقادیر ثابت پایداری کمپلکس $Vo_2Y_2^{3-}$ در سه دما.

$$K_{VO_2Y_2^{3-}} = \frac{[VO_2Y^{3-}_2]}{[VO^+_2][Y^{2-}]^2}$$

جدول ۸: میانگین مقادیر $\log K_{VO_2Y_2^{3-}}$ در سه دما.

دما/°C	۲۵	۳۰	۳۵
$\log K_{VO_2Y_2^{3-}}$	۱۵/۹۹ ± (۰/۳۳)	۱۵/۴۸ ± (۰/۲۵)	۱۵/۳۳ ± (۰/۳۵)

۳) تعیین برخی توابع ترمودینامیکی تشکیل کمپلکسهای VO_2Y^- و $VO_2Y_2^{3-}$:

با استفاده از ثابتهای پایداری هر یک از کمپلکسها در دماهای مورد آزمایش و چگونگی تغییر آنها با دما می‌توان مقادیر ΔH°، ΔS° و ΔG° وابسته به پایداری این کمپلکسها را تخمین زد (جدول ۹).

جدول ۹: مقادیر ΔH°، ΔS° و ΔG° در ۲۵°C.

کمپلکس مورد نظر	ΔH°(KJ/mol)	ΔS°(J/molK)	ΔG°(KJ/mol)
VO_2Y^-	-۱۹/۲۹	۱۶۲/۷۹	-۶۷/۸۰
$VO_2Y_2^{3-}$	-۱۱۵/۲۷	-۸۱/۷۶	-۹۰/۹۰

بحث و نتیجه گیری:

باتوجه به جداول ۲ و ۵، مشخص می‌شود که ضریب جذب مولی و کلاً جذب کمپلکس VO_2Y^- بزرگتر از VO_2^+ و ضریب جذب مولی $VO_2Y_2^{3-}$ بزرگتر از VO_2Y^- می‌باشد که این مسئله از نمودار جذب بر حسب pH کاملاً مشهود است.

عموماً واکنشهای تشکیل کمپلکس گرماده هستند. باتوجه به واکنشهای تشکیل کمپلکس به شرح زیر:

1) $VO_2^+ + Y^{2-} \Leftrightarrow VO_2Y^-$

2) $VO_2^+ + Y^{2-} \Leftrightarrow VO_2Y_2^{3-}$

هر دو کمپلکس چون از به هم پیوستن بارهای مخالف حاصل می‌شوند، بنابراین انتظار می‌رود که پایدارتر از مواد تشکیل دهندهٔ خود باشند. این پایداری با استفاده از یک مدل سادهٔ الکتروستاتیکی قابل توضیح است. منفی بودن ΔH° در جدول ۹ تائید کنندهٔ این نتیجه‌گیری است. برای توجیه مقادیر ΔS° باید در نظر داشته باشیم که تغییر آنتروپی وابسته به این سیستم تشکیل کمپلکس، در واقع مجموع تغییرات آنتروپی تشکیل کمپلکس و تغییرات آنتروپی حوزهٔ حلالی اطراف یونهای شرکت کننده در واکنش می‌باشد. باتوجه به واکنش (۱) و (۲) چنانچه فقط به تعداد گونه‌های واکنش دهنده و حاصل توجه کنیم پیش‌بینی می‌شود که آنتروپی در حین تشکیل هر دو

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-10-12]

کمپلکس کاهش یابد، در عین حال کاهش آنتروپی در واکنش (۲) بیشتر از واکنش (۱) باشد. از سوی دیگر چون یونها در محلول، از حوزه حلالی منظم‌تری برخوردارند، بنابراین پیش‌بینی می‌شود که با واکنش دادن آنها، آنتروپی حلال در هر دو واکنش (۱) و (۲) افزایش یابد. و احتمالاً این افزایش آنتروپی حوزهٔ حلالی در واکنش (۱) بیش از کاهش آنتروپی وابسته به کم شدن تعداد یونها در واکنش تشکیل کمپلک گردد و لذا ΔS° در مجموع مثبت شود. اما بر عکس انتظ می‌رود که در واکنش (۲)، کاهش آنتروپی مربوط به کم شد تعداد یونها در واکنش تشکیل کمپلکس، بیشتر از افزای آنتروپی حوزهٔ حلالی باشد و در نتیجه ΔS° روی هم رفته منف شود.

EFERENCES

1- Bonadiez, J. A.; Butler, W. M; Pecorano, V. L.; rano, C. J. Inorg. Chem. 1987, 26, 1218.

2- Deboer, E.; Vankooyk, Y.; Tromp, M. G. M.; Plat, H.; ver, R. Biochimica et Biophysica Acta, 1986, 869,48.

3- Hales, B. J.; Case, E. E.; Morning Star, J. E; Dzeda, M. Mauterer, L. A. Biochemistry, 1986, 25, 7251.

4- Holm, R. H.; Kovacs, J. A.; Inorg. Chem., 1987, 26,

5- S. Yamada, S. funahashi and M. tanaka, J. Inorg. Nucl. em. 1975, 37, 835.

6- F. J. C. Rossotti and H. Rossotti, Acta Chem. Scand., 6, 10, 957.

7- J. Lagrange and P. Lagrange, Bull. Soc. Chim Fr., 1972,

8- K. Kustin and D. L. Toppen, J. Am. Chem. Soc., 1973, 3564.

9- S. Yamada, Y. Ukei, M. Tanaka, Inorg. Chem., 1976, 96.

10- J. Lagrange and P. Lagrange, Inorg. Chem., 1979, 18,

11- S. Yamada, J. Nagase, S. Funahashi and M tanaka, J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, 38, 617.

12- J. I. Itoh, T. Yotsuyangi and K. Amura, Analytica Chimica Acta, 1975, 76, 471.

13- K. Zare, P. Lagrange, and, J. langrange, J. Chem. Soc, Dalton Trans., 1979, 1372.

14- S. A. Khorrami, F. Charib, K. Zare, H. Aghai, Iranian J. of Chem. and Chem. Eng., 1992, 11, 17.

15- F. Gharib, K. Zare, S. A. Khorrami, J. Chem. Eng. Data, 1995, 40, 186.

16- H. Aghai, F. Gharib, J. Abedini, J. Sci. Tarbiat Moallem University, 1994, 6, 1, 39.

17- G. Charlot, Les Methods de la Chimie Analytique, Analyze Quantitative, 4th. Ed., Masson, Paris, 1961.

18- J. Lagrange, K. Ako and p. Lagrange, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1984, 239.

19- Green Wood, N, N., Earnshow, A. In Chemistry of the Elements; Pergamon Press, 1984, 1138.

20- A. L. Lehninger, Biochemistry, Second ed., Worth Publishers, Inc., 1975.

[Downloaded from jsci.khu.ac.ir on 2024-10-12]