
التوصيف الفيزيوكيميائي لمتراكبات بيكولينات النيكل

عبد الرحيم بن عويشة¹ مرسي أمين ابو يوسف² صابر السيد منصور³
فاتن المجري¹

DOI: <https://doi.org/10.54172/mjsc.v25i1.789>

الملخص

في هذا البحث تم تخليق المتراكبات تحت الدراسة عن طريق التفاعل بين حمض البيكولينيك مع أملاح النيكل ، ثم دراسة الخواص الفيزيوكيميائية والتركيب الكيميائي لهذه المتراكبات بواسطة عدد من التقنيات المستخدمة مثل التحليل العنصري، التوصيل الكهربائي المولاري، إمتصاص الأشعة تحت الحمراء ، التحليل الحراري الوزني ثم حساب ثوابت الديناميكا الحرارية. وأثبتت النتائج أن هذه المتراكبات يتواجد فيه الفلز والليجانند بنسبة 1: 2 وأنها جميعا غير موصلة للتيار الكهربائي. كما أن هذه المتراكبات تنحل حراريا خلال مراحل أربعة تاركة أكسيد النيكل عند 550 درجة مئوية وينعكس الثبات الحراري لها من خلال إرتفاع قيم التغير في الطاقة الحرة والقيم السالبة للإنتروبي.

¹ قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة قارون، بنغازي - ليبيا.

² قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة الاسكندرية، مصر.

³ قسم الكيمياء، كلية العلوم، جامعة عمر المختار، البيضاء-ليبيا.

©. المؤلف (المؤلفون) هذا المقال المجاني يتم الوصول إليه من خلال رخصة المشاع الإبداعي (CC BY-NC 4.0)

المقدمة

يمكن تقسيم عملية إذابة المواد غير الإلكترونية عن طريق إضافة محلول إلكتروليتي إلى نوعين، الأولى هي عملية الإذابة salting-in وتعرف بعملية تكسير جزيء الماء حيث تزداد الذوبانية عند التركيز المنخفض للأيونات ويظهر أثر عملية الإذابة بسبب قابلية مجموعات السروتين للتأين (Ben Aweisha 1997).

والعملية الثانية هي الطرد الملحي salting-out وفيها يتم تكوين تركيب الماء الفراغي حيث يحدث إنخفاض في الذوبانية عند التركيزات المنخفضة للأيونات. وتعتبر عملية الطرد الملحي عملية شائعة لترسيب البروتينات وفصلها من المحاليل (Tieleman, 2001 and Hille, 2001).

ولقد أثبتت الدراسات أن متراكبات البيكولينات تتميز بدرجة ثبات كبيرة، إمتصاص عالي ووفرة حيوية كبيرة بالمقارنة بغيرها من متراكبات الفلزات. وتؤخذ متراكبات البيكولينات بغرض التخسيس ومرض السكر ولتحسين كتلة العضلات (Ryan, 2003, Chowdhury, 2002, and Althuis 2003).

ونظرا للأهمية الحيوية لبيكولينات النيكل وإستخداماتها المتعددة من الناحية الطبية، فإنه تم تحضير متراكبات النيكل مع البيكولينات وتوصيفها

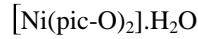
كيميائياً بعدد من التنقيتات المستخدمة في هذا المجال.

2- المواد وطرق البحث

1-2- تحضير متراكبات بيكولينات

النيكل:

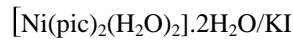
أ- تحضير متراكب بيكولينات النيكل



تم تحضير متراكب بيكولينات النيكل بإذابة 2.38 جم (10 مللي مول) من كلوريد النيكل في 25 مل من الماء المقطر متزوع الأيونات ثم إذابة 2.46 جم (20 مللي مول) من حمض البيكلونيك في 10 مل من حمض الهيدروكلوريك 1 مولارى مع قليل من هيدروكسيد البوتاسيوم 3 مولارى، يتم تسخين المخلوط السابق تحت مكثف حتى تتكون المادة الصلبة. بالتبريد تنفصل البلورات الزرقاء وتفصل بالترشيح والتجفيف تحت تفريغ في وجود السليكا جل ويكون الناتج عبارة عن بيكولينات النيكل $[\text{Ni}(\text{pic}-\text{O})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$.

:

ب- تحضير متراكب



تم إضافة 50 مل من محلول يوديد البوتاسيوم (0.83 جم، 5 مللي مول) إلى بيكولينات النيكل أحادى الماء $\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ (1.6 جم، 5 مللي مول)، يتم تسخين المخلوط الأزرق الناتج حتى الغليان تحت تكثيف، فيتم إذابة

المادة الصلبة جزئياً (Salting-in) حيث لا يتغير اللون. أما الجزء غير المذاب فيكون نوعين من الرواسب الأول أزرق فاتح والثاني بنفسجي فاتح. يتم تبخير الجزء الذائب حتى يبدأ في التبلور عندها يتم التبريد حتى درجة حرارة الغرفة، يتم الترشيح لفصل البلورات الزرقاء وتخفيفها تحت تفريغ في وجود سليكا جل، يكون الناتج عبارة عن $Ni(pic)_2(H_2O)_2 \cdot 2H_2O$.

2- الأجهزة المستخدمة:

يتم إجراء التحاليل الأتية للعينات المحضرة:

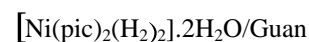
أ- تم إجراء التحليل العنصري للكربون والهيدروجين والنترجين لجميع المترابكات بشركة راس لانوف (الجمهورية) ومركز التحاليل الدقيقة بجامعة القاهرة (مصر).

ب- تم قياس التوصيلية باستخدام جهاز قياس التوصيلية الرقمي موديل CMD 4320 و باستخدام مذيبات DMSO ، acetonitrile:water بقسم الكيمياء - جامعة قاريونس (الجمهورية).

ج- إجراء التحليل الحراري الوزني TGA والتفاضلي DTA باستخدام جهاز Schimadzu بمركز التحاليل الدقيقة بجامعة القاهرة (مصر).

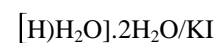
د- تم قياس امتصاص الأشعة تحت الحمراء عن طريق أقراص بروميد البوتاسيوم باستخدام جهاز Schimadzu spectrophotometer FT-IR وفي المدى من 4000 إلى 500 سم⁻¹ بكلية العلوم - جامعة القاهرة (مصر).

ج- تحضير مترابك



تم اضافة 50 مل من جوانيدين هيدروكلوريك (0.96 جم، 10 مل مول) إلى مترابك بيكولينات النيكل أحادي الماء (1.6 Ni(pic-O)₂·H₂O، 5 مل مول) ، ثم يسخن المخلوط الأزرق الناتج حتى الغليان تحت تكثيف حتى يتم ذوبان مترابك البيكولينات ليعطى محلول أزرق اللون. يتم تبخير المحلول حتى يبدأ في التبلور ثم يترك ليبرد حتى درجة حرارة الغرفة، وتفصل البلورات الزرقاء بالترشيح وتخفف كما سبق، وتكون العينة الناتجة عبارة عن $[Ni(pic)_2(H_2O)_2] \cdot 2H_2O$.

د- تحضير مترابك Ni(pic)₂(pic-



تضاف 50 مل من محلول يودييد البوتاسيوم (2.49 جم، 15 مل مول) إلى محلول بيكولينات النيكل أحادي الماء Ni(pic-O)₂·H₂O.

- 3- النتائج والمناقشة:**
- 1- التحليل العنصرى :** يعرض الجدول رقم (1) نتائج التحليل العنصرى لمتراكبات بيكولينات النيكل، ويتضح من الجدول التقارب الشديد بين القيم المحسوبة نظريا والقيم العملية الناتجة من التحليل. كما يتضح أن نسبة النيكل إلى البيكولينات هي 2:1.
- 2- 3 قياسات التوصيلية:** يتم قياس التوصيلية للمحاليل غير المائية للتمكن من إيجاد الصيغة المناسبة للمتراكبات، ويوضح الجدول رقم (1) قياسات التوصيلية لمحلول المتراكب بتركيز 0.001 مولارى فى مذيبات DMSO و acetonitrile:water . وتم حساب التوصيلية باستخدام المعادلة التالية :
- $$A_m = K/C$$
- حيث K التوصيلية النوعية، و C هو تركيز المتراكب.

جدول (1): التحليل العنصرى و قياسات التوصيلية لمتراكبات بيكولينات النيكل:

Complex	M. Wt	C% Calc (Found)	H% Calc (Found)	N% Calc (Found)	Conductance $\Omega^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$
[Ni(pic-O) ₂] ₂ H ₂ O	320.93	44.91 (45.56)	3.14 (3.64)	8.73 (8.94)	3.09
[Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂] ₂ .2H ₂ O	374.97	38.44 (39.21)	4.3 (4.61)	7.47 (7.69)	1.19
[Ni(pic) ₂ (pic-H)H ₂ O] ₂ H ₂ O	480.07	45.03 (44.60)	3.99 (3.19)	8.75 (9.17)	4.16

على النيكل مما يجعل المحصلة الكلية بالشحنة
تساوى صفرا. ويتضح من قياسات التوصيلية كما
بالجدول أن هذه المتراكبات تتميز بعدم توصيلها
الإلكتروني، ولهذا فإنه يمكن القول بأن الشحنة
السالبة على البيكولينات تعادل الشحنة الموجبة
على [Ni(pic)₂].H₂O بأملاح بسيطة تعمل على

3-3 نتائج الأشعة تحت الحمراء:

عملية إذابة متراكب بيكولينات النيكل
بأملاح بسيطة تعمل على

تكوين الصيغ $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{pic}-\text{H})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ويوضح جدول رقم (2) نتائج تحليل الأشعة تحت الحمراء لكل من حمض البيكولونيك، ملح الصوديوم لحمض البيكولونيك، والمتراكبات $[\text{Ni}(\text{pic})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ و $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ و $[\text{H}]\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ من نتائج تحليل الأشعة تحت الحمراء (شكل 1) يتضح وجود امتصاص عريض عند 3435 سم^{-1} يرجع إلى كون رابطة هيدروجينية والتي تؤكد وجود حمض البيكولونيك، أما وجود إنقسام لهذا الإمتصاص إلى إمتصاصين يظهر أحدهما عند 3505 سم^{-1} والآخر يظهر عند 3433 سم^{-1} مما يدل على أن هذه الرابطة الهيدروجينية تظهر نتيجة حمض البيكولونيك وجزئ الماء الموجود مع ليجاند البيكولينات (Li., 2000). (et al

لي حالة متراكب $\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{pic}-\text{H})\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ فيملك امتصاصا قويا عند 3370 سم^{-1} وامتصاصا عريضا عند بسبب الترابط الهيدروجيني في جزئ الماء. وهذا يدل على أن جزيئات الماء تتواجد داخل وخارج مجال التناسق. أما الإمتصاصات التي تظهر عند 2560 ، 2150 و 2050 سم^{-1} في طيف الحمض تختفى تماما لي حالة المتراكبات بالإضافة إلى الملح دليل على أن ذرة التنروجين لا تملك ترابطا

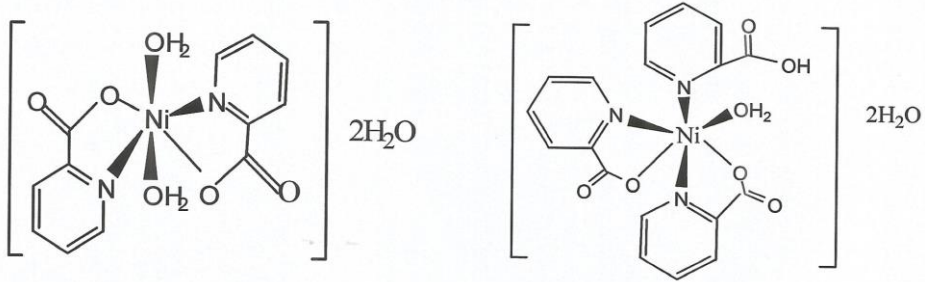
هيدروجينيا ولكنها تساهم في الترابط التناسقي مع النيكل (Huang et al., 2004, Goher et , 1997). (al., 1996 and Mautner

كما يلاحظ من الطيف أن الإمتصاص القوى الذي يظهر عند 1719 سم^{-1} والذي يعود إلى مجموعة الكربوكسيل في الحامض فإنها تظهر عند قيم أقل في حالة الملح الصوديومي (1625 سم^{-1}). هذه النتائج تشير إلى أن المتراكب يحتوي على حمض البيكولونيك المتعادل بالإضافة إلى أنيون البيكولينات، كما أن الإمتصاص الضعيف الذي يظهر عند 1662 سم^{-1} والذي لا يظهر في طيف الحامض فيدل على وجود الترابط الهيدروجيني بين جزئ الماء وأنيون البيكولينات (Li et al., 2000 and ., 1996). (Goher et al

أما طيف إمتصاص المتراكب $2\text{H}_2\text{O}$. $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ فيتوافق إلى حد كبير مع طيف إمتصاص الملح الصوديومي ويظهر زيادة في الإمتصاص الذي يظهر عند 1626 سم^{-1} وإنخفاض في قيمة الإمتصاص عند 1378 سم^{-1} والذي يدل على ثنائية الليجاند كما يظهر في متراكبات البيكولينات (Nakamoto, 1978; .Mautner, 1997;

في منطقتي الأشعة تحت الحمراء البعيدة نلاحظ وجود إمتصاص متوسط القوة عند 436

و 439 سم¹⁻ يعود إلى [v Ni-N(pic)] و 291 [Ni(pic)₂(pic-H)H₂O]2H₂O و
و 298 سم¹⁻ نتيجة للمتراكبات: [Ni(pic)₂(H₂O)₂].2H₂O على الترتيب 1978
.andKleinsteinc (1971) (Nakamoto,

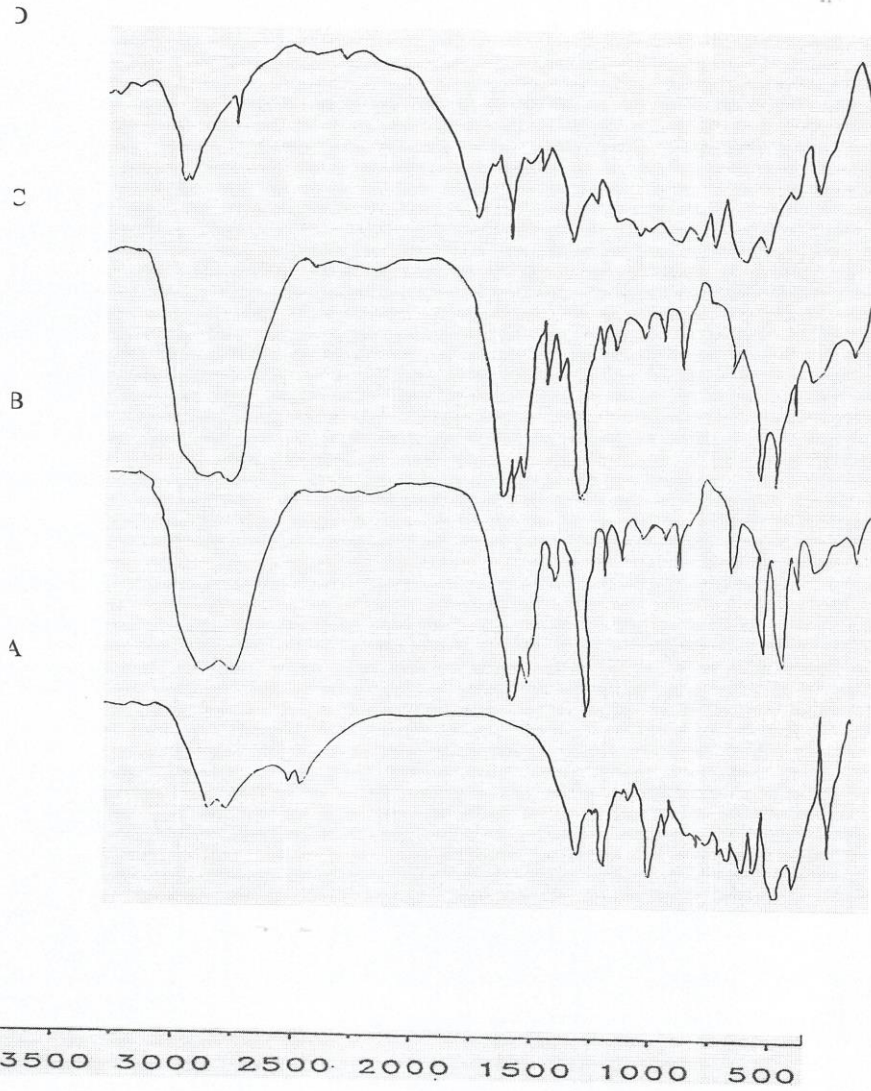


مخطط (1)

جدول رقم (2): نتائج تحليل الأشعة تحت الحمراء

المجموعة	[Ni(pic) ₂ (pic-H)H ₂ O]2H ₂ O	[Ni(pic) ₂ (H ₂ O) ₂].2H ₂ O	[Ni(pic) ₂].H ₂ O
v (H ₂ O)	3505, 3433 sbr	3370, 3164 sbr	3489, 3415 br
v (OH)			
v (COO-H)	-	-	-
v (COO)	1725 vs 1662 w	1626 vs	1718 s
v (C=C)	1533 w 1443 m	1565 s 1446 ms	1623 w 1444 m
v (C=N)	1571 ms 1475 ms	1593 s 1479 ms	1477 ms 1596 vs
v (C-N)	1381 s	1378 vs	1382 vs
δ (C-N)	1053 s	1049 s	1052 m
δ (OH)	927 s	-	926 s
δ (C-H)	764 s	767 vs	765 s
Ni-O	291 s	298 s	444 m
Ni-O	436 w	439 s	-

br = broad, S = strong, sbr= strong broad, vs = very strong, w = weak,
m = medium



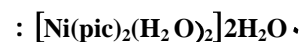
شكل رقم (1): امتصاص الأشعة تحت الحمراء لمتراكبات :

- (A) $[\text{Ni}(\text{pic})_2]\text{H}_2\text{O}$ (B) $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ in guan
(C) $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})]2\text{H}_2\text{O}$ in KI (D) $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{pic-H})\text{H}_2\text{O}]2\text{H}_2\text{O}$ in KI

4-3 نتائج التحليل الحرارى:

لأنه من الصعب التمييز بين الماء المترابط تناسقيا مع الفلز وماء التبلور فتم اللجوء إلى دراسة التحليل الحرارى لهذه المتراكبات، ويشمل التحليل الحرارى بنوعيه الوزنى والتفاضلى. يمكن من خلال دراسة التحليل الحرارى الوزنى معرفة متى يبدأ المركب فى الإنحلال وكيف يسير هذا التفاعل ومن ثم يمكن معرفة الثبات الحرارى للمتراكب، أما التحليل الحرارى التفاضلى فيتيح الفرصة فى معرفة تغير الأطوار داخل المتراكب. بالتالى يمكن القول بأن التحليل الحرارى الوزنى يساعد فى حساب الثوابت الترموديناميك لتفاعلات الحالة الصلبة أما التحليل الحرارى التفاضلى فيساعد فى معرفة التركيب الكيميائى للمتراكب.

أ- التحليل الحرارى الوزنى لمتراكب



يوضح الشكل رقم (2) نتائج التحليل الحرارى للمتراكب، من هذه النتائج يمكن ملاحظة أن متراكب، ينحل حراريا خلال أربعة مراحل: المرحلة الأولى عند 50-140°م ويفقد فيها المتراكب 9.81% من وزنه (النسبة المحسوبة نظريا 9.6%) والتي تعود إلى فقد جزيئين من ماء التبلور. المرحلة الثانية تظهر عند 150-250°م بنسبة فقد 8.72% (المحسوب نظريا 9.6%) والتي تعود إلى فقد جزيئين من ماء الترابط. ويفقد

المتراكب فى المرحلة الثالثة والتي تظهر عند 350-450°م حوالى 39.25% من وزنه نتيجة فقد جزيئين من البريدين (المحسوب نظريا 39.47%) تاركا المتراكب فى صورة أكسالات النيكل والتي تنحل فى المرحلة الرابعة عند 500-550°م لتفقد حوالى 23.83% من وزنها لتصبح على صورة أكسيد النيكل NiO، هذه القيم تتوافق تماما مع المحسوب نظريا من الصيغة المقترحة للمتراكب. يظهر الجدول رقم (3) الثوابت الترموديناميكية للمتراكب، وأهم ما يمكن إستخلاصه من هذه النتائج هو مدى الثبات الحرارى للمتراكب والذي يظهر من قيمة التغير فى الإنتروبي كما يظهر من كبر قيمة طاقة التنشيط فى المرحلة الثانية.

ب- التحليل الحرارى الوزنى لمتراكب

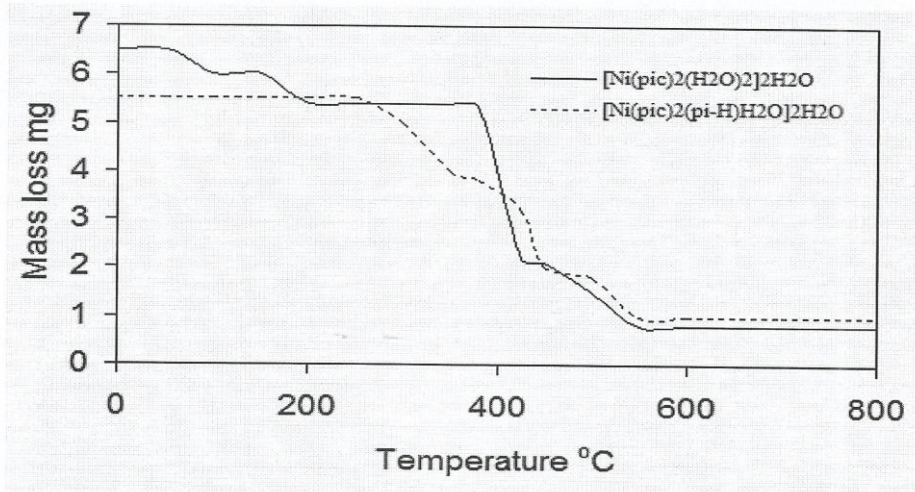


يوضح الشكل رقم (2) نتائج التحليل الحرارى الوزنى للمتراكب $\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{pi-H})\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، ومن الشكل يتبين أن هذا المتراكب ينحل حراريا خلال أربعة مراحل أيضا، المرحلة الأولى تظهر عند 200-320°م وفيها يفقد المتراكب حوالى 10.71% من وزنه (حسابيا 1.25%) نتيجة لفقد جزيئات الماء المترابط تناسقيا بالإضافة إلى ماء التركيب. المرحلة الثانية عند 325-360°م يفقد المتراكب فيها حوالى 25.71% من وزنه (حسابيا 25.6%) نتيجة فقد جزيئ البوكلونات. فى المرحلتين الثالثة

والرابعة يفقد المتراكب في كل منهما 125.7% البيكولينات تاركاً أكسيد النيكل بنسبة (حسابيا 25.41%) من وزنه عند -380 °م (حسابيا 15.56%).
450°م، 550-455 °م بسبب فقد أيون

جدول (3): نتائج الديناميكا الحرارية للإنحلال الحرارى لمتراكب $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

ΔG^* KJmol^{-1}	ΔH^* KJmol^{-1}	ΔS^* $\text{Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	ΔE^* KJmol^{-1}	مراحل الفقد
91.52	47.49	-124.37	50.44	المرحلة الأولى : 140-50°م
95.58	41.99	-151.37	44.94	
130.21	167.17	77.65	171.12	المرحلة الثانية : 250-150°م
118.96	132.12	27.65	136.08	
166.37	154.03	-19.55	159.28	المرحلة الثالثة : 350°م
178.24	137.64	-64.34	142.89	
209.2	40.09	-232.56	46.13	المرحلة الرابعة : 550-500°م
95.19	28.29	-92.00	34.34	



شكل رقم (2): التحليل الحرارى الوزنى لمتراكبات النيكل

الإحلال الثانية والرابعة، بينما في المرحلتين الأولى يظهر الجدول رقم (4) الثوابت الترموديناميكية والثالثة فيعود الثبات بحرارى إلى القيم السالبة للتغير للمتراكب، ويمكن ملاحظة الثبات الحرارى في الإنتروبي. للمتراكب ن إرتفاع قيم طاقة التنشيط لمراحل

جدول (4): نتائج الديناميكا الحرارية للإحلال الحرارى لمتراكب $[\text{Ni}(\text{pic})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$:

ΔG^* KJmol ⁻¹	ΔH^* KJmol ⁻¹	ΔS^* Jmol ⁻¹ K ⁻¹	ΔE^* KJmol ⁻¹	مراحل الفقد
139.79	74.07	-123.88	78.48	المرحلة الأولى : 200-320°م
154.49	72.99	-153.61	77.41	
161.89	396.28	381.46	401.39	المرحلة الثانية : 325-360°م
156.24	364.28	338.59	369.39	
186.59	145.75	-59.76	151.44	المرحلة الثالثة : 380-450°م
182.88	120.09	-91.87	125.78	
198.35	473.19	373.46	479.31	المرحلة الرابعة : 455-550°م
187.08	426.19	324.92	432.32	

جزئية، الجزء الذائب يعطى نفس المتراكب، بينما الجزء غير الذائب فيعطى متراكب مختلف تماما

التحليل العنصرى أن نسبة الليجاندا إلى الفلز تكون 2:1 ، وبقياس التوصيلية تبين أن هذه المتراكبات غير إلكتروليتيية. كما أظهرت نتائج قياس إمتصاص الأشعة تحت الحمراء وجود إمتصاص عند 1700 سم⁻¹ الذى يعود إلى حمض البيكولينك.

الخلاصة

يتضح من النتائج السابقة أن متراكب بيكولينات النيكل $[\text{Ni}(\text{pic})_2]\text{H}_2\text{O}$ يذوب كليية في مذيب الجوانيديين مكونا متراكبات تختلف في ماء التبلور من جزئى واحد إلى جزئيين في المتراكب $[\text{Ni}(\text{pic})_2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ، لكن عند إستخدام مذيب يوديد البوتاسيوم تكون الذوبانية

من نتائج التحليل الحرارى ظهر أن المترابكات الثبات الحواري من خلال إرتفاع قيم طاقة تنحل حراريا خلال أربعة مراحل تاركة أكسيد التنشيط والقيم السالبة للإنتروبي. النيكل عند درجة حرارة 550 م°، كما يظهر .

Physicochemical properties of Nickel Picolinate Complexes

Abd-Elrahim Ben-Aweisha¹ Morsy A. Abu-Youssef² Saber E. Mansour³
and Fatin M. ElMagbari¹

Abstract

In the present work, the complexes were synthesized by the interaction between the picolinic acid with Ni(II) metal ions, then salted-in. The geometrical structures and the chemical formula of the complexes were characterized by several techniques; such as, elemental analysis, molar conductivity, FT-IR spectroscopy, and thermal analysis and thermodynamical parameters. The complexes after salting-in were fairly stable under normal atmospheric condition. The salting-in of Nickel picolinate complexes in different simple salts, KI and Guanidinium hydrochloride, gives the same structure. For the two nickel complexes TGA were thermally decomposed in four successive steps, leaving NiO residue at >550°C, Thermodynamic parameters for the decomposition steps, by employing the CR and HM equations, the thermal stability of the complex reflected from the high values of the ΔE^* the negative sign of the ΔS^* .

¹Chemistry Department, Faculty of Science, Garyounis University. Libya.

²Chemistry Department, Faculty of Science, Alexandria University, Egypt.

³Chemistry Department, Faculty of Science, Omer-Elmoukhtar University. Libya.

المراجع

- Althuis MD, Jordan NE, Ludington EA, Wittes JT (2002), Glucose and insulin responses to dietary chromium supplements: a meta-analysis. *Am. J. Nutr.* 76:148-155.
- Ben-Aweisha, AA (1997), PhD thesis. University of Wales.
- Chowdhury s. Pandit K, Roychowdury p, Bhattacharya B. (2003), Role of chromium in human metabolism, with special reference to type 2 diabetes. *J API*; 5 1:70 1- 705.
- Goher, MAS, Abo-youssef, MAM and Mautner, FA (1996), *Polyhedron*, 15, 453 - 457.
- Hille, B (2001), *Ionic Channels of Excitable Membranes*; 3^ة ed., Sinauer Associates Inc.: Sunderland, MA.
- Huang, D, Wang, w, Zhang, X, Chen, c, Chen, F, Liu, Q, Liao, D, Li, L and Sun, L (2004), *European Journal of Inorganic Chemistry*, 1454-1464.
- Kleinstein, A and Webb, GA (1971), *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry*, 33,405-412.
- Li, Y-Z, Wang, M, Wang, LF and Xia CG (2000), *Acta Crystallographica*, C56, 445-446.
- Mautner, FA, Abo-youssef, MAM and Goher, MAS (1997), *Polyhedron*, 16, 235- 242.
- Nakamoto, K (1978), *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*. New York : John Wiley.
- Ryan GJ, Wanko NS, Redman AR, Cook CB. (2003), Chromium as adjunctive treatment for type 2 diabetes. *Ann Pharmacother*; 37:876-885.
- Tieleman, DP, Biggin, PC, Smith, GR and Sansom, MSP (2001), *Quarterly Reviews of Biophysics*, 34, 473.