

INTERACCIONES DE LA GLICINA EN SOLUCIONES ACUOSAS DE TETRAFLUOROBORATO DE 1-BUTIL, 3-METILIMIDAZOLIO A DIFERENTES TEMPERATURAS

Francisco Páez Arias^{a,*}, Manuel Páez Meza^a y Alfonso Portacio Lamadrid^b

^aDepartamento de Química, Facultad de Ciencias Básicas, Universidad de Córdoba, (Carrera 6 No. 76-103), Montería, Colombia

^bDepartamento de Matemática y Física, Facultad de Educación y Ciencias, Universidad de Sucre, (Carrera 28 No. 5-267), Sincelejo-Colombia

Recebido em 11/06/2013; aceito em 15/11/2013; publicado na web em 10/02/2014

INTERACTIONS OF GLYCINE IN AQUEOUS SOLUTIONS OF 1-BUTYL-3-METHYLIMIDAZOLIUM TETRAFLUOROBORATE AT DIFFERENT TEMPERATURES. Densities of glycine in aqueous solutions of ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborate were determined at temperatures ranging from 283.15 to 313.15 K. The apparent molar volume, infinite dilution apparent molar volume, second derivative of the infinite dilution partial molar volume with respect to temperature, partial molar volume of transfer at infinite dilution, and the number of hydration were determined. It was found that the apparent molar volume at infinite dilution was positive, but decreased with increasing ionic liquid concentration and increased with increasing temperature. On the other hand, the partial molar volume of transfer at infinite dilution behaved in a similar manner, but was negative.

Keywords: volumetric properties; interactions in solution; glycine in aqueous ionic liquid.

INTRODUCCIÓN

En los últimos años, se ha incrementado considerablemente el estudio del efecto que tienen los co-solutos como las sales y las sustancias iónicas en general, sobre el predominio de las interacciones moleculares que pueden estar presentes en las soluciones acuosas de aminoácidos.¹⁻³ Los electrolitos orgánicos, incluyendo a los líquidos iónicos, pueden ayudar en el entendimiento acerca del efecto que tienen las interacciones electrostáticas e hidrofóbicas sobre la estabilidad de los aminoácidos. Así mismo, es de esperar, que estos compuestos tengan influencia sobre la conformación macromolecular de las biomoléculas, mediante el debilitamiento de las interacciones repulsivas o atractivas inter o intra cadena y carga-carga y afectando las interacciones hidrofóbicas de sus cadenas laterales con los grupos alquílicos.⁴ Pese a los grandes esfuerzos para comprender esta temática de estudio, el comportamiento de este tipo particular de sistemas aun no ha sido del todo bien entendido.

El tetrafluoroborato de 1-butil, 3-metilimidazolio es históricamente uno de los líquidos iónicos más importantes y comúnmente mas estudiado,⁵ desde el punto de vista estructural es considerado como una sustancia anfifílica debido a la presencia de cadenas alquílicas en su catión.⁶ Esta característica hace de el [BMIm][BF₄] un candidato muy interesante para estudiar el efecto que este tipo de sustancias pueden tener sobre las interacciones predominantes en las soluciones de biomoléculas.

Unas de las herramientas más utilizadas a través de los años para el estudio de las interacciones moleculares se he enfocado en el análisis de las propiedades termofísicas de las soluciones, dentro de las cuales, se han destacado de manera muy significativa las propiedades volumétricas de las mezclas,^{7,8} como los volúmenes molares aparentes y volúmenes molares de transferencia a dilución infinita.⁹⁻¹² Estos estudios, han demostrado ser muy útiles en el entendimiento de la naturaleza de acción de aminoácidos, péptidos y proteínas en los sistemas vivos. La opinión predominante es que la estabilidad de la estructura nativa de las proteínas y el reconocimiento molecular es dominado por las fuerzas hidrofóbicas, sin embargo, en recientes años, se ha demostrado que las interacciones

hidrofílicas pueden ser tan importantes como las hidrofóbicas.¹³

De acuerdo con esto, en este artículo, reportamos algunas propiedades volumétricas de las soluciones de glicina en mezclas acuosas de tetrafluoroborato de 1-butil, 3-metilimidazolio ([BMIm][BF₄]) a las temperaturas de (283.15, 288.5, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 and 313.15) K. Dichas propiedades, fueron utilizadas para analizar el comportamiento de las interacciones soluto- soluto y soluto-solvente en estas mezclas.

MATERIALES Y MÉTODOS

Glicina grado analítico (99%) adquirida de la casa comercial Alfa Aesar. [BMIm][BF₄] (98%) obtenido de Aldrich. Antes de su uso la glicina fue recristalizada en soluciones acuosas de etanol y secada al vacío sobre P₂O₅.¹⁴ El agua utilizada fue doblemente destilada obteniéndose una conductividad menor a 2 mS cm⁻¹.

Las soluciones fueron preparadas en la escala de molalidad utilizando el método gravimétrico, en recipientes de vidrio con tapa, tomando todas las precauciones necesarias para evitar la contaminación de las muestras y la pérdida de masa por evaporación de los líquidos utilizados. Todas las medidas de masa fueron realizadas en una balanza analítica Ohaus con una sensibilidad de ± 0.1 mg.

Las densidades de los componentes puros y sus mezclas fueron determinadas en un densímetro de tubo vibratorio Anton Para DMA 5000, que tiene una reproducibilidad de 110⁻⁵ g cm⁻³ y una exactitud en la determinación de la temperatura de (± 0.001 °C).

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los valores de los volúmenes molares aparentes fueron calculados a partir de las medidas de densidad utilizando la ecuación (1):¹⁵

$$V_{\phi} = \frac{M}{\rho} - \frac{1000(\rho - \rho_0)}{m\rho\rho_0} \quad (1)$$

donde M es la masa molar del aminoácido, m es la molalidad de la glicina, que es definida como las moles de glicina por kilogramo de solvente (solución acuosa de [BMIm] [BF₄]), ρ y ρ_0 son respectivamente la densidad de la solución (glicina + solución acuosa

*e-mail: franpa2828@gmail.com

de [BMIm][BF₄] y la densidad del solvente (solución acuosa de [BMIm][BF₄] a la molalidad deseada). La incertidumbre para los valores de V_ϕ fue menor que 0.06 cm³ mol⁻¹. Los resultados para las densidades y los volúmenes molares aparentes son reportados en la Tabla 1 y en las Figuras desde la 1 hasta la 5. Se encontró una buena correlación lineal entre los valores de V_ϕ y la molalidad de la glicina en las soluciones a todas las concentraciones de [BMIm][BF₄] a las temperaturas de trabajo. Para todos los casos, los volúmenes molares aparentes a dilución infinita V_ϕ^0 fueron obtenidos mediante regresión lineal de la ecuación (2):

$$V_\phi = V_\phi^0 + S_v m \quad (2)$$

donde S_v es la pendiente experimental, también considerada como el coeficiente volumétrico virial, el cual caracteriza las interacciones par de las especies de soluto solvatados en la solución, mientras que V_ϕ^0 refleja la presencia de interacciones soluto-solvente.¹⁶⁻¹⁸ Los valores de V_ϕ^0 y S_v son mostrados en la Tabla 2. Los valores positivos de S_v para las mezclas de glicina sugieren que el coeficiente volumétrico virial par es dominado por las interacciones de los grupos funcionales cargados con los iones de los líquidos iónicos. Los valores de V_ϕ^0 son positivos para todas las temperaturas y concentraciones del solvente mixto, y a la vez, disminuyen con el incremento de la concentración del [BMIm][BF₄] para todas las temperaturas, lo cual podría ser interpretado como una contracción del volumen a dilución infinita debido al incremento de las interacciones soluto-solvente. Así mismo, los valores de V_ϕ^0 incrementan sistemáticamente con los incrementos de temperatura, este comportamiento es mostrado en la Figura 6.

Los valores experimentales de V_ϕ^0 fueron correlacionados con temperatura usando la ecuación (3):

$$V_\phi^0 = A + BT + C^2 \quad (3)$$

donde A , B y C son constantes y T es la temperatura. Los valores de $(\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2)$ se obtuvieron derivando la ecuación anterior y sus valores son presentados en la Tabla 3. Los valores de $(\partial^2 V_\phi^0 / \partial T^2)$ son negativos para todas las concentraciones, lo cual sugiere de acuerdo con Hepler,¹⁹⁻²¹ que la glicina se comporta como un soluto disruptor de la estructura del solvente en soluciones acuosas de [BMIm][BF₄].

Los volúmenes molares de transferencia a dilución infinita ΔV_ϕ^0 de la glicina desde el agua pura hasta las soluciones de [BMIm][BF₄] fueron obtenidos utilizando la ecuación (4):

$$\Delta V_\phi^0 = V_\phi^0(\text{en solución acuosas de [BMIm][BF}_4]) - \Delta V_\phi^0(\text{en agua}) \quad (4)$$

Estos valores son representados en la Tabla 4. Se observaron valores negativos para los ΔV_ϕ^0 de la glicina a todas las temperaturas. De igual manera, los valores de ΔV_ϕ^0 disminuyen con el incremento de la concentración de [BMIm][BF₄] en las mezclas. A dilución infinita, las interacciones soluto-soluto son ausentes, por consiguiente, los volúmenes de transferencia proporcionan información acerca de la interacción de un co-solvente y un soluto.^{12,22}

Por otra parte, siguiendo el modelo de las coesferas solapadas de Frank y Evans,^{8,18,23} y en virtud, a que en una solución de un aminoácido en mezclas acuosas de un líquido iónico se pueden presentar las siguientes interacciones:²⁴ I. Interacciones ion-ion entre el anión del

Tabla 1. Densidades ρ y volúmenes molares aparentes V_ϕ para la Glicina en soluciones acuosas de [BMIm][BF₄] como función de la concentración molar m de la Glicina a las temperaturas de 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 y 313.15 K

m(mol kg ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V_ϕ (cm ³ mol ⁻¹)	m(mol kg ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V_ϕ (cm ³ mol ⁻¹)	m(mol kg ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V_ϕ (cm ³ mol ⁻¹)
283.15 K								
$m_{[\text{BMIm}][\text{BF}_4]}=0.0000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[\text{BMIm}][\text{BF}_4]}=0.1000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[\text{BMIm}][\text{BF}_4]}=0.2000 \text{ mol kg}^{-1}$		
0.0000	0.99970		0.0000	1.00354		0.0000	1.00716	
0.0503	1.00135	42.01	0.0503	1.00521	41.77	0.0501	1.00883	41.63
0.0837	1.00244	42.11	0.0806	1.00621	41.79	0.0802	1.00983	41.62
0.1007	1.00300	42.15	0.1036	1.00697	41.80	0.1030	1.01058	41.67
0.3000	1.00940	42.33	0.3008	1.01335	42.03	0.3003	1.01698	41.89
0.5003	1.01566	42.49	0.5010	1.01962	42.26	0.5000	1.02329	42.06
0.6000	1.01871	42.58	0.6084	1.02291	42.37	0.6003	1.02636	42.20
0.8005	1.02470	42.77	0.8010	1.02875	42.49	0.8004	1.03242	42.36
0.9009	1.02764	42.86	0.9035	1.03172	42.64	0.9003	1.03533	42.50
1.0001	1.03050	42.95	1.0006	1.03453	42.73	1.0065	1.03842	42.60
$m_{[\text{BMIm}][\text{BF}_4]}=0.3000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[\text{BMIm}][\text{BF}_4]}=0.4000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[\text{BMIm}][\text{BF}_4]}=0.5000 \text{ mol kg}^{-1}$		
0.0000	1.01082		0.0000	1.01380		0.0000	1.01829	
0.0501	1.01250	41.40	0.0503	1.01549	41.29	0.0503	1.01998	41.20
0.0804	1.01352	41.34	0.0804	1.01650	41.26	0.0801	1.02098	41.18
0.1005	1.01418	41.44	0.1000	1.01715	41.31	0.1002	1.02165	41.20
0.3003	1.02072	41.61	0.3002	1.02373	41.45	0.3010	1.02826	41.36
0.5003	1.02706	41.83	0.5003	1.03010	41.68	0.5003	1.03463	41.55
0.6001	1.03014	41.96	0.6001	1.03321	41.78	0.6001	1.03774	41.67
0.8001	1.03621	42.16	0.8001	1.03932	41.96	0.7999	1.04387	41.83
0.9009	1.03924	42.21	0.9009	1.04232	42.06	0.9001	1.04686	41.93
1.0006	1.04215	42.31	1.0002	1.04521	42.19	1.0005	1.04980	42.04

Tabla 1. continuación

m(mol kg ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V_{ϕ} (cm ³ mol ⁻¹)	m(mol kg ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V_{ϕ} (cm ³ mol ⁻¹)	m(mol kg ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V_{ϕ} (cm ³ mol ⁻¹)
288.15 K								
$m_{[BMIm][BF_4]}=0.0000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[BMIm][BF_4]}=0.1000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[BMIm][BF_4]}=0.2000 \text{ mol kg}^{-1}$		
0.0000	0.99910		0.0000	1.00281		0.0000	1.00633	
0.0503	1.00073	42.61	0.0503	1.00445	42.37	0.0501	1.00797	42.23
0.0837	1.00180	42.72	0.0806	1.00543	42.41	0.0802	1.00895	42.24
0.1007	1.00234	42.75	0.1036	1.00618	42.38	0.1030	1.00969	42.26
0.3000	1.00865	42.83	0.3008	1.01248	42.49	0.3003	1.01600	42.40
0.5003	1.01481	43.00	0.5010	1.01870	42.65	0.5000	1.02224	42.50
0.6000	1.01782	43.08	0.6084	1.02197	42.73	0.6003	1.02530	42.59
0.8005	1.02373	43.25	0.8010	1.02769	42.91	0.8004	1.03130	42.73
0.9009	1.02664	43.32	0.9035	1.03066	43.01	0.9003	1.03421	42.83
1.0001	1.02946	43.41	1.0006	1.03347	43.07	1.0065	1.03729	42.90
$m_{[BMIm][BF_4]}=0.3000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[BMIm][BF_4]}=0.4000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[BMIm][BF_4]}=0.5000 \text{ mol kg}^{-1}$		
0.0000	1.00990		0.0000	1.01277		0.0000	1.01713	
0.0501	1.01156	41.80	0.0503	1.01444	41.69	0.0503	1.01881	41.61
0.0804	1.01256	41.82	0.0804	1.01543	41.76	0.0801	1.01979	41.68
0.1005	1.01321	41.93	0.1000	1.01607	41.81	0.1002	1.02045	41.70
0.3003	1.01966	42.07	0.3002	1.02256	41.92	0.3010	1.02697	41.83
0.5003	1.02593	42.25	0.5003	1.02886	42.10	0.5003	1.03326	41.99
0.6001	1.029000	42.33	0.6001	1.03194	42.18	0.6001	1.03635	42.07
0.8001	1.03502	42.50	0.8001	1.03797	42.36	0.7999	1.04242	42.20
0.9009	1.03802	42.55	0.9009	1.04097	42.42	0.9001	1.04542	42.26
1.0006	1.04092	42.63	1.0002	1.04387	42.50	1.0005	1.04837	42.33
293.15 K								
$m_{[BMIm][BF_4]}=0.0000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[BMIm][BF_4]}=0.1000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[BMIm][BF_4]}=0.2000 \text{ mol kg}^{-1}$		
0.0000	0.99821		0.0000	1.00181		0.0000	1.00523	
0.0503	0.99982	43.02	0.0503	1.00344	42.58	0.0501	1.00686	42.44
0.0837	1.00088	43.09	0.0806	1.00441	42.67	0.0802	1.00783	42.50
0.1007	1.00141	43.16	0.1036	1.00515	42.68	0.1030	1.00856	42.56
0.3000	1.00763	43.28	0.3008	1.01136	42.91	0.3003	1.01480	42.74
0.5003	1.01372	43.42	0.5010	1.01747	43.12	0.5000	1.02094	42.91
0.6000	1.01669	43.49	0.6084	1.02069	43.20	0.6003	1.02395	43.02
0.8005	1.02254	43.64	0.8010	1.02635	43.35	0.8004	1.02982	43.22
0.9009	1.02541	43.71	0.9035	1.02922	43.51	0.9003	1.03269	43.31
1.0001	1.02820	43.79	1.0006	1.03198	43.58	1.0065	1.03572	43.39
$m_{[BMIm][BF_4]}=0.3000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[BMIm][BF_4]}=0.4000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[BMIm][BF_4]}=0.5000 \text{ mol kg}^{-1}$		
0.0000	1.00873		0.0000	1.01148		0.0000	1.01574	
0.0501	1.01037	42.21	0.0503	1.01313	42.09	0.0503	1.01740	41.91
0.0804	1.01135	42.23	0.0804	1.01411	42.14	0.0801	1.01837	42.00
0.1005	1.01200	42.25	0.1000	1.01475	42.12	0.1002	1.01902	42.06
0.3003	1.01838	42.42	0.3002	1.02115	42.33	0.3010	1.02547	42.18
0.5003	1.02458	42.61	0.5003	1.02737	42.51	0.5003	1.03167	42.38
0.6001	1.02759	42.73	0.6001	1.03041	42.59	0.6001	1.03472	42.46
0.8001	1.03353	42.90	0.8001	1.03635	42.78	0.7999	1.04068	42.64
0.9009	1.03644	43.01	0.9009	1.03930	42.86	0.9001	1.04362	42.72
1.0006	1.03930	43.08	1.0002	1.04217	42.92	1.0005	1.04653	42.78

Tabla 1. continuación

m(mol kg ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V_{ϕ} (cm ³ mol ⁻¹)	m(mol kg ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V_{ϕ} (cm ³ mol ⁻¹)	m(mol kg ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V_{ϕ} (cm ³ mol ⁻¹)
298.15 K								
$m_{[\text{BMI}][\text{BF}_4]}=0.0000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[\text{BMI}][\text{BF}_4]}=0.1000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[\text{BMI}][\text{BF}_4]}=0.2000 \text{ mol kg}^{-1}$		
0.0000	0.99705		0.0000	1.00055		0.0000	1.00388	
0.0503	0.99864	43.43	0.0503	1.00216	42.99	0.0501	1.00549	42.85
0.0837	0.99969	43.46	0.0806	1.00312	43.06	0.0802	1.00645	42.89
0.1007	1.00021	43.57	0.1036	1.00385	43.08	0.1030	1.00717	42.96
0.3000	1.00637	43.63	0.3008	1.00997	43.34	0.3003	1.01333	43.15
0.5003	1.01240	43.75	0.5010	1.01601	43.53	0.5000	1.01939	43.33
0.6000	1.01534	43.82	0.6084	1.01919	43.61	0.6003	1.02238	43.40
0.8005	1.02113	43.97	0.8010	1.02478	43.75	0.8004	1.02815	43.64
0.9009	1.02397	44.04	0.9035	1.02766	43.87	0.9003	1.03099	43.72
1.0001	1.02675	44.11	1.0006	1.03037	43.95	1.0065	1.03396	43.81
$m_{[\text{BMI}][\text{BF}_4]}=0.3000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[\text{BMI}][\text{BF}_4]}=0.4000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[\text{BMI}][\text{BF}_4]}=0.5000 \text{ mol kg}^{-1}$		
0.0000	1.00732		0.0000	1.00997		0.0000	1.01412	
0.0501	1.00894	42.61	0.0503	1.01160	42.49	0.0503	1.01576	42.43
0.0804	1.00991	42.62	0.0804	1.01257	42.50	0.0801	1.01672	42.45
0.1005	1.01055	42.67	0.1000	1.01320	42.56	0.1002	1.01737	42.42
0.3003	1.01686	42.80	0.3002	1.01953	42.71	0.3010	1.02373	42.61
0.5003	1.02299	42.98	0.5003	1.02568	42.87	0.5003	1.02987	42.76
0.6001	1.02598	43.08	0.6001	1.02868	42.97	0.6001	1.03286	42.88
0.8001	1.03182	43.29	0.8001	1.03455	43.16	0.7999	1.03878	43.01
0.9009	1.03472	43.37	0.9009	1.03748	43.22	0.9001	1.04167	43.10
1.0006	1.03753	43.46	1.0002	1.04030	43.30	1.0005	1.04449	43.22
303.15 K								
$m_{[\text{BMI}][\text{BF}_4]}=0.0000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[\text{BMI}][\text{BF}_4]}=0.1000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[\text{BMI}][\text{BF}_4]}=0.2000 \text{ mol kg}^{-1}$		
0.0000	0.99565		0.0000	0.99906		0.0000	1.00232	
0.0503	0.99723	43.65	0.0503	1.00065	43.41	0.0501	1.00391	43.26
0.0837	0.99827	43.72	0.0806	1.00160	43.45	0.0802	1.00486	43.28
0.1007	0.99880	43.69	0.1036	1.00232	43.48	0.1030	1.00557	43.36
0.3000	1.00489	43.92	0.3008	1.00842	43.56	0.3003	1.01169	43.44
0.5003	1.01087	44.04	0.5010	1.01443	43.73	0.5000	1.01772	43.57
0.6000	1.01378	44.11	0.6084	1.01760	43.80	0.6003	1.02067	43.67
0.8005	1.01953	44.24	0.8010	1.02310	44.01	0.8004	1.02644	43.85
0.9009	1.02235	44.31	0.9035	1.02598	44.10	0.9003	1.02927	43.92
1.0001	1.02510	44.38	1.0006	1.02868	44.18	1.0065	1.03226	43.97
$m_{[\text{BMI}][\text{BF}_4]}=0.3000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[\text{BMI}][\text{BF}_4]}=0.4000 \text{ mol kg}^{-1}$			$m_{[\text{BMI}][\text{BF}_4]}=0.5000 \text{ mol kg}^{-1}$		
0.0000	1.00570		0.0000	1.00825		0.0000	1.01231	
0.0501	1.00730	43.03	0.0503	1.00987	42.71	0.0503	1.01394	42.56
0.0804	1.00826	42.99	0.0804	1.01083	42.78	0.0801	1.01489	42.66
0.1005	1.00889	43.07	0.1000	1.01145	42.84	0.1002	1.01553	42.69
0.3003	1.01511	43.25	0.3002	1.01773	42.98	0.3010	1.02185	42.84
0.5003	1.02115	43.43	0.5003	1.02381	43.19	0.5003	1.02792	43.05
0.6001	1.02410	43.53	0.6001	1.02678	43.29	0.6001	1.03090	43.14
0.8001	1.02991	43.67	0.8001	1.03264	43.42	0.7999	1.03674	43.31
0.9009	1.03277	43.75	0.9009	1.03550	43.52	0.9001	1.03961	43.40
1.0006	1.03556	43.83	1.0002	1.03828	43.62	1.0005	1.04242	43.50

Tabla 1. continuación

m(mol kg ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V _φ (cm ³ mol ⁻¹)	m(mol kg ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V _φ (cm ³ mol ⁻¹)	m(mol kg ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	V _φ (cm ³ mol ⁻¹)
308.15 K								
<i>m</i> _{[BMIm][BF₄]} =0.0000 mol kg ⁻¹			<i>m</i> _{[BMIm][BF₄]} =0.1000 mol kg ⁻¹			<i>m</i> _{[BMIm][BF₄]} =0.2000 mol kg ⁻¹		
0.0000	0.99403		0.0000	0.99736		0.0000	1.00055	
0.0503	0.99559	44.07	0.0503	0.99894	43.63	0.0501	1.00213	43.48
0.0837	0.99662	44.10	0.0806	0.99988	43.72	0.0802	1.00307	43.55
0.1007	0.99714	44.11	0.1036	1.00060	43.70	0.1030	1.00378	43.58
0.3000	1.00320	44.17	0.3008	1.00662	43.92	0.3003	1.00983	43.76
0.5003	1.00914	44.28	0.5010	1.01260	44.02	0.5000	1.01580	43.89
0.6000	1.01204	44.34	0.6084	1.01572	44.12	0.6003	1.01873	43.98
0.8005	1.01775	44.47	0.8010	1.02121	44.28	0.8004	1.02446	44.13
0.9009	1.02055	44.54	0.9035	1.02408	44.35	0.9003	1.02727	44.20
1.0001	1.02329	44.60	1.0006	1.02678	44.40	1.0065	1.03021	44.28
<i>m</i> _{[BMIm][BF₄]} =0.3000 mol kg ⁻¹			<i>m</i> _{[BMIm][BF₄]} =0.4000 mol kg ⁻¹			<i>m</i> _{[BMIm][BF₄]} =0.5000 mol kg ⁻¹		
0.0000	1.00392		0.0000	1.00634		0.0000	1.01031	
0.0501	1.00551	43.24	0.0503	1.00794	43.12	0.0503	1.01192	42.99
0.0804	1.00647	43.19	0.0804	1.00889	43.17	0.0801	1.01286	43.06
0.1005	1.00709	43.33	0.1000	1.00951	43.15	0.1002	1.01350	43.02
0.3003	1.01327	43.48	0.3002	1.01571	43.37	0.3010	1.01973	43.26
0.5003	1.01926	43.68	0.5003	1.02173	43.56	0.5003	1.02575	43.41
0.6001	1.02221	43.74	0.6001	1.02468	43.63	0.6001	1.02871	43.48
0.8001	1.02794	43.94	0.8001	1.03044	43.81	0.7999	1.03447	43.67
0.9009	1.03077	44.03	0.9009	1.03326	43.92	0.9001	1.03731	43.75
1.0006	1.03352	44.12	1.0002	1.03604	43.98	1.0005	1.04011	43.84
313.15 K								
<i>m</i> _{[BMIm][BF₄]} =0.0000 mol kg ⁻¹			<i>m</i> _{[BMIm][BF₄]} =0.1000 mol kg ⁻¹			<i>m</i> _{[BMIm][BF₄]} =0.2000 mol kg ⁻¹		
0.0000	0.99222		0.0000	0.99547		0.0000	0.99858	
0.0503	0.99377	44.29	0.0503	0.99703	44.05	0.0501	1.00015	43.91
0.0837	0.99479	44.37	0.0806	0.99796	44.12	0.0802	1.00108	43.95
0.1007	0.99531	44.34	0.1036	0.99867	44.11	0.1030	1.00178	43.99
0.3000	1.00133	44.40	0.3008	1.00465	44.21	0.3003	1.00778	44.08
0.5003	1.00723	44.51	0.5010	1.01058	44.31	0.5000	1.01371	44.18
0.6000	1.01012	44.55	0.6084	1.01370	44.36	0.6003	1.01664	44.23
0.8005	1.01580	44.67	0.8010	1.01918	44.48	0.8004	1.02236	44.34
0.9009	1.01859	44.74	0.9035	1.02202	44.57	0.9003	1.02516	44.40
1.0001	1.02131	44.80	1.0006	1.02469	44.63	1.0065	1.02809	44.47
<i>m</i> _{[BMIm][BF₄]} =0.3000 mol kg ⁻¹			<i>m</i> _{[BMIm][BF₄]} =0.4000 mol kg ⁻¹			<i>m</i> _{[BMIm][BF₄]} =0.5000 mol kg ⁻¹		
0.0000	1.00194		0.0000	1.00425		0.0000	1.00814	
0.0501	1.00351	43.66	0.0503	1.00583	43.54	0.0503	1.00973	43.37
0.0804	1.00445	43.69	0.0804	1.00677	43.56	0.0801	1.01066	43.43
0.1005	1.00507	43.74	0.1000	1.00738	43.58	0.1002	1.01128	43.51
0.3003	1.01117	43.90	0.3002	1.01350	43.79	0.3010	1.01745	43.64
0.5003	1.01711	44.05	0.5003	1.01948	43.90	0.5003	1.02340	43.79
0.6001	1.02001	44.13	0.6001	1.02239	43.99	0.6001	1.02630	43.91
0.8001	1.02575	44.23	0.8001	1.02808	44.17	0.7999	1.03202	44.05
0.9009	1.02857	44.30	0.9009	1.03091	44.24	0.9001	1.03484	44.11
1.0006	1.03133	44.36	1.0002	1.03366	44.30	1.0005	1.03755	44.25

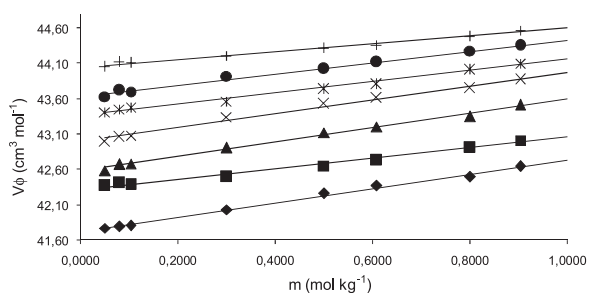


Figura 1. Volúmenes molares aparentes V_{ϕ} para la glicina en soluciones acuosas de $[BMIm][BF_4]$ $0.1000 \text{ mol kg}^{-1}$ a las temperaturas de \blacklozenge 283.15 K, \blacksquare 288.15 K, \blacktriangle 293.15 K, \times 298.15 K, $*$ 303.15 K, \bullet 308.15 K, $+$ 313.15 K

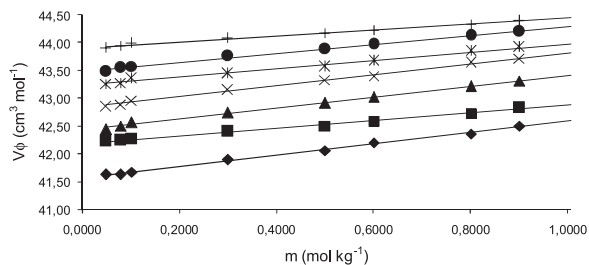


Figura 2. Volúmenes molares aparentes V_{ϕ} para la glicina en soluciones acuosas de $[BMIm][BF_4]$ $0.2000 \text{ mol kg}^{-1}$ a las temperaturas de \blacklozenge 283.15 K, \blacksquare 288.15 K, \blacktriangle 293.15 K, \times 298.15 K, $*$ 303.15 K, \bullet 308.15 K, $+$ 313.15 K

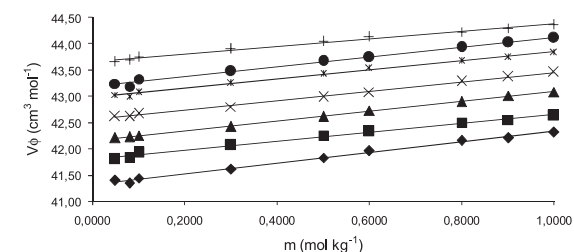


Figura 3. Volúmenes molares aparentes V_{ϕ} para la glicina en soluciones acuosas de $[BMIm][BF_4]$ $0.3000 \text{ mol kg}^{-1}$ a las temperaturas de \blacklozenge 283.15 K, \blacksquare 288.15 K, \blacktriangle 293.15 K, \times 298.15 K, $*$ 303.15 K, \bullet 308.15 K, $+$ 313.15 K

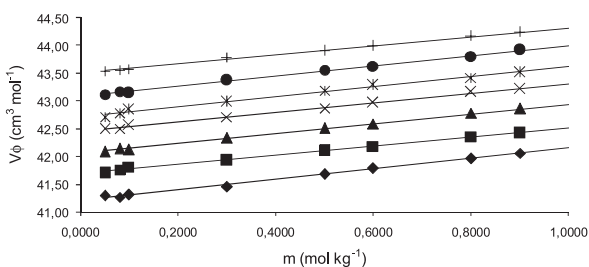


Figura 4. Volúmenes molares aparentes V_{ϕ} para la glicina en soluciones acuosas de $[BMIm][BF_4]$ $0.4000 \text{ mol kg}^{-1}$ a las temperaturas de \blacklozenge 283.15 K, \blacksquare 288.15 K, \blacktriangle 293.15 K, \times 298.15 K, $*$ 303.15 K, \bullet 308.15 K, $+$ 313.15 K

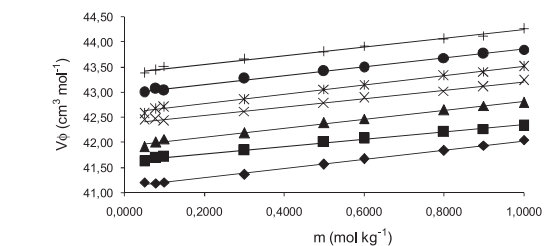


Figura 5. Volúmenes molares aparentes V_{ϕ} para la glicina en soluciones acuosas de $[BMIm][BF_4]$ $0.5000 \text{ mol kg}^{-1}$ a las temperaturas de \blacklozenge 283.15 K, \blacksquare 288.15 K, \blacktriangle 293.15 K, \times 298.15 K, $*$ 303.15 K, \bullet 308.15 K, $+$ 313.15 K

Tabla 2. Volúmenes molares aparentes a dilución infinita V_{ϕ}^{∞} para la Glicina en soluciones acuosas de $[BMIm][BF_4]$ a las temperaturas de (283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 308.15 y 313.15) K

T (K)	$m_{[BMIm][BF_4]}$ (mol kg ⁻¹)	V_{ϕ}^{∞} (cm ³ mol ⁻¹)	S_{ϕ} (m ³ mol ⁻² kg)	R ²
283.15	0.0000	42.02 ± 0.01	0.93 ± 0.02	0.9941
		41.9 ³¹		
	0.1000	41.71 ± 0.01	1.02 ± 0.02	0.9958
	0.2000	41.56 ± 0.01	1.03 ± 0.01	0.9977
	0.3000	41.31 ± 0.02	1.01 ± 0.03	0.9927
	0.4000	41.20 ± 0.01	0.96 ± 0.02	0.9954
288.15	0.5000	41.11 ± 0.01	0.91 ± 0.02	0.9963
	0.0000	42.62 ± 0.02	0.78 ± 0.03	0.9891
		42.6 ³²		
	0.1000	42.3 ± 0.02	0.75 ± 0.03	0.9881
	0.2000	42.18 ± 0.01	0.70 ± 0.02	0.9961
	0.3000	41.80 ± 0.02	0.86 ± 0.03	0.9897
293.15	0.4000	41.69 ± 0.01	0.82 ± 0.02	0.995
	0.5000	41.61 ± 0.01	0.73 ± 0.02	0.9954
	0.0000	43.04 ± 0.02	0.76 ± 0.03	0.9909
		42.8 ³¹		
	0.1000	42.58 ± 0.02	1.02 ± 0.03	0.9943
	0.2000	42.43 ± 0.01	0.97 ± 0.02	0.9968
298.15	0.3000	42.15 ± 0.01	0.93 ± 0.01	0.999
	0.4000	42.05 ± 0.01	0.89 ± 0.02	0.9979
	0.5000	41.92 ± 0.02	0.88 ± 0.03	0.9919
	0.0000	43.43 ± 0.02	0.67 ± 0.03	0.9848
		43.39 ³²		
	0.1000	42.99 ± 0.02	0.98 ± 0.04	0.9908
303.15	0.2000	42.82 ± 0.01	0.99 ± 0.02	0.9965
	0.3000	42.55 ± 0.01	0.90 ± 0.02	0.9971
	0.4000	42.45 ± 0.01	0.86 ± 0.01	0.9972
	0.5000	42.36 ± 0.01	0.83 ± 0.02	0.9953
	0.0000	43.65 ± 0.02	0.74 ± 0.03	0.9908
		43.59 ³³		
308.15	0.1000	43.36 ± 0.02	0.79 ± 0.02	0.989
	0.2000	43.23 ± 0.02	0.74 ± 0.03	0.9913
	0.3000	42.97 ± 0.02	0.87 ± 0.03	0.9938
	0.4000	42.71 ± 0.01	0.91 ± 0.03	0.9936
	0.5000	42.57 ± 0.01	0.94 ± 0.02	0.9951
	0.0000	44.04 ± 0.01	0.54 ± 0.02	0.9892
313.15		44.12 ³⁴		
	0.1000	43.63 ± 0.02	0.79 ± 0.03	0.9914
	0.2000	43.48 ± 0.01	0.80 ± 0.02	0.9947
	0.3000	43.19 ± 0.02	0.94 ± 0.03	0.9912
	0.4000	43.08 ± 0.01	0.91 ± 0.02	0.9979
	0.5000	42.96 ± 0.01	0.88 ± 0.02	0.9962
313.15	0.0000	44.28 ± 0.01	0.50 ± 0.03	0.9802
		44.15 ³³		
	0.1000	44.04 ± 0.02	0.57 ± 0.02	0.9902
	0.2000	43.91 ± 0.01	0.55 ± 0.01	0.9953
	0.3000	43.65 ± 0.02	0.72 ± 0.02	0.9905
	0.4000	43.50 ± 0.01	0.81 ± 0.02	0.9953
0.5000	43.37 ± 0.02	0.86 ± 0.03	0.991	

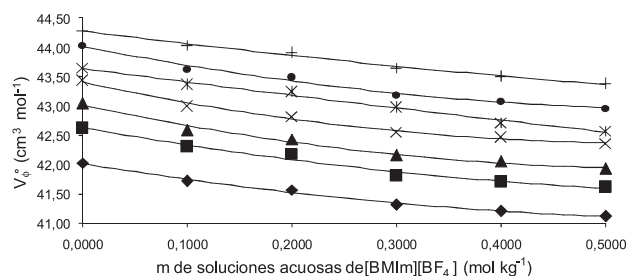


Figura 6. Volumen molar aparente V_{ϕ}^0 dilución infinita para la glicina en soluciones acuosas de [BMIm][BF₄] a las temperaturas de \blacklozenge 283.15 K, \blacksquare 288.15 K, \blacktriangle 293.15 K, \times 298.15 K, \ast 303.15 K, \bullet 308.15 K, $+$ 313.15 K

Tabla 3. Constante de Hepler ($\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T_2$) para la glicina en soluciones acuosas de [BMIm][BF₄] a diferentes temperaturas

m[BMIIm][BF ₄] (mol kg ⁻¹)	10 ³ ($\partial^2 V_{\phi}^0 / \partial T_2$)	SD*
0.0000	-22.0	0.0627
0.1000	-0.1	0.0692
0.2000	-0.1	0.0848
0.3000	-0.7	0.0584
0.4000	-0.5	0.0612
0.5000	-0.5	0.0705

*Desviación estándar de la regresión.

líquido iónico (en nuestro caso el grupo BF₄⁻) y el catión del aminoácido (el grupo NH₃⁺) y entre el catión del líquido iónico (en nuestro caso el grupo BMIm⁺) y el anión del aminoácido (el grupo COO⁻). **II.** Interacciones ion-hidrofóbica entre los grupos BMIm⁺/BF₄⁻ del líquido iónico y los grupos apolares presentes en los aminoácidos y entre los grupos NH₃⁺/COO⁻ del aminoácido y los grupos alquílicos presentes en el líquido iónico. **III.** Interacciones hidrofóbica-hidrofóbica entre los grupos alquílicos presentes en el líquido iónico y los grupos apolares del aminoácido; los valores de DV^0 pueden ser analizados en términos de interacciones soluto co-soluto: El predominio de las interacciones tipo **I** produce valores positivos de ΔV_{ϕ}^0 , mientras que el predominio de las interacciones tipo **II** y **III** da lugar a valores negativos ΔV_{ϕ}^0 ; en nuestro caso los valores negativos de ΔV_{ϕ}^0 pueden ser interpretados como un predominio de las interacciones entre el grupo metilo de la glicina con los grupos metil, butil, y los centros cargados del [BMIm][BF₄], así como de los centros cargados de la glicina con los grupos metil y butil del [BMIm][BF₄]; este predominio de estas interacciones ocasiona un aumento de las moléculas de agua liberadas desde la esfera de hidratación hasta la fase voluminosa produciéndose una disminución en la estructura global del agua, producto del solapamiento de las coesferas.²⁴ Así mismo, los valores de ΔV_{ϕ}^0 disminuyen con el incremento de la concentración de [BMIm][BF₄]

Tabla 4. Volumen de transferencia a dilución infinita ΔV_{ϕ}^0 (cm³ mol⁻¹) de agua a soluciones acuosas de [BMIm][BF₄] a diferentes temperaturas

T (K)	m[BMIIm][BF ₄] (mol kg ⁻¹)				
	0.1000	0.2000	0.3000	0.4000	0.5000
283.15	-0.31 ± 0.01	-0.46 ± 0.01	-0.71 ± 0.02	-0.82 ± 0.01	-0.91 ± 0.01
288.15	-0.32 ± 0.02	-0.44 ± 0.02	-0.82 ± 0.02	-0.93 ± 0.02	-1.01 ± 0.02
293.15	-0.46 ± 0.02	-0.61 ± 0.02	-0.89 ± 0.02	-0.99 ± 0.02	-1.12 ± 0.02
298.15	-0.44 ± 0.02	-0.61 ± 0.02	-0.88 ± 0.02	-0.98 ± 0.02	-1.07 ± 0.02
303.15	-0.29 ± 0.02	-0.42 ± 0.02	-0.68 ± 0.02	-0.94 ± 0.02	-1.08 ± 0.02
308.15	-0.41 ± 0.02	-0.56 ± 0.01	-0.85 ± 0.02	-0.96 ± 0.01	-1.08 ± 0.01
313.15	-0.24 ± 0.02	-0.37 ± 0.01	-0.63 ± 0.01	-0.78 ± 0.01	-0.91 ± 0.01

lo cual indica que aumenta el, predominio de las interacciones tipo **II**. Estos resultados nos llevan a pensar que la glicina se comporta como un soluto disruptor de la estructura tridimensional del agua en soluciones de [BMIm][BF₄], lo cual es consistente con los resultados encontrados de acuerdo al criterio de Hepler.

Por otro lado, los V_{ϕ}^0 para los aminoácidos pueden ser considerados como el resultado de la suma del volumen de Vander Waals V_{vw} , el volumen asociado con los huecos o espacios vacíos V_v y el volumen de contracción debido a la electrostricción V_s .^{3,25} Asumiendo que V_{vw} y V_v tienen la misma magnitud en agua que en soluciones acuosas para la misma clase de solutos,²⁶ los valores de ΔV_{ϕ}^0 se pueden explicar de acuerdo al cambio en el volumen de contracción debido al efecto de electrostricción, según esto, en nuestro caso, la presencia [BMIm][BF₄] aumenta el efecto de electrostricción causada por el aminoácido, a causa de los grupos metil y butil del [BMIm][BF₄], lo cual resulta en un incremento de la contracción. Este efecto se debe reflejar en los valores de número de hidratación calculados utilizando el tratamiento de Millero.^{18,27,28} Según este modelo, el volumen molar aparente a dilución infinita se puede representar mediante la ecuación (5):

$$\bar{V}_2^0 = \bar{V}_{2int}^0 + \bar{V}_{2elect}^0 \quad (5)$$

donde \bar{V}_{2int}^0 es el volumen molar parcial intrínseco del aminoácido, el cual se puede expresar como la adición del volumen de Van der Waals y el volumen debido al efecto de empaquetamiento y \bar{V}_{2elect}^0 es el volumen de electrostricción. Los valores de \bar{V}_{2int}^0 para los aminoácidos pueden ser obtenidos del volumen molar del cristal utilizando la ecuación (6):²⁹

$$\bar{V}_{2int}^0 = \left(\frac{0,7}{0,634} \right) \bar{V}_{cristal}^0 \quad (6)$$

donde $\bar{V}_{cristal}^0$ es el volumen del cristal y se obtiene dividiendo el peso molecular del cristal por su densidad. Tanto la densidad del sólido y el volumen del cristal se asumen constantes en todo el rango de temperatura de trabajo. Pese a que Millero utilizó esta ecuación para aminoácidos en agua, esta ha sido utilizada también en solventes acuosos mixtos.^{3,18,22,23,25,29,30} Conociendo el volumen de electrostricción es posible determinar el número de moléculas hidratadas alrededor del aminoácido o número de hidratación utilizando la siguiente ecuación:

$$\bar{V}_{2elect}^0 = N_w (\bar{V}_E^0 - \bar{V}_B^0) \quad (7)$$

donde \bar{V}_E^0 es el volumen molar del agua en la esfera de hidratación y \bar{V}_B^0 es el volumen molar del agua natural. Este modelo asume que por cada molécula de agua que pase desde la fase voluminosa hasta la región cercana al aminoácido el volumen decrece en $(\bar{V}_E^0 - \bar{V}_B^0)$ Usando los valores de -2.9, -3.3, -4.0 cm³ mol⁻¹ a 288.15, 298.15 y 308.15 K respectivamente reportados por Yan *et al.*,²² para la relación

$(\bar{V}_E^0 - \bar{V}_B^0)$ y obteniendo los valores a 283.15, 293.15, 303.15 y 313.15 K mediante la correlación de los datos obtenidos por Yan *et al.*²² se obtienen los valores de -2.7 , -3.1 , -3.6 y -4.6 cm³ mol⁻¹ a las temperaturas de 288.15, 298.15 y 308.15 K respectivamente. Así, los números de hidratación pueden ser obtenidos como una aproximación utilizando la ecuación (7) y sus valores son mostrados en la Tabla 5. Los valores de N_w encontrados para la glicina en soluciones acuosas de [BMIm][BF₄] son positivos, disminuyen conforme aumenta la temperatura y aumentan ligeramente con el incremento en la concentración del [BMIm][BF₄] en el solvente. Sin embargo, hay que anotar, que los valores en los números de hidratación no reflejan de manera marcada el aumento en la electrostricción obtenida previamente en el análisis de los volúmenes molares aparentes de transferencia a dilución infinita, por tal motivo, pensamos que este procedimiento no es el más apropiado para la determinación de los números de hidratación, en este tipo de sistemas complejos.

Tabla 5. Número de hidratación N_H para la glicina en soluciones acuosas de [BMIm][BF₄] a diferentes temperaturas

T (K)	m [BMIm][BF ₄] (mol·Kg ⁻¹)					
	0.0000	0.1000	0.2000	0.3000	0.4000	0.5000
283.15	3.6	3.8	3.8	3.9	4.0	4.0
288.15	3.2	3.3	3.3	3.5	3.5	3.5
293.15	2.8	3.0	3.0	3.1	3.2	3.2
298.15	2.6	2.7	2.7	2.8	2.9	2.9
303.15	2.3	2.4	2.4	2.5	2.5	2.6
308.15	2.0	2.1	2.1	2.2	2.2	2.2
313.15	1.6	1.7	1.7	1.8	1.8	1.8

CONCLUSIONES

En este estudio, se obtuvieron datos volumétricos para la glicina en soluciones acuosas de [BMIm][BF₄] a diferentes concentraciones. Los volúmenes molares aparentes límites V_f^0 fueron positivos, disminuyen con el aumento de la concentración del [BMIm][BF₄] e incrementan con el aumento de la temperatura. La segunda derivada de V_f^0 con respecto a la temperatura muestra que la glicina se comporta como un soluto disruptor de la estructura del solvente en soluciones acuosas de [BMIm][BF₄]. Los volúmenes molares aparentes de transferencia a dilución infinita sugieren una disminución de la estructura del agua alrededor de los grupos hidrofóbicos e hidrofílicos. Finalmente, los resultados de los números de hidratación N_w muestran un efecto de deshidratación a medida que se incrementan los valores de temperatura; sin embargo, este procedimiento, no mostró sensibilidad respecto a los cambios en los valores de la concentración del [BMIm][BF₄] en el solvente mixto.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a la Universidad de Córdoba por el apoyo financiero para la realización de este trabajo.

REFERENCIAS

- Sinha, B.; Dakua, V. K.; Roy, M. N.; *J. Chem. Eng. Data* **2007**, *52*, 1768.
- Rajagopal, K.; Jayabalakrishnan, S.; *Chin. J. Chem. Eng.* **2009**, *17*, 796.
- Tome, L. I. N.; Domínguez-Pérez, M.; Cláudio, A. F. M.; Freire, M. G.; Marrucho, I. M.; Cabeza, O.; Coutinho, J. A. P.; *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 13971.
- Shekaari, H.; Jebali, F.; *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 2517.
- Gao, H.; Qi, F.; Wang, H.; *J. Chem. Thermodynamics* **2009**, *41*, 888.
- Malham, I. B.; Letellier, P.; Turmine, M.; *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 14212.
- Pal, A.; Kumar, S.; *J. Mol. Liq.* **2005**, *121*, 148.
- Siddique, J.; Naqvi, S.; *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 2930.
- Lin, G.; Lin, R.; Ma, L.; *Thermochim. Acta* **2005**, *430*, 31.
- Yuan, Q.; Li, Z. F.; Wang, B. H.; *J. Chem. Thermodynamics* **2006**, *38*, 20.
- Xu, L.; Ding, C.; Lin, R.; *J. Solution Chem.* **2006**, *35*, 191.
- Pal, A.; Chauhan, N.; *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 140.
- Banipal, T. S.; Singh, K.; Banipal, P. K.; Kaur, J.; *J. Chem. Thermodyn.* **2010**, *40*, 1166.
- Armarego, W. C.; *Purification of laboratory chemicals*, 3rd ed., Heinemann, B: United States of America, **2009**.
- Wang, J.; Yan, Z.; Lu, J.; *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 281.
- Mokhtarani, B.; Sharifi, A.; Mortaheb, H. R.; Mirzaei, M.; Mafi, M.; Sadeghian, F.; *J. Chem. Thermodyn.* **2009**, *41*, 323.
- Shekaari, H.; Jebali, F.; *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *295*, 68.
- Banerjee, T.; Kishore, N.; *J. Solution Chem.* **2005**, *34*, 137.
- Hepler, L.; *Can. J. Chem.* **1969**, *47*, 4613.
- Zhenning, Q. Z.; WeiWei, L.; Jianji, W.; *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 3560.
- Banipal, T. S.; Kaur, J.; Banipal, P. K.; Singh, K.; *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1803.
- Yan, Z.; Wang, J.; Kong, W.; Lu, J.; *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *215*, 143.
- Liu, C.; *J. Solution Chem.* **2010**, *39*, 1253.
- Singh, M.; Pandey, M.; Yadav, R. K.; Verma, H.; *J. Mol. Liq.* **2007**, *135*, 188.
- Natarajan, M.; Wadi, R. K.; Gaur, H. C.; *J. Chem. Eng. Data* **1990**, *35*, 87.
- Palani, R.; Balakrishnan, S.; Arumugam, G.; *J. Phys. Sci.* **2011**, *22*, 131.
- Millero, F. J.; Surdo, L. A.; Shin, C.; *J. Phys. Chem.* **1978**, *82*, 784.
- Choudhary, S.; Kishore, N.; *J. Chem. Thermodyn.* **2011**, *43*, 1541.
- Singh, S. K.; Kundu, A.; Kishore, N.; *J. Chem. Thermodyn.* **2004**, *36*, 7.
- Wang, J.; Yan, Z.; Zhuo, K.; Lu, J.; *Biophys. Chem.* **1999**, *80*, 179.
- Tyrell, H. J. V.; Kennerley, M.; *J. Chem. Soc., A: Inorg. Phys. Theor.* **1968**, 2724.
- Yan, Z.; Wang, J.; Liu, W.; Lu, J.; *Thermochim. Acta* **1999**, *334*, 17.
- Lark, B. S.; Bala, K.; *Indian J. Chem. A.*, **1983**, *22*, 192.
- Islam, M. N.; Wadi, R. K.; *Phys. Chem. Liq.* **2003**, *41*, 533.