



ESTUDIO DE TIEMPOS DE RELAJACION ESPIN RED (T_1) DE PROTONES (^1H) DE MESETILENO EN MEZCLA CON CICLOHEXANO-TMS

ENEAS VALDIVIESO. Universidad de Carabobo, Facultad de Ingeniería J. HOMER University of Aston, Chemistry Department, Birmingham, England

RESUMEN

La descripción del tiempo de relajación de una sustancia líquida, normalmente se efectúa usando la teoría BPP⁽¹⁾. Sin embargo varios autores han encontrado discrepancias con los resultados experimentales^(7,8). En este trabajo se estudiaron los tiempos de relajación de los grupos de protones CH y CH₃ de Mesetileno a fracción molar constante $X_A = 0.07$ en mezcla con ciclohexano-TMS. Se utilizaron los modelos BPP, Hill⁽⁶⁾ y la combinación de ambos, encontrándose que el modelo de Hill da una representación adecuada de la contribución intramolecular a T_1 , y el BPP a la parte intermolecular. El modelo combinado permitió calcular T_1 para el grupo CH de Mesetileno con desviaciones de 24% y 12% en Ciclohexano y TMS respectivamente, mientras que para el grupo CH₃, se evaluó T_1 , análogamente mejorando los resultados al 11 % y 4%. Así, podemos decir que el modelo combinado permite evaluar T_1 , con buena aproximación.

1. INTRODUCCION.

El tiempo de relajación T_1 , se describe usualmente de acuerdo a la teoría de BloembergenPurcell-Pound (BPP)⁽¹⁾, para lo cuál se emplea el tiempo de correlación de Debye (τ_D) y el tiempo de correlación translacional de Stokes-Einstein (τ_{SE}) para describir las contribuciones intramoleculares e intermoleculares a T_1 . Esto indica la necesidad de estudiar dichas contribuciones, para lo cuál varios investigadores han dedicado su esfuerzo^(2,3,4). La contribución intramolecular depende básicamente del valor del tiempo de correlación rotacional, el cuál se ha estudiado exhaustivamente^(5,6,7,8). En particular podemos citar nuestro análisis de tiempos T_1 , en soluciones⁽⁹⁾, basado en el modelo de Hill (6) utilizado por Mitchell-Eisner⁽⁷⁾. Si bien se encuentra que dicho modelo es útil para estudiar el movimiento intramolecular, también hace falta evaluar la contribución intermolecular, en la cuál los modelos normalmente usado tienen diversas objeciones^(7,8,10,11,12). Así, que es importante seleccionar un modelo adecuad para explicar los resultados experimentales. Podemos señalar que el comportamiento de $(T_1)^{-1}$ de acuerdo a la teoría BPP debe ser una función lineal con la concentración del soluto. Esto ha sido confirmado con algunas desviaciones^(7,13,14).

Para estudiar adecuadamente los tiempos de relajación hay que evaluar las interacciones intramoleculares las cuales por lo general son fundamentalmente del tipo dipolo-dipolo⁽¹⁵⁾. La representación general de las interacciones que determinan al tiempo de relajación T_1 , es:

$$T_1^{-1} = T_{1-DD}^{-1} + T_{1-SR}^{-1} + T_{1-CSA}^{-1} + T_{1-SC}^{-1} \quad (1)$$

donde las contribuciones provienen de mecanismos dipolo-dipolo, spin-rotación, anisotropía química y acoplamiento escalar. Por lo general la contribución dominante es la dipolo-dipolo.

Podemos evaluar el tiempo de relajación T_1 como:

$$T_1^{-1} = T_{1-intra}^{-1} + T_{1-inter}^{-1} \quad (2)$$

Para separar estas contribuciones se requiere utilizar un procedimiento de dilución del compuesto en su análogo deuterado, obteniendo T_I intra a dilución infinita. ^(16,17,18) Esto es costoso, optándose en algunos casos por diluciones en CCl_4 o CS_2 ⁽⁷⁾, donde hay muy poca interacción intermolecular dipolo-dipolo, pero depende de la viscosidad y otros parámetros físicos de movimiento molecular.

El hecho de que muchos autores estén en desacuerdo en cuanto al mejor modelo que explique los tiempos de relajación sugiere que no hay un procedimiento satisfactorio para evaluar T_I . Si bien nos hemos referido a estudios de mezclas binarias, se pretende establecer un sistema de mezclas terciarias de Mesetileno, que tiene dos tipos de protones, metilo y aromático, en Ciclohexano y TMS que tienen el mismo número de protones (12). A partir de ese sistema se evaluarán algunas de las teorías existentes utilizadas en la interpretación de interacciones dipolo-dipolo.

La ecuación (2) puede aproximarse a:

$$T_1^{-1} = A\tau_r + LN\tau_t \quad (3)$$

donde τ_r y τ_t son los tiempos de correlación rotacional y translacional. A y L se consideran constantes ⁽⁷⁾ y N es la densidad de protones. Consecuentemente cuando se caracteriza una mezcla binaria o terciaria, estos parámetros son importantes.

2. TEST APLICADO A DIVERSOS MODELOS DE RELAJACIÓN

A objeto de estudiar el comportamiento de T_I de Mesetileno en la mezcla terciaria, se utilizarán los resultados de las diluciones de Mesetileno en CCl_4 y de una fracción molar fija de Mesetileno $X_{Me} = 0.07$ en la mezcla Ciclohexano-TMS, lo que se representa en las Figuras 1a y 1b respectivamente.

2.1 MODELO I: BPP

En este modelo los tiempos de correlación τ_r y τ_t son proporcionales a la viscosidad. La ecuación (3) se puede reescribir para los extremos X e Y de la Figura 1b como:

$$Y = T_1^{-1} = P\eta'' + QN''\eta'' \quad (4)$$

y

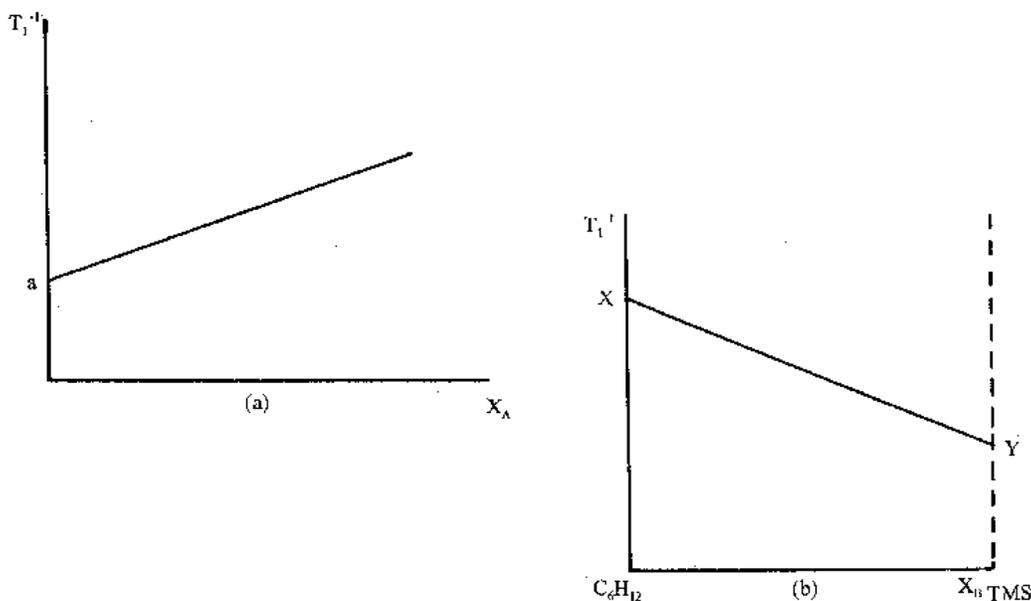


Figura 1. Tiempos de relajación de Mesileno en CCl_4 (1a) y en la mezcla Ciclohexano-TMS (1b). Donde (a) es un valor extrapolado de T_1^{-1} a dilución infinita y X e Y representan valores extremos en protones aromáticos o metilo en la mezcla.

$$X = T_1^{-1} = P \eta' + QN' \eta' \quad (5)$$

donde P y Q son constantes y las ecuaciones son válidas para los protones del grupo CH o CH_3 , de Mesileno. El procedimiento a usar consiste en tomar el valor de P, usando la dilución de la Figura 1a de allí obtenemos $P = a/\eta_0$ donde $\eta_0 = \eta\text{CCl}_4$ y sustituyendo en las ecuaciones (4) y (5) se obtiene:

$$Y_{\text{inter}} = Y - a \eta''/\eta_0 = QN'' \eta'' \quad (6)$$

$$X_{\text{inter}} = X - a \eta'/\eta_0 = QN' \eta' \quad (7)$$

Tomando en cuenta las ecuaciones anteriores se puede predecir el valor observado de T_1 en el extremo Y de la mezcla terciaria usando la contribución intermolecular en X, es decir con la ecuación (7) y la parte intramolecular de Y se tiene:

$$Y = Y_{\text{intra}} + X_{\text{inter}} N'' \eta''/N' \eta' \quad (8)$$

es decir:

$$Y = a \eta''/\eta_0 + (X - a \eta'/\eta_0) N'' \eta''/N' \eta' \quad (9)$$

en forma similar para el extremo X se obtiene:

$$X = a \eta'/\eta_0 + (Y - a \eta''/\eta_0) N' \eta'/N'' \eta'' \quad (10)$$

2.2 MODELO H: HILL

Este modelo puede ser probado usando un procedimiento similar al del BPP; expresando la ecuación (3) como:

$$T_1^{-1} = A \tau_r + CN/D \quad (11)$$

De acuerdo a la teoría de Hill (6) se tiene:

$$\tau_r = K_A^2 \eta_{AB} \sigma_{AB}/kT \quad (12)$$

$$D = kT/6 (\eta_{AB} \sigma_{AB} f_A + \eta_B \sigma_B f_B) \quad (13)$$

$$\eta_m = f_A^2 \eta_A \sigma_A / \sigma_m + f_B^2 \eta_B \sigma_B / \sigma_m + 2f_A f_B \eta_{AB} \sigma_{AB} / \sigma_m \quad (14)$$

donde η_m es la viscosidad de la mezcla, η_{AB} es la viscosidad mutua, f_A y f_B son fracciones molares de las sustancias A y B; σ_A , σ_B y σ_{AB} son distancias promedio intermoleculares y K^2 se aproxima a I_A/μ donde I_A es el momento de Inercia y μ la masa reducida. Así, Y en la Figura 1b. para este modelo es:

$$Y = T_1^{-1} = a \mu_{AO} \eta_{AB} \sigma_{AB} / \mu_{AB} \eta_{AO} \sigma_{AO} + (X - A') N'' D' / N'' D'' \quad (15)$$

donde A' es la parte intramolecular de X

$$A' = a \mu_{AO} \eta_{AC} \sigma_{AC} / \mu_{AC} \eta_{AO} \sigma_{AO} \quad (16)$$

Las combinaciones AO se refieren a Mesetileno-CCl₄, la AB a Mesetileno-TMS y AC a Mesetileno-Ciclohexano.

El otro extremo de la Figura 1b se obtiene de:

$$X = a \mu_{AO} \eta_{AC} \sigma_{AC} / \mu_{AC} \eta_{AO} \sigma_{AO} + (Y - A'') N'' D' / N'' D'' \quad (17)$$

donde "A" es la parte intramolecular de Y:

$$A'' = a \mu_{AO} \eta_{AB} \sigma_{AB} / \mu_{AB} \eta_{AO} \sigma_{AO} \quad (18)$$

La evaluación de las ecuaciones (15) a (18) se hace posible mediante el uso de parámetros reportados en la parte experimental de este trabajo y los cálculos realizados con base a la teoría de Hill⁽⁶⁾ de donde se deduce que $\sigma_A = 6.153 \text{ \AA}$, $\sigma_B = 6.24 \text{ \AA}$, $\sigma_C = 5.67 \text{ \AA}$ y $\sigma_0 = 5.45 \text{ \AA}$ respectivamente para Mesetileno, TMS, Ciclohexano, y CCl₄. La relación de Difusión se obtuvo de la ecuación (13) resultando $D'/D'' = 0.659$. Otros parámetros utilizados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Parámetros básicos usados en el Test a la teoría de Hill

sistema	$\mu_{12}(g)$	$\eta_{12}\sigma_{12}(cpA)$	$\sigma_m(A)$	$D(\text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \times 10^5)$
Me-CCl ₄	68.260	4.265	5.520	-----
Me-C ₆ H ₁₂	49.500	4.171	5.700	1.696
Me-TMS	50.880	2.493	6.230	2.572

La notación 1,2 se refiere a una mezcla y σ_m se evalúa usando la referencia (6).

2.3 MODELO HI: COMBINADO HILL-BPP

Los extremos X e Y de la Figura 1b se pueden expresar como una combinación de dos modelos teóricos, usando la expresión de Hill para la contribución intramolecular a T_1 , y la correspondiente al modelo BPP en la parte intermolecular; obteniéndose que:

$$Y = a \mu_{AO} \eta_{AB} \sigma_{AB} / \mu_{AB} \eta_{AO} \sigma_{AO} + (X-A') \eta''N'' / \eta'N' \quad (19)$$

$$X = a \mu_{AO} \eta_{AC} \sigma_{AC} / \mu_{AC} \eta_{AO} \sigma_{AO} + (Y-A'') \eta'N' / \eta''N'' \quad (20)$$

Los tres modelos expuestos serán evaluados siguiendo la metodología señalada anteriormente.

3. TIEMPO DE RELAJACIÓN

El tiempo de relajación T_1 , fue medido a 30° C con un equipo RMN VARIAN HA100D d onda continua operando a 100 MHz. Se utilizó el método ARPS ⁽¹⁹⁾, con el cuál se obtuvieron tiempos de relajación con altos coeficientes de correlación. Las tablas 2 y 3 muestran los T_1 medidos para los protones CH y CH₃ de Mesetileno en la mezcla Me-CCl₄ y la de Mesetileno con Ciclohexano-TMS. En la mezcla terciaria se mantiene la fracción de Mesetileno en $X_A = 0.07$ y la relación entre las fracciones molares de TMS (X_B) y Ciclohexano (X_C) se puede expresar como $X_C = 1 - X_B - 0.07$.

Tabla 2 - Tiempo de relajación spin-red T_1 , de protones aromáticos (CH) y protones metilo (CH₃) de Mesetileno en CCl₄, usando la técnica ARPS ⁽¹⁹⁾

Fracción Molar, X_A	Coeficiente de correlación		Tiempo de Relajación, T_1 , s	
	CH	CH ₃	CH	CH ₃
0.052	0.995	0.997	26.3	6.7
0.057	0.998	0.999	23.7	6.5
0.129	0.998	0.999	22.4	6.3
0.199	0.997	0.999	21.4	6.4
0.246	0.997	0.999	19.3	6.2
0.368	0.997	0.999	16.8	6.1
0.397	0.997	0.999	17.2	5.9
0.451	0.999	0.999	16.5	6.1
0.505	0.999	0.999	15.2	5.6
0.545	0.999	0.999	15.3	5.9
0.608	0.999	0.999	15.0	6.0

Tabla 3. Tiempos de relajación T_1 para metileno en mezcla con ciclohexano-TMS, usando la técnica ARPS. La fracción molar de Metileno es constante ($X_A=0.07$), X_B corresponde a TMS

Fracciones Molares		Coeficiente de Correlación		Tiempo de Relajación	
X_B	X	CH	CH ₂	CH	CH ₂
0.091	0.839	0.987	0.988	15.0	5.4
0.106	0.824	0.993	0.999	15.6	5.9
0.180	0.750	0.982	0.940	14.7	5.5
0.205	0.725	0.986	0.998	16.3	6.6
0.207	0.723	0.996	0.997	15.6	6.7
0.329	0.601	0.985	0.987	16.7	6.2
0.448	0.482	0.998	0.991	18.4	6.6
0.493	0.437	0.991	0.999	18.0	6.5
0.621	0.309	0.997	0.999	19.7	7.2
0.798	0.132	0.996	0.998	20.7	7.8

4. VISCOSIDAD

Las medidas de viscosidad reportadas en la Tabla 4 fueron obtenidas mediante el uso de un viscosímetro de Ostwald contenido en un baño a temperatura constante. El viscosímetro fue calibrado con agua y chequeado contra la viscosidad de las sustancias usadas en la solución. Se utilizó la ecuación 21 para calcular la viscosidad ⁽²⁰⁾

$$\eta_x = \rho_x t_x \eta_{H_2O} / \rho_{H_2O} t_{H_2O} \quad (21)$$

donde x se refiere a la viscosidad desconocida.

Se encontró que el logaritmo de la viscosidad reportada en la tabla 4 graficado contra el inverso de la temperatura concuerda con la ecuación⁽²¹⁾ $\eta = s e^{b/t}$, extrapolando de esa gráfica se obtuvo el valor de la viscosidad de TMS a 30° C. La densidad de TMS se obtuvo de la relación $\rho = 0.6634 - 0.002042 T$ a varias temperaturas⁽²²⁾ y la densidad del agua se tomó del Handbook de Física y química⁽²³⁾.

La viscosidad de Mesetileno (A) con TMS (B) donde $X_A = 0.07$ y $X_B = 0.93$ se representan en la tabla 4 por η'' . La viscosidad de mesetileno (A) con Ciclohexano (C) donde $X_A = 0.07$ y $X_C = 0.93$ se representa por η' . La viscosidad de Mesetileno en TMS a 30°C se calculó tomando en cuenta las fracciones molares. Las densidades respectivas de las mezclas ρ' y ρ'' se evaluaron utilizando las fracciones de volumen. Otros parámetros importantes usados en este trabajo son: la viscosidad de CCl_4 ; $\eta_0 = \eta_{CCl_4} 0.843$ (cp) y la densidad de protones en la mezcla AC y AB que son respectivamente:

$$N' = 0.6474 \times 10^{23} \text{ protones } CM^{-3}$$

$$N'' = 0.4951 \times 10^{23} \text{ protones } cm^{-3}$$

Adicionalmente, de la figura 1a, se puede apreciar que el punto de corte para $X_A = 0$, la dilución infinita de Mesetileno en CCl_4 es $a = 3.9 \times 10^{-2} S^{-1}$ según se obtiene de un gráfico a partir de la tabla 2, para el grupo de protones CH y para el grupo CH_3 se obtiene $a = 15 \times 10^{-2} S^{-1}$.

Tabla 4. Algunos parámetros físicos de: Agua (H_2O), Mesetileno (A), TMS (B), Ciclohexano (C). La viscosidad de sus mezclas son $\eta' = \eta_{A+C}$, $\eta'' = \eta_{A+B}$

(a) Parámetros de TMS y agua, donde $X_A = 0.07$

T(°C)	$\rho_B(g\ cm^{-3})$	$\rho_{H_2O}(g\ cm^{-3})$	$\eta_{H_2O}(cp)$	$t_B(s)$	$t_{H_2O}(s)$	$\eta_B(cp)$
10	0.643	0.9997	1.307	113.1	367.6	0.258
15	0.663	0.9991	1.139	108.4	319.1	0.245
20	0.623	0.9982	1.022	103.5	285.3	0.231
25	0.612	0.9971	0.890	99.0	254.6	0.215
30	0.602	0.9951	0.797	-----	229.8	0.204

(b) Parámetros de Mesetileno y TMS. η''_{exp} es un valor medido pero η''_{cal} , es calculado, donde $X_A = 0.07$ y $X_B = 0.93$

	ρ_A	ρ_{A+B}	η_A	t_{A+B}	η''_{exp}	η''_{cal}
20	0.865	0.6468	0.693	115.2	0.267	0.277
30	0.857	0.6271	0.598	-----	-----	0.242

(c) Datos tomados de la referencia⁽²³⁾ para Mesetileno (A) y Ciclohexano (C), donde $X_A = 0.07$, $X_C = 0.93$

	ρ_C	ρ_{CM}	η_C	t_C	t_{CM}	η'
30	0.769	0.777	0.793	295.8	264.2	0.715

5. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A pesar de que las moléculas de TMS y Ciclohexano tienen el mismo número de protones, los tiempos de relajación T_1 de los protones aromáticos (CH) ó metilo (CH_3) de Mesetileno tienen valores que varían perceptiblemente como indica la tabla 3. Esta variación debe tener su origen en la viscosidad del solvente, densidad de protones, forma de la molécula u otros factores, los cuales deben analizarse en el marco de los modelos propuestos.

Las ecuaciones que vinculan los extremos X e Y de la figura 1b a través de las contribuciones intra e intermoleculares, son válidas para el grupo CH y CH_3 de Mesetileno. A tal efecto, se muestra en la Tabla 5 los valores del tiempo de relajación T_1^{-1} de Mesetileno para ambos grupos en los puntos extremos X e Y, tal como se representa en la figura 1b para los valores de fracciones molares de TMS de $X_B = 0$ y $X_B = 0.93$.

El análisis de la Tabla 5 permite señalar que:

- Los mecanismos dipolares de relajación son más intensos en el grupo metilo como era de esperar por la presencia de tres protones cercanos, suponemos que esta es básicamente intramolecular.
- El mecanismo de relajación intermolecular es siempre de menor intensidad para el grupo aromático (CH). Sin embargo en el modelo I (BPP) para el extremo Y no es significativa la diferencia con el grupo metilo, dejando entrever que este modelo necesita alguna corrección.
- Si comparamos los valores de X_{exp} e Y_{exp} con los calculados según los modelos I y II, encontramos que operan en forma opuesta, es decir, lo que uno calcula por exceso el otro lo hace por defecto. El comportamiento disímil de los modelos I y II se debe posiblemente a que el modelo I utiliza variables macroscópicas, mientras el modelo II trata de establecer variables microscópicas donde se representa la interacción de pares de moléculas.
- El modelo III se muestra más ajustado en la valoración de las contribuciones intermoleculares entendiéndose que dado que los grupos CH_3 están más expuestos a colisiones con protones de otras moléculas, estos deben presentar una interacción mayor. Este modelo permite obtener valores calculados para los extremos X e Y, muy cercanos a los medidos experimentalmente, especialmente en el grupo CH_3 , donde la diferencia es de 11% y 3.6% respectivamente.
- El modelo III se acerca bastante a la interpretación correcta de las contribuciones a T_1 , sin embargo la parte intermolecular podría estar influenciada por otros elementos diferentes a la viscosidad y densidad protónica, donde se pueden incluir parámetros geométricos del soluto y del solvente e inclusive se tome en cuenta la rotación relativa entre los pares interactuantes para poder definir una modulación que pueda caracterizar el encuentro de dos moléculas. Tal vez allí y en los errores de mediciones resida en parte la discrepancia de 12% y 24% encontrada en el cálculo de los extremos Y, X para T_1^{-1} del grupo aromático del Mesetileno.

Tabla 5. Valores extremos X e Y de la Figura 1b calculados para los tres modelos de relajación. $T_1^{-1}_{\text{intra}}$ y $T_1^{-1}_{\text{inter}}$ representan el primero y segundo término de las ecuaciones (9,10), (15,17) y (19,20). En unidades (10^{-2}S^{-1})

Modelo	BPP (I)		HILL (II)		HILL-BPP(III)	
(X,Y)10 ² s ⁻¹	CH	CH ₃	CH	CH ₃	CH	CH ₃
X _{exp}	7.1	16.1	7.1	16.1	7.1	16.1
T ₁ ⁻¹ _{intra}	3.3	12.7	1.7	6.7	1.7	6.7
T ₁ ⁻¹ _{inter}	11.2	34.3	1.9	2.9	3.7	7.6
X _{calc}	14.5	47.0	3.6	9.6	5.4	14.3
ΔX/X _{exp} %	100.0	194.0	49.0	40.5	24.0	11.0
Y _{exp}	4.0	13.7	4.0	13.7	4.0	13.7
T ₁ ⁻¹ _{intra}	1.1	4.3	3.1	11.7	3.1	11.7
T ₁ ⁻¹ _{inter}	1.0	0.9	2.7	4.8	1.4	2.5
Y _{calc}	2.1	5.2	5.8	16.5	4.5	14.2
ΔY/Y _{exp} %	47.0	61.0	44.0	20.4	12.5	3.6

6. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos en la utilización de los tres modelos que expresan los mecanismos de relajación intramolecular e intermolecular en el sistema Mesetileno-Ciclohexano-TMS mostrados en la Tabla 5 indican que no es conveniente usar el modelo BPP para representar totalmente el mecanismo de relajación dipolar en los espines de protones CH o CH₃ de Mesetileno. El modelo de Hill permite obtener mejores resultados, particularmente para el grupo CH₃, donde se espera una interacción intramolecular mayor que en la parte aromática. Esta apreciación permite la utilización del modelo combinado Hill-BPP, donde la contribución intramolecular a T₁ es evaluada por el modelo de Hill y la contribución intermolecular por el modelo BPP; obteniéndose un resultado bastante bueno para el cómputo de T₁, particularmente en la mezcla con TMS y satisfactorio en la mezcla con Ciclohexano. La combinación de los dos modelos ha mostrado ser un buen método para la evaluación de T₁.

REFERENCIAS

- 1) Bloembergen N., Purcell E.M. y Pound R.V.: Phys. Rev. 73, 679, 1948
- 2) Kubo R., Tomita K.: J. Phys. Soc. Japan 9, 888, 1954
- 3) Gutowsky H.S. y Woessner D.E.: Phys. Rev. 104, 843, 1956
- 4) Hubbard P.S.: Phys. Rev. 109, 1153, 1958
- 5) Steele W.A.: J.Chem. Phys. 38, 2404, 1953
- 6) Hill N.E.: Proc. Phys. Soc. (London). 6713, 149, 1954; 68B, 209, 1955
- 7) Mitchell R.W. y Eisner M.: J.Chem.Phys. 33, 86, 1960; 34, 651, 1961
- 8) Mc Lung R. y Kivelson D.: J. Chem. Phys. 49, 3380, 1968
- 9) Valdivieso E. y Homer J.: Ingeniería UC. 1, 3, 1992 10.
- 10) Hertz H.G.: Progress NMR spectroscopy 3,159, 1967
- 11) Inlow R.O., Justen M. y Vanwazer J.R.: J. Phys. Chem. 79, 21, 1975
- 12) Moniz W.B., Steele W.A. y Dixon J.D.: J.Chem.Phys. 38, 2418, 1963
- 13) Giulotto L., Lanzi G. Tosca L.: J. Chem. Phys. 24, 632, 1956
- 14) Powles J.G. y Neale DJ.: Proc. Phys. Soc. (London) 78, 377, 1961
- 15) Abragam A.: The Principles of Nuclear Magnetism. Clarendon Press, Oxford 1961
- 16) Zeidler M. D.: Ber. Bunsenges Phys. Chem. 69, 659, 1965
- 17) Green D.K. y Powles J.G.: Proc. Phys. Soc. (London) 85, 87, 1965
- 18) Powles J.G. y Figgins R.: Mol. Phys. 10, 155, 1966
- 19) Anderson J.E., Steele J. y Wárnick A.: Rev. Sci. Instr. 38, 1139, 1967

- 20) Schoemaker D.P. y Carland C.W.: Experiments in Physical Chemistry, McGraw Hill, London 1967
- 21) Reid R.C., Prausnitz J.M. y Sherwood T.K.: Properties of gases and liquids 3a ed. McGraw Hill London 1977
- 22) Rummens F.H., Raynes W.T. y Bernstein: J. Phys. Chem. 92, 211, 1968
- 23) Handbook of Chemistry and Physics 52 ed. Chemical Rubber Co., Cleveland 1971.