

ZESZYTY NAUKOWE
POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ

Marek SMOLIK

P.3346/04

**WPŁYW NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW
CHEMICZNYCH, FIZYKOCHEMICZNYCH
I KRYSTALOCHEMICZNYCH
NA WIELKOŚĆ WSPÓŁCZYNNIKÓW
WSPÓŁKRYSTALIZACJI $D_{2/1}$
ŚLADOWYCH ILOŚCI JONÓW METALI
PODCZAS KRYSTALIZACJI WYBRANYCH SOLI
Z ROZTWORÓW WODNYCH**



Gliwice 2004

POLITECHNIKA ŚLĄSKA

ZESZYTY NAUKOWE

Nr 1617



P. 3346/04

Marek SMOLIK

**WPLYW NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW CHEMICZNYCH,
FIZYKOCHEMICZNYCH I KRYSTALOCHEMICZNYCH
NA WIELKOŚĆ WSPÓLCZYNNIKÓW WSPÓLKRYSTALIZACJI D_{21}
ŚLADOWYCH ILOŚCI JONÓW METALI
PODCZAS KRYSTALIZACJI WYBRANYCH SOLI
Z ROZTWORÓW WODNYCH**

Gliwice

2004

Opiniodawcy

Prof. dr hab. Zbigniew HUBICKI
Dr hab. Zygmunt GONTARZ, Prof. Politechniki Warszawskiej

Kolegium redakcyjne

Redaktor naczelny — Prof. dr hab. inż. Andrzej BUCHACZ
Redaktor działu — Dr hab. Jerzy CIBA,
Prof. nzw. w Politechnice Śląskiej
Sekretarz redakcji — Mgr Elżbieta LEŚKO

Redakcja

Mgr Aleksandra KŁOBUSZOWSKA

Redakcja techniczna

Alicja NOWACKA

PL ISSN 0372-9494

© Copyright by
Marek SMOLIK
Gliwice 2004

POLITECHNIKA ŚLĄSKA
ZESZYTY NAUKOWE
10/2004 P
Marek SMOLIK



SPIS TREŚCI

1. WYKAZ TREŚCI	1
2. OŚWIADCZENIA	11
3. WYKAZ TREŚCI	11
4. WYKAZ TREŚCI	11
5. WYKAZ TREŚCI	11
6. WYKAZ TREŚCI	11
7. WYKAZ TREŚCI	11
8. WYKAZ TREŚCI	11
9. WYKAZ TREŚCI	11
10. WYKAZ TREŚCI	11
11. WYKAZ TREŚCI	11
12. WYKAZ TREŚCI	11
13. WYKAZ TREŚCI	11
14. WYKAZ TREŚCI	11
15. WYKAZ TREŚCI	11
16. WYKAZ TREŚCI	11
17. WYKAZ TREŚCI	11
18. WYKAZ TREŚCI	11
19. WYKAZ TREŚCI	11
20. WYKAZ TREŚCI	11
21. WYKAZ TREŚCI	11
22. WYKAZ TREŚCI	11
23. WYKAZ TREŚCI	11
24. WYKAZ TREŚCI	11
25. WYKAZ TREŚCI	11
26. WYKAZ TREŚCI	11
27. WYKAZ TREŚCI	11
28. WYKAZ TREŚCI	11
29. WYKAZ TREŚCI	11
30. WYKAZ TREŚCI	11
31. WYKAZ TREŚCI	11
32. WYKAZ TREŚCI	11
33. WYKAZ TREŚCI	11
34. WYKAZ TREŚCI	11
35. WYKAZ TREŚCI	11
36. WYKAZ TREŚCI	11
37. WYKAZ TREŚCI	11
38. WYKAZ TREŚCI	11
39. WYKAZ TREŚCI	11
40. WYKAZ TREŚCI	11
41. WYKAZ TREŚCI	11
42. WYKAZ TREŚCI	11
43. WYKAZ TREŚCI	11
44. WYKAZ TREŚCI	11
45. WYKAZ TREŚCI	11
46. WYKAZ TREŚCI	11
47. WYKAZ TREŚCI	11
48. WYKAZ TREŚCI	11
49. WYKAZ TREŚCI	11
50. WYKAZ TREŚCI	11
51. WYKAZ TREŚCI	11
52. WYKAZ TREŚCI	11
53. WYKAZ TREŚCI	11
54. WYKAZ TREŚCI	11
55. WYKAZ TREŚCI	11
56. WYKAZ TREŚCI	11
57. WYKAZ TREŚCI	11
58. WYKAZ TREŚCI	11
59. WYKAZ TREŚCI	11
60. WYKAZ TREŚCI	11
61. WYKAZ TREŚCI	11
62. WYKAZ TREŚCI	11
63. WYKAZ TREŚCI	11
64. WYKAZ TREŚCI	11
65. WYKAZ TREŚCI	11
66. WYKAZ TREŚCI	11
67. WYKAZ TREŚCI	11
68. WYKAZ TREŚCI	11
69. WYKAZ TREŚCI	11
70. WYKAZ TREŚCI	11
71. WYKAZ TREŚCI	11
72. WYKAZ TREŚCI	11
73. WYKAZ TREŚCI	11
74. WYKAZ TREŚCI	11
75. WYKAZ TREŚCI	11
76. WYKAZ TREŚCI	11
77. WYKAZ TREŚCI	11
78. WYKAZ TREŚCI	11
79. WYKAZ TREŚCI	11
80. WYKAZ TREŚCI	11
81. WYKAZ TREŚCI	11
82. WYKAZ TREŚCI	11
83. WYKAZ TREŚCI	11
84. WYKAZ TREŚCI	11
85. WYKAZ TREŚCI	11
86. WYKAZ TREŚCI	11
87. WYKAZ TREŚCI	11
88. WYKAZ TREŚCI	11
89. WYKAZ TREŚCI	11
90. WYKAZ TREŚCI	11
91. WYKAZ TREŚCI	11
92. WYKAZ TREŚCI	11
93. WYKAZ TREŚCI	11
94. WYKAZ TREŚCI	11
95. WYKAZ TREŚCI	11
96. WYKAZ TREŚCI	11
97. WYKAZ TREŚCI	11
98. WYKAZ TREŚCI	11
99. WYKAZ TREŚCI	11
100. WYKAZ TREŚCI	11

Mojej Żonie
poświęcam

SPIS TREŚCI

	Str.
1. WPROWADZENIE	7
2. CEL PRACY	11
<i>Wykaz stosowanych skrótów i oznaczeń</i>	13
3. CZĘŚĆ LITERATUROWA	15
3.1. Krystalizacja jako metoda oczyszczania	15
3.2. Termodynamiczny opis współkrystalizacji domieszek w procesie krystalizacji z roztworów	20
3.3. Sposoby wyznaczania równowagowych współczynników współkrystalizacji	23
3.4. Zależność równowagowych współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ od różnych czynników	27
3.4.1. Współczynniki współkrystalizacji a rozpuszczalność współkrystalizujących soli	28
3.4.2. Współczynniki współkrystalizacji a czynnik geometryczny	30
3.4.3. Wpływ charakteru wiązania chemicznego	31
3.4.4. Wpływ konfiguracji elektronowej	32
3.4.5. Wpływ struktury współkrystalizujących substancji	34
3.4.6. Wpływ składu fazy stałej i innych właściwości współkrystalizujących substancji w fazie stałej	35
3.4.7. Zależność współczynników $D_{2/1}$ od składu fazy wodnej	37
3.4.8. Zależność współczynników współkrystalizacji od temperatury	38
3.5. Próby obliczeń współczynników podziału	39
4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH	44
4.1. Wstęp	44
4.2. Analiza wpływu różnych czynników na współczynniki współkrystalizacji $D_{2/1}$	46
4.2.1. Wpływ rozpuszczalności współkrystalizujących soli	48
4.2.2. Wpływ czynników związanych z niedoskonałością fazy wodnej	50
4.2.3. Wpływ czynników związanych z różnicą struktur i niedoskonałością fazy stałej	56
4.2.3.1. Wpływ niektórych czynników na budowę krystaliczną soli nieorganicznych	57
4.2.3.2. Ogólny plan analizy wpływu czynników związanych ze strukturą i niedoskonałością fazy stałej	59
4.2.3.3. Wpływ czynnika geometrycznego	70
4.2.3.4. Wpływ elektrojemności pierwiastków	77
4.2.3.5. Wpływ twardości kationów	81
4.2.3.6. Wpływ konfiguracji elektronowej jonów M^{n+} i energii stabilizacji pola krystalicznego w oktaedrycznych kompleksach wysokospinowych $[ML_6]$	84
4.2.3.7. Wpływ liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej w hydratách soli	88
4.2.3.8. Wpływ podobieństwa struktury współkrystalizujących soli	91
4.2.3.9. Wpływ wzajemnej rozpuszczalności substancji w fazie stałej	94
4.3. Próby obliczenia współczynników współkrystalizacji śladowych ilości jonów metali $D_{2/1}$ na podstawie ustalonych ich zależności od właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli	96

4.4. Podsumowanie prób estymacji współczynników współkrystalizacji śladowych ilości jonów metali $D_{2/1}$ na podstawie właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli	118
4.5. Charakterystyka grup analizowanych soli pod względem sposobu oszacowania współczynników $D_{2/1}$	120
4.6. Podsumowanie pracy i wnioski	132
LITERATURA	140
ANEKSY	147
Aneks 1. Wyprowadzenie wzoru na równowagowy współczynnik współkrystalizacji $D_{2/1}$	147
Aneks 2. Współczynniki współkrystalizacji $D_{2/1}$ analizowane w pracy	151
Aneks 3. Niektóre własności chemiczne i fizykochemiczne badanych pierwiastków i ich jonów	160
Aneks 4. Entalpie swobodne tworzenia wybranych krystalohydratów, entalpie ich rozpuszczania w wodzie i entalpie swobodne tworzenia ich roztworów stałych	160
Aneks 5. Rozpuszczalności soli w różnych temperaturach	161
Aneks 6. Aktywności soli w nasyconych roztworach wodnych	164
Aneks 7. Dane krystalochemiczne dla badanych soli	172
Aneks 8. Wartości entalpii swobodnej przejścia fazowego II→I kryształów soli (2) o strukturze (II) do struktury (I) właściwej dla soli (1) - $\Delta\mu_{II\rightarrow I}^0$	176
Aneks 9. Dorobek naukowy autora związany tematycznie z rozprawą	180
STRESZCZENIE	182

CONTENTS

1. INTRODUCTION	7
2. THE AIM OF THE WORK	11
<i>List of symbols and abbreviations</i>	13
3. LITERATURE REVIEW	15
3.1. Crystallization as a method of purification	15
3.2. The thermodynamical description of cocrystallization of impurities during the crystallization from solutions	20
3.3. Methods of determining equilibrium cocrystallization coefficients	23
3.4. Dependence of equilibrium cocrystallization coefficients $D_{2/1}$ on various factors	27
3.4.1. Cocrystallization coefficients and solubility of cocrystallizing salts	28
3.4.2. Cocrystallization coefficients and geometrical factor	30
3.4.3. Effect of nature of chemical bond	31
3.4.4. Effect of electronic configuration	32
3.4.5. Effect of structure of cocrystallizing substances	34
3.4.6. Effect of solid phase composition and other properties of cocrystallizing substances in the solid phase	35
3.4.7. Dependence of coefficients $D_{2/1}$ on aqueous phase composition	37
3.4.8. Dependence of coefficients $D_{2/1}$ on temperature	38
3.5. Attempts of calculations of partition coefficients	39
4. RESULTS AND DISCUSSION	44
4.1. Introduction	44
4.2. The analysis of the effect of various factors on cocrystallization coefficients $D_{2/1}$	46
4.2.1. The effect of solubility of cocrystallizing salts	48
4.2.2. The influence of factors connected with imperfection of the aqueous phase	50
4.2.3. The influence of factors connected with imperfection of the solid phase and the difference in the structure	56
4.2.3.1. Some factors determining the structures of the inorganic salts	57
4.2.3.2. The general schedule of the analysis of the influence of factors connected with the structure and the imperfection of the solid phase	59
4.2.3.3. The influence of geometrical factor	70
4.2.3.4. The influence of electronegativity of elements	77
4.2.3.5. The influence of hardness of cations	81
4.2.3.6. The influence of electronic configuration of M^{n+} ions and crystal field stabilization energy in high spin octahedral complexes $[ML_6]$	84
4.2.3.7. The influence of number of molecules of water of crystallization in hydrates	88
4.2.3.8. The effect of similarity of structure of cocrystallizing salts	91
4.2.3.9. The influence of the mutual solubility in the solid phase	94
4.3. Attempts of the calculation of cocrystallization coefficients, $D_{2/1}$ of trace amounts of metal ions on the basis of found their dependence on chemical physicochemical and crystal-chemical proprieties of cocrystallizing salts	96

4.4. The recapitulation of attempts of estimation of cocrystallization coefficients $D_{2/1}$ of trace amounts of metal ions on the basis of chemical, physicochemical and crystal-chemical properties of cocrystallizing salts	118
4.5. The characterization of groups of analysed salts in respect of the manner of the estimation of coefficients $D_{2/1}$	120
4.6. CONCLUSION	132
REFERENCES	140
APPENDIXES	147
Appendix 1. The derivation of a formula on equilibrium cocrystallization coefficient $D_{2/1}$	147
Appendix 2. Cocrystallization coefficients analysed in the dissertation	151
Appendix 3. Some chemical and physicochemical properties investigated elements and their ions	160
Appendix 4. Gibbs energy of formation of chosen crystal hydrates, their enthalpies of dissolution in water and Gibbs energy of formation of their solid solutions	160
Appendix 5. Solubilities of chosen salts at various temperatures	161
Appendix 6. Activity coefficients of chosen salts in their saturated aqueous solutions	164
Appendix 7. Crystal data for investigated salts	172
Appendix 8. Gibbs energy of the phase transition II→I of the crystals of salt (2) with the structure (II) into crystals with structure (I) characteristic for salt (1) – $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{\circ}$	176
Appendix 9. Scientific output of author relevant to the dissertation	180
SUMMARY	182

1. WPROWADZENIE

Krystalizacja¹ z roztworów jest jedną z najszerszej stosowanych metod oczyszczania substancji nieorganicznych, od dawna wykorzystywaną zarówno w skali laboratoryjnej, jak i przemysłowej. I choć w wielu dziedzinach, w skali przemysłowej straciła swoje znaczenie wobec metod ekstrakcji rozpuszczalnikowej i wymiany jonowej, jest jednak w dalszym ciągu atrakcyjną metodą, zwłaszcza przy otrzymywaniu licznych substancji wysokiej czystości (SWC) [1-8]. Decydują o tym następujące względy:

- do krystalizacyjnego oczyszczania danej substancji niezbędne są jedynie najprostsze odczynniki (woda lub inne rozpuszczalniki, niekiedy czynniki wysalające lub kompleksujące), które można w mało skomplikowany sposób oczyścić do poziomu odpowiedniego dla SWC, a po przeprowadzeniu krystalizacji łatwo usunąć;

- w przypadku wielu substancji nieorganicznych wysokiej czystości (zwłaszcza preparatów krystalicznych) krystalizacja jest często końcowym stadium ich otrzymywania.

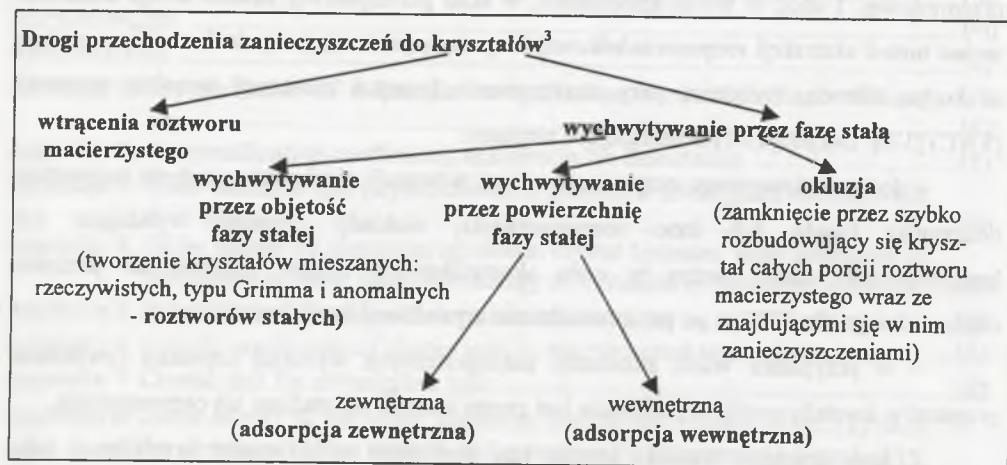
Z tego drugiego względu istotna jest znajomość efektywności krystalizacji jako procesu oczyszczania, gdyż od tego zależy dobór poprzedzających ją innych operacji wydzielania zanieczyszczeń z preparatów wyjściowych.

W preparatyce substancji wysokiej czystości mamy do czynienia na ogół z już wcześniej oczyszczoną substancją o klasyfikacji odczynnikowej, w której zawartość poszczególnych zanieczyszczeń nie przekracza z reguły 0,1%, stąd układy, z jakimi się tutaj spotykamy, są przeważnie układami dwuskładnikowymi: woda - substancja oczyszczana (makroskładnik), rzadziej trójskładnikowymi: woda - makroskładnik - czynnik wysalający. Zanieczyszczenia (które są tutaj mikroskładnikami), z powodu ich niskiego stężenia w wyjściowej substancji oczyszczanej, nie wpływają na ogół² w wyraźny sposób na równowagi fazowe: (makroskładnik)_{roztwór} ⇌ (makroskładnik)_{faza stała}.

¹ W wielu pracach o charakterze teoretycznym terminy krystalizacji i strącania uważane są za synonimy. W praktyce jednak rozróżnia się pomiędzy krystalizacją (czysto fizyczne zjawisko wydzielania fazy stałej z roztworu) a strącaniem (wydzielenie trudno rozpuszczalnej fazy stałej w wyniku reakcji chemicznej znajdujących się w roztworze dwóch lub kilku dobrze rozpuszczalnych substancji). Prawdopodobnie współkrystalizacji domieszek z fazą stałą mają bardziej elementarny charakter i wyniki ich badań stanowią podstawę do rozpracowywania bardziej złożonych zjawisk współstrącania [1].

² W pewnych przypadkach śladowe zawartości domieszek wpływają na krystalizację powodując zmianę szybkości wzrostu różnych ścian kryształów, a przez to ich wielkości i pokroju [2, 9-12], lub prowadzą do zakłóceń rozpuszczalności makroskładnika (np. ślady Cr(III) zmniejszają rozpuszczalność K_2SO_4 [13]).

Krystalizacja powinna w zasadzie prowadzić do bardzo znacznego oczyszczenia poddawanych jej substancji, gdyby nie zjawisko przechodzenia zanieczyszczeń towarzyszących głównej substancji do produktu krystalicznego, które może się odbywać drogami przedstawionymi na poniższym uproszczonym schemacie.



O ile przez odpowiedni dobór warunków prowadzenia krystalizacji (stopień przesylenia roztworu wyjściowego, warunki hydrodynamiczne i wynikająca z nich szybkość krystalizacji) oraz sposobów oddzielania kryształów od roztworów macierzystych (filtracja, przemywanie) można zminimalizować ilość zanieczyszczeń dostających się do kryształu w wyniku wtrąceń roztworu macierzystego, okluzji oraz adsorpcji zewnętrznej, o tyle trudno jest w ten sposób ograniczyć ich ilość wychwytywaną przez objętość kryształów (tworzenie kryształów mieszanych) lub przechodzących do kryształu w wyniku adsorpcji wewnętrznej.⁴ Aczkolwiek warunki prowadzenia krystalizacji i jej kinetyka mają pewien wpływ na ilość mikrośladowki wychwytywanego przez objętość kryształu, jednak dokładne jego określenie wymaga niekiedy przeprowadzenia szczegółowych badań dla danego układu krystalizacyjnego. W fazie projektowania zastosowania krystalizacji w preparatyce SWC nie jest to na ogół konieczne. Wystarczająca jest znajomość odpowiednich współczynników współkrystalizacji mikrośladowek z różnymi makrośladowkami w ściśle określonych warunkach (np. w warunkach równowagowych), które są głównymi parametrami oceny

³ Proponowane są inne schematy współstrącania zanieczyszczeń z osadami [2, 3], ale uwzględniają one pojawianie się jednocześnie kilka faz stałych oraz oddziaływania różnych czynników zewnętrznych.

⁴ Adsorpcja wewnętrzna, która występuje w przypadku, gdy nie ma możliwości tworzenia przez mikrośladowki zadnych roztworów stałych z makrośladowką [14], jest stosunkowo rzadko spotykanym zjawiskiem [14-15].

możliwości oddzielenia różnych substancji tą metodą. Zbiór takich wartości może pełnić rolę "przewodnika" w doborze metod krystalizacyjnych podczas otrzymywania konkretnych SWC, podobnie jak to jest w przypadku ekstrakcji [16-19] czy wymiany jonowej [16-18, 20]. Tego rodzaju zestawienia współczynników współkrystalizacji dla różnych substancji pojawiły się w czasopiśmie Massovaja Kristallizacija [21-22]. Dotyczyły one stosunkowo ograniczonej liczby układów krystalizacyjnych składających się z porównywalnych ilości dwóch soli (w zakresie od 1-99%) oraz jedynie nielicznych, w których występowały mikroilości (<0,1%) jednej z nich. Wkrótce (po dwóch takich zestawieniach) ich publikacja została przerwana wraz z zaprzestaniem ukazywania się tego periodyku. Jednak w ostatnich latach pojawiły się nowe próby systematyzacji danych dotyczących współkrystalizacji przez tworzenie obszernych zbiorów [7] lub systemów informatycznych [23]. Niestety, zestawienia te zawierają szereg luk, zwłaszcza dla układów makrośladowki-mikrośladowki. Jest to o tyle istotne, że w wielu przypadkach współczynniki wyznaczone dla układu makro-makro znacznie różnią się od wyznaczonych dla układu makro-mikro, a niekiedy są odmienne u różnych autorów. Przykłady przedstawiono w tabelicy 1.

Tablica 1
Porównanie wielkości współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ wyznaczonych dla makroilości i mikroilości składnika (2) przez różnych autorów

Składnik (1)	Składnik (2)	Zawartość składnika (2) [ppm]	Temperatura [°C]	$D_{2/1}$		Literatura
				D_{ex}	$D_{eq,2/1}$	
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Cu ²⁺	30-300	23		0,144±0,010	[24]
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Cu ²⁺	M	20	0,24		[25]
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Cu ²⁺	ślady	20	0,16		[26]
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Cu ²⁺	M	25	1,07		[27]
MgSO ₄ ·7H ₂ O	Cu ²⁺	35-70	24		0,096±0,005	[28]
MgSO ₄ ·7H ₂ O	Cu ²⁺	M	25	0,20		[25]
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Fe ²⁺	210	25		0,034±0,008	[29]
CuSO ₄ ·5H ₂ O	Fe ²⁺	M	25	0,108±0,034		[30]
MnSO ₄ ·5H ₂ O	Ni ²⁺	100-400	20		0,106±0,019	[31]
MnSO ₄ ·5H ₂ O	Ni ²⁺	M	20	0,35		[32]

M – makroilości (1-99%) składnika (2); D_{ex} – średni $D_{2/1}$; $D_{eq,2/1}$ – równowagowy $D_{2/1}$

Współczynniki współkrystalizacji $D_{2/1}$, będące wskaźnikami efektywności krystalizacji jako procesu oczyszczania, stanowią istotną informację przy podejmowaniu decyzji zastosowania krystalizacji do otrzymywania konkretnych substancji wysokiej czystości oraz przy ustalaniu zanieczyszczeń, których nie można usunąć z danego związku metodami krystalizacyjnymi. Dlatego istnieje w tym zakresie zapotrzebowanie na znajomość wartości $D_{2/1}$ dla kolejnych par makroskładnik-mikroskładnik. Wymaga to opracowań krytycznych dostępnych aktualnie danych eksperymentalnych oraz wyznaczania nowych wartości $D_{2/1}$, zwłaszcza gdy istnieją dane wyłącznie dla układów makro-makro (i są niekiedy rozbieżne). Pojawia się także potrzeba znalezienia ogólnych zależności współczynników $D_{2/1}$ od właściwości współkrystalizujących substancji, które ułatwiłyby przewidywanie poziomu wielkości tych współczynników.

Takie próby oszacowania współczynników $D_{2/1}$ powiodły się dotąd jedynie dla stosunkowo nielicznej grupy układów krystalizacyjnych złożonych z substancji izomorficznych, tworzących doskonale roztwory ciekłe i stałe. Jednak w większości przypadków rozbieżności między wartościami $D_{2/1}$ doświadczalnymi i obliczeniowymi są tak duże, że obliczenia praktycznie tracą sens.

Z tego względu w ocenie Kirkowej i współpr. [7]: „wstępne oszacowanie wielkości równowagowych współczynników współkrystalizacji jest ograniczone do najprostszych układów (niektórych soli litowców), a jedynym podejściem do wyznaczania tych współczynników jest podejście eksperymentalne”.

2. CEL PRACY

Celem niniejszej pracy było ustalenie, czy możliwa jest aprioryczna ocena wielkości współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ śladowych ilości jonów metali na podstawie ogólnie dostępnych właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli oraz jonów, w układach krystalizacyjnych obejmujących najbardziej znane sole nieorganiczne, których krystalizacja może mieć duże znaczenie praktyczne w preparatyce substancji wysokiej czystości.

Przyjąłem, że ocena możliwości apriorycznego przewidywania wartości współczynników $D_{2/1}$ powinna bazować z jednej strony na analizie ogólnego wzoru termodynamicznego ujmującego formalnie zależność współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ od różnych grup czynników związanych zarówno z fazą wodną (rozpuszczalności współkrystalizujących soli, współczynniki aktywności tych soli w roztworach wodnych), jak i z fazą stałą (współczynniki aktywności soli w roztworach stałych, wartości entalpii swobodnej przejścia fazowego $\Delta\mu^p_{II\rightarrow I}$).

Z drugiej strony analizę możliwości przewidywania współczynników $D_{2/1}$ oparłem na przeświadczeniu, że stanowią one pewną miarę wzajemnego rozpuszczania się substancji w fazie stałej i ogólna, znana od dawna reguła dotycząca wzajemnego rozpuszczania się substancji: „*Similia similibus solvuntur*” (podobne są rozpuszczane w podobnych), może być w tym użyteczna. Najbardziej sprzyjające warunki wbudowywania się mikroskładnika do sieci krystalicznej makroskładnika będą wtedy, gdy będą podobne ich typy struktur, podobne wielościanny koordynacyjne dla poszczególnych rodzajów atomów i jonów (ich skład, rozmiary oraz ich ułożenie). Zależać to może w znacznym stopniu od właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących substancji i dlatego konieczna jest analiza wpływu tych czynników na współczynniki $D_{2/1}$.

Uznałem, że analiza taka powinna obejmować możliwie szeroką bazę danych, charakteryzującą się dużą różnorodnością grup związków nieorganicznych. Dlatego istotne znaczenie miało pojawienie w 1998 roku najliczniejszego, z istniejących w literaturze, zbioru wartości $D_{2/1}$. Jednak z punktu widzenia przydatności krystalizacji do otrzymywania substancji wysokiej czystości, ważne było podanie powyższej analizie przede wszystkim wartości $D_{2/1}$ uzyskanych w układach krystalizacyjnych makro-mikro, z którymi mamy zwykle do czynienia podczas otrzymywania takich substancji. Ze względu na stosunkowo

niewielką liczbę takich danych, należało je wyznaczyć w wielu układach makro-mikro. Związane są z tym moje prace, obejmujące wiele grup soli. Ich zestawienie przedstawiłem w aneksie 9.

Na podstawie wyników przeprowadzonej analizy wpływu właściwości współkrystalizujących soli na współczynniki $D_{2/1}$ dla różnych grup soli można było dopiero dokonać prób oszacowania współczynników $D_{2/1}$ za pomocą odpowiednio dobranych funkcji.

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW I OZNACZEŃ

- SWC – substancje wysokiej czystości;
 $D_{2/1} = D_{2,II/1,I}$ – współczynnik współkrystalizacji (podziału);
 $D_{M/M'SO_4 \cdot nH_2O}$ – współczynnik współkrystalizacji (podziału) jonów M^{2+} z solą $M'SO_4 \cdot nH_2O$;
 K'_k – współczynnik oczyszczenia kryształów;
 e'_k – względne stężenie mikroskładnika w kryształach [ppm];
 e'_r – względne stężenie mikroskładnika w roztworze macierzystym [ppm];
 e'_o – początkowe względne stężenie mikroskładnika [ppm];
 C_k – stężenie makroskładnika w kryształach [%], $(100 - C_k)$ – wilgotność kryształu [%];
 C_r – stężenie makroskładnika w roztworze macierzystym [%];
 α – stopień krystalizacji makroskładnika;
 α_i – poziom istotności współczynników korelacji liniowej;
 β – stopień współkrystalizacji mikroskładnika;
 λ – współczynnik podziału heterogenicznego (logarytmicznego);
 $D'_{2/1}$ – współczynnik izomorficzno-adsorpcyjny współkrystalizacji (podziału);
 $D^{\circ}_{2/1}$ – termodynamiczny współczynnik współkrystalizacji (podziału);
 a_{2s} – aktywność soli (2) w fazie stałej;
 a_{1s} – aktywność soli (1) w fazie stałej;
 a_{2r} – aktywność soli (2) w roztworze;
 a_{1r} – aktywność soli (1) w roztworze;
 μ_i – potencjał chemiczny składnika „i”
 $\Delta\mu^{\circ}_{II \rightarrow I}$ – entalpia swobodna przejścia fazowego II \rightarrow I kryształów składnika (2) o strukturze (II) do struktury (I) właściwej składnikowi (1);
 a°_{1r} – aktywność soli (1) w nasyconym roztworze binarnym;
 a°_{2r} – aktywność soli (2) w nasyconym roztworze binarnym;
 $a_{B_b E_e L_l} = a_B^b \cdot a_E^e \cdot a_L^l$ – aktywność soli $B_b E_e L_l$;
 $a_{B'_b E'_e L'_l} = a_{B'}^b \cdot a_{E'}^e \cdot a_{L'}^l$ – aktywność soli $B'_b E'_e L'_l$;
 $v = b + e + l$;
 $C_{01} (C_{02})$ – stężenie molowe nasyconego binarnego roztworu soli $B_b E_e L_l$ ($B'_b E'_e L'_l$);
 $\gamma_{C01} (\gamma_{C02})$ – średni molowy współczynnik aktywności soli $B_b E_e L_l$ ($B'_b E'_e L'_l$) w tym roztworze;
 $m_{01} (m_{02})$ – stężenie molalne nasyconego binarnego roztworu soli $B_b E_e L_l$ ($B'_b E'_e L'_l$);
 $\gamma_{m01} (\gamma_{m02})$ – średni molalny współczynnik aktywności soli $B_b E_e L_l$ ($B'_b E'_e L'_l$) w tym roztworze;
 $\gamma_{C1} (\gamma_{C2})$ – średni molowy współczynnik aktywności soli $B_b E_e L_l$ ($B'_b E'_e L'_l$) w roztworze trójskładnikowym znajdującym się w równowadze z roztworem stałym $(B, B')_b E_e L_l$;
 $\gamma_{m1} (\gamma_{m2})$ – średni molalny współczynnik aktywności soli $B_b E_e L_l$ ($B'_b E'_e L'_l$) w roztworze trójskładnikowym znajdującym się w równowadze z roztworem stałym $(B, B')_b E_e L_l$;
 $f_1 (f_2)$ – współczynnik aktywności jonu B (B') w roztworze stałym $(B, B')_b E_e L_l$;
 $\Delta\bar{H}_1, \Delta\bar{H}_2$ – molowe cząstkowe entalpie mieszania;
 R – stała gazowa ($8,314 \text{ J/mol}\cdot\text{K} = 1,987 \text{ cal/mol}\cdot\text{K}$);
 \mathfrak{R} – parametr krystalochemiczny w równaniu Urusova;
 T – temperatura [K]; (w opracowaniu stosowano także [°C]); $[K] = [^{\circ}C] + 273,15$;
 D_p – praktyczny współczynnik współkrystalizacji (podziału);
 $r_M (r_m)$ – promień jonowy [Å] makroskładnika (mikroskładnika) dla liczby koordynacji 6, w stanie wysokospinowym (wg Shannona i Prewitta) ($1 \text{ Å} = 1 \cdot 10^{-10} \text{ m}$);

$$\Delta r = r_M - r_m;$$

$x_1 (x_2)$ – ułamek molowy soli 1 (soli 2) w fazie stałej;

$\Delta \epsilon = \epsilon_M - \epsilon_m$ – różnica elektroujemności pierwiastków (makroskładnika i mikroskładnika) wg Allred A. L., Rochow E. G., J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 264 (1958);

$\Delta s = s_M - s_m$ – różnica energii stabilizacji pola krystalicznego jonów makro- i mikroskładnika;

$\Delta h = h_M - h_m$ – różnica twardości kationu makro- i mikroskładnika;

C_{MAX}^* – maksymalna rozpuszczalność domieszki w fazie stałej;

$$\Delta[\%] = \frac{|D_{2/1(obl)} - D_{2/1(eksp)}|}{D_{2/1(eksp)}} \cdot 100\% \quad \text{– błąd obliczenia współczynnika podziału};$$

$$\pi_0 = \ln D_{2/1};$$

$$\pi_{1c} = \ln D_{2/1} - \ln(C_{01}/C_{02})^{v/b};$$

$$\pi_{1m} = \ln D_{2/1} - \ln(m_{01}/m_{02})^{v/b};$$

$$\pi_2 = \ln D_{2/1} - \ln(m_{01}/m_{02})^{v/b} - \ln(\gamma_{m01}/\gamma_{m02})^{v/b} = \ln D_{2/1} - \ln(a_{01}/a_{02})^{1/b};$$

$$\pi_3 = \ln D_{2/1} - \ln(m_{01}/m_{02})^{v/b} - \ln(\gamma_{m01}/\gamma_{m02})^{v/b} - \ln(\gamma_{m2}/\gamma_{m01})^{v/b} = \ln D_{2/1} - \ln(a_{01}/a_{02})^{1/b} - \ln(\gamma_{m2}/\gamma_{m01})^{v/b};$$

ρ_{xy} – współczynnik korelacji liniowej;

ζ_{xy} – współczynnik regresji liniowej;

$$\pi_0 = \xi_0(Z_i);$$

$\xi_0(Z_i)$ – funkcja złożona służąca do estymacji $\ln D_{2/1}$;

$Z_i = \{\ln(C_{01}/C_{02}), \ln(m_{01}/m_{02}), \Xi(\Delta n), CS, f(r), \Omega(\delta), \Sigma(\sigma), \Phi(\epsilon), H(h), \Psi(s)\}$;

gdzie: C_{01}/C_{02} (m_{01}/m_{02}) – stosunek rozpuszczalności [mol/dm^3] ([mol/kg]) makroskładnika i mikroskładnika, CS – struktura krystaliczna soli, $\Xi, f, \Omega, \Sigma, \Phi, H, \Psi$ – funkcje odpowiednio: różnicy liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej

makroskładnika i mikroskładnika, CS – struktura krystaliczna soli, $\Xi, f, \Omega, \Sigma, \Phi, H, \Psi$ – funkcje odpowiednio: różnicy liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej krystalohydratów (Δn), promienia jonowego (r), w różny sposób obliczonych „promieni krystalochemicznych” (δ, σ), elektroujemności (ϵ), twardości kationów (h), energii stabilizacji pola krystalicznego (s);

$\xi_{1c}(Z_i), \xi_{1m}(Z_i), \xi_2(Z_i), \xi_3(Z_i)$ – funkcje złożone służące do estymacji $\pi_{1c}, \pi_{1m}, \pi_2, \pi_3$;

$$Z_i = \{\Xi(\Delta n), CS, f(r), \Omega(\delta), \Sigma(\sigma), \Phi(\epsilon), H(h), \Psi(s)\};$$

$\delta = d/Z$ gdzie $d = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + 2ab \cos \gamma + 2ac \cos \beta + 2bc \cos \alpha}$ – najdłuższa przekątna komórki elementarnej; $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – parametry komórki elementarnej, Z – liczba formalnych cząsteczek przypadających na jedną komórkę elementarną sieci;

$\sigma = \sqrt{\frac{M}{D_x N}}$ gdzie M – masa molowa związku krystalicznego, D_x – jego gęstość, N – liczba Avogadro;

$\vartheta \{r, \delta, \sigma\}$ – czynnik geometryczny;

N – liczba układów krystalizacyjnych w grupie;

k – liczba kroków estymacji;

MX – halogenki metali $M(I)$;

$MA (M_2A)$ – sole metali $M(II)$ {azotany(V), chlorany(V), chlorany(VII), chromiany(VI), manganiany(VII)};

3. CZĘŚĆ LITERATUROWA

3.1. Krystalizacja jako metoda oczyszczania

W preparatyce substancji wysokiej czystości jednym z głównych celów krystalizacji, obok wydzielania produktu w odpowiedniej formie krystalicznej, jest oczyszczenie substancji podstawowej – **makroskładnika** od towarzyszących jej (zwykle w niewielkich ilościach) zanieczyszczeń – **mikroskładników**.

Najwyższych efektów krystalizacyjnego oczyszczania należy oczekiwać w tych przypadkach, gdy domieszka w minimalnej ilości wychwytywana jest przez fazę stałą i dostaje się do kryształów jedynie w wyniku reszkowych wtrąceń roztworu macierzystego nie dających się dokładnie oddzielić na drodze filtracji⁵. Dla tych granicznych przypadków efekt oczyszczania kryształów po oddzieleniu od roztworu macierzystego (bez przemywania) określony jest wzorem [1]:

$$\frac{1}{K_k} = \frac{e'_k}{e'_0} = \frac{100 - C_k}{C_k} \cdot \frac{C_r}{100 - C_r} \cdot \frac{1}{1 - \alpha} \quad (1)$$

gdzie: K_k – współczynnik oczyszczania kryształów,

e'_k – względne stężenie mikroskładnika w kryształach *

e'_0 – początkowe względne stężenie mikroskładnika *

C_k – stężenie makroskładnika w kryształach [%], $(100 - C_k)$ – wilgotność kryształu [%]

C_r – stężenie makroskładnika w roztworze macierzystym [%],

α – stopień krystalizacji makroskładnika.

* ([ppm] w przeliczeniu na makroskładnik)

Jednak w rzeczywistości przypadek taki jest rzadki i bardzo często następuje wychwytywanie mikroskładnika przez fazę stałą. Dotyczy to przypadków tworzenia przez mikroskładnik i makroskładnik kryształów mieszanych: rzeczywistych, typu Grimma i anomalnych, lub wydzielania się mikroskładnika w kryształach w wyniku adsorpcji wewnętrznej. Warunkiem tworzenia rzeczywistych kryształów mieszanych jest **izomorfizm** lub **izodimorfizm** związków mikro- i makroskładnika.

⁵ Podczas krystalizacji bez mieszania lub przy niezbyt intensywnym mieszanym otrzymuje się kryształy grube, zagregowane (kryształy bliźniacze, nieregularnie zorientowane zrosty kryształów). Obecność wgłębień na ich powierzchni utrudnia oddzielenie roztworu macierzystego z tych kryształów, co wpływa na obniżenie ich czystości. Mieszanie podczas krystalizacji powoduje zaokrąglenie krawędzi kryształów wskutek ścierania (abrazji). Większe kryształy przybierają wtedy postać kulek lub elipsoid, których oddzielenie od roztworu macierzystego w wyniku sączenia i przemywania jest łatwiejsze, co prowadzi do większej czystości produktu końcowego [35-36].

Pojęcie **izomorfizmu** (równopostaciowości) wprowadzone przez Mitscherlicha w 1819 roku dotyczyło występowania substancji o analogicznych składach chemicznych i krystalizujących w takiej samej lub podobnej postaci krystalograficznej. Po wprowadzeniu rentgenowskiej analizy strukturalnej stwierdzono, że postawą izomorfizmu jest izostrukturalność substancji. Według Goldschmidta [37], izomorficznymi są substancje o analogicznych strukturach, tj. takiej samej proporcji elementów strukturalnych, zbliżonych rozmiarach i właściwościach polaryzacyjnych jednostek strukturalnych, a izomorfizm jest możliwy, gdy: 1) suma ładunków jonów wchodzących w skład obu związków i rozkład tych ładunków są jednakowe (np. SrSO_4 i BaSO_4); 2) suma tych ładunków jest jednakowa, lecz ich rozkład różny (SrSO_4 i KClO_4); 3) suma ładunków jest różna, ale liczba jonów jednakowa (np. TiO_2 i MgF_2). We wszystkich późniejszych i najnowszych definicjach tego pojęcia wspólne jest to [5], że izomorfizm występuje wtedy, gdy jest możliwe podstawienie jednostek strukturalnych mikroskładnika w odpowiednich pozycjach sieci krystalicznej makroskładnika i podstawienie takie prowadzi do powstania kryształów mieszanych. W tej szerokiej definicji mieści się:

- *izodimorfizm* (tworzenie roztworów stałych makroskładnika z mikroskładnikiem o różnej od niego strukturze w wyniku adaptacji trwałej w tych warunkach struktury mikroskładnika do struktury makroskładnika),
- *izomorfizm inkluzyjny* [14] (zajmowanie pustych miejsc w sieci makroskładnika o dużych rozmiarach atomów przez małe atomy mikroskładnika, np. C w $\text{Ti}_{(\text{met.})}$ lub $\text{Fe}_{(\text{met.})}$),
- *izomorfizm wypełnienia przestrzeni* [14] (zarówno zastąpienie atomu makroskładnika przez atom mikroskładnika, jak i wypełnienie przestrzeni międzywęzłowych w jego sieci krystalicznej przez atomy mikroskładnika, np. tworzenie roztworów stałych CaF_2 z YF_3),
- *izomorfizm Grimma* (kryształy mieszane tworzone są przez substancje znacznie różniące się od siebie, lecz spełniające reguły Goldschmidta i Grimma⁶, np. roztwory stałe KMnO_4 w BaSO_4).

Gdy podczas krystalizacji powstają kryształy mieszane nie odpowiadające żadnemu z powyższych przykładów izomorfizmu, nazywa się je *nieprawidłowymi kryształami mieszanymi* [14] (np. roztwory stałe NH_4Cl z FeCl_3 , RaF_2 z LaF_3 , MnCl_2 z NH_4Cl).

⁶ Według Grimma, izomorfizm występuje w przypadku analogii związków chemicznych i podobieństwa symetrii ich komórek elementarnych (powinna być jednakowa stechiometria komórki), a różnica wymiarów komórek nie powinna przekraczać określonej granicy.

Od dawna prowadzone badania nad zachowaniem się mikroskładników podczas krystalizacji związków izomorficznych w układzie zamkniętym doprowadziły do sformułowania dwóch głównych praw ich podziału: homogenicznego i heterogenicznego (logarytmicznego).

Podział homogeniczny zachodzi w warunkach równowagi termodynamicznej pomiędzy całą masą kryształów a roztworem i opisany jest wzorem Chłopina [38]

$$\frac{n\rho_s}{m_s} = K_X \frac{(n_o - n)\rho_r}{m_r} \quad (2)$$

gdzie: n – liczba moli mikroskładnika w kryształach, n_o – całkowita liczba moli mikroskładnika w układzie, m_s – masa kryształów, m_r – masa roztworu, ρ_s – gęstość kryształów, ρ_r – gęstość roztworu, K_X – stała Chłopina.

$$\text{Jeśli uwzględnić, że } \frac{n\rho_s}{m_s} = \frac{n}{V_s} = C_s \quad \text{oraz} \quad \frac{(n_o - n)\rho_r}{m_r} = \frac{(n_o - n)}{V_r} = C_r,$$

gdzie: V_s i V_r – objętości fazy stałej i roztworu, C_s i C_r – stężenia mikroskładnika w fazie stałej i roztworze, otrzymuje się równanie identyczne ze znanym równaniem Berthelota-Nernsta opisującym podział substancji pomiędzy dwa niemieszające się rozpuszczalniki. $K_X = \frac{C_s}{C_r}$.

Podczas krystalizacji z roztworu zawierającego dwa składniki: makroskładnik (1) i mikroskładnik (2) stosunek ich współczynników podziału określa równowagowy współczynnik współkrystalizacji:

$$D = D_{2/1} = \frac{K_1}{K_2} = \frac{\left(\frac{C_s}{C_r}\right)_2}{\left(\frac{C_s}{C_r}\right)_1} = \frac{\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_s}{\left(\frac{C_2}{C_1}\right)_r} = \frac{C_{2s} \cdot C_{1r}}{C_{1s} \cdot C_{2r}} \quad (3)$$

Jak widać, $D_{2/1}$ jest wielkością względną i dlatego może być użyta dowolna (ale taka sama dla makro- i mikroskładnika) skala stężeń w fazie stałej (s) i w roztworze (r) (np. w fazie stałej ułamki molowe obu składników: x_1 i x_2 , a w roztworze ich molalności: m_1 i m_2 lub molowości: C_1 i C_2). Jeśli przyjąć, że n_o i n – liczby moli mikroskładnika w całym układzie i w fazie stałej, z_o i z – liczby moli makroskładnika w całym układzie i w fazie stałej, to po podstawieniu do wzoru (3) i odpowiednim przekształceniu można otrzymać dogodniejsze wyrażenie Hendersona i Kračka [39]:

$$D_{2/1} = \frac{n(z_o - z)}{z(n_o - n)} \quad (4)$$

Dalsze przekształcenie tego równania daje inne często wykorzystywane praktyczne wzory:

$$D_{2/1} = \frac{\frac{n}{z}}{\frac{(n_o - n)}{(z_o - z)}} = \frac{e'_s}{e'_r} \quad (5)$$

$$D_{2/1} = \frac{\frac{n}{z_o} \left(\frac{z_o - z}{z_o} \right)}{\frac{z}{z_o} \left(\frac{n_o - n}{n_o} \right)} = \frac{\beta(1 - \alpha)}{\alpha(1 - \beta)} \quad (6)$$

gdzie $\alpha = z/z_o$ - stopień krystalizacji makroskładnika, $\beta = n/n_o$ - stopień współkrystalizacji mikroskładnika, e'_s i e'_r - względne stężenia mikroskładnika, odpowiednio w fazie stałej i w roztworze macierzystym ([ppm] w przeliczeniu na makroskładnik), $D_{2/1}$ - współczynnik podziału homogenicznego (współczynnik współkrystalizacji).

Odminnym typem podziału jest **podział logarytmiczny**. Może on zachodzić, jeśli warunek równowagi pomiędzy całą masą kryształów a roztworem nie jest spełniony. Natomiast między powierzchniową warstwą kryształu a roztworem ustala się równowaga. Ponieważ podczas krystalizacji stężenie mikroskładnika w roztworze zmienia się w sposób ciągły, mikroskładnik również w kryształach rozmieszcza się w sposób ciągły. Proces ten można dla elementarnej warstwy kryształu opisać równaniem analogicznym do równania

$$\text{Hendersona-Kračka} \quad \frac{dn}{dz} = \lambda \frac{(n_o - n)}{(z_o - z)},$$

gdzie symbole: n_o, n, z_o, z - mają te same znaczenia, a λ jest współczynnikiem podziału heterogenicznego (logarytmicznego). Scałkowanie tego równania daje wzór Doernera-Hoskinsa [40]:

$$\ln \frac{n_o}{n_o - n} = \lambda \ln \frac{z_o}{z_o - z} \quad (7)$$

z którego po dalszym przekształceniu otrzymuje się:

$$\lambda = \frac{\log(1 - \beta)}{\log(1 - \alpha)} \quad (8)$$

Podział homogeniczny i podział logarytmiczny są przypadkami granicznymi podziału domieszki między fazą krystaliczną a roztwór macierzysty. Rodzaj podziału domieszki

w aktualnych warunkach stwierdza się eksperymentalnie badając, który ze współczynników zachowuje stałą wartość ze wzrostem stopnia krystalizacji.

Współczynniki podziału homogenicznego $D_{2/1}$ są dogodną miarą efektywności krystalizacji jako metody oczyszczania. W przypadku homogenicznego podziału mikroskładnika w fazie stałej końcowy efekt oczyszczenia (bez przemywania) wyraża się ogólnym wzorem, wyprowadzonym przez Gorsteina [1] na podstawie bilansu ilości mikroskładnika podczas krystalizacji:

$$\frac{1}{K_k} = \frac{e'_k}{e'_o} = \frac{D_{2/1}}{\alpha D_{2/1} + 1 - \alpha} + \frac{100 - C_k}{C_k} \cdot \frac{C_r}{100 - C_r} \cdot \frac{1 - D_{2/1}}{\alpha D_{2/1} + 1 - \alpha} \quad (9)$$

Gdy ponadto kryształy zostaną dokładnie przemyte nasyconym roztworem czystego makroskładnika, nastąpi usunięcie wtrąceń roztworu macierzystego i zaadsorbowanych na powierzchni mikroskładników. Efekt oczyszczania wyniesie wówczas:

$$\frac{1}{K_k} = \frac{e'_{k(p)}}{e'_o} = \frac{D_{2/1}}{\alpha D_{2/1} + 1 - \alpha} \quad (10)$$

$$\text{gdzie:} \quad D_{2/1}(D_{2/1}') = \frac{e'_r}{e'_r} = \frac{e'_{k(p)}}{e'_r} \quad (11)$$

$e'_s, e'_{k(p)}$ i e'_r - są względnymi stężeniami mikroskładnika ([ppm]) odpowiednio w fazie stałej, przemytym kryształach i roztworze macierzystym,

$D_{2/1}$ - izomorficzny współczynnik współkrystalizacji mikroskładnika,

$D_{2/1}'$ - izomorficzno-adsorpcyjny współczynnik współkrystalizacji mikroskładnika.

Wyrażenie $\frac{D_{2/1}' - D_{2/1}}{D_{2/1}}$ charakteryzuje udział adsorpcji w procesie wychwytywania

mikroskładnika przez fazę stałą [1].

Wzory (9) i (10) pozwalają w przypadku znajomości $D_{2/1}$ ($D_{2/1}'$) oszacować np. liczbę powtórzeń krystalizacji w warunkach homogenicznego podziału mikroskładnika (przy założeniu stałości $D_{2/1}$) koniecznych do uzyskania odpowiedniego stopnia czystości kryształów. Przykład takiego oszacowania dla $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ przedstawiono w tabelicy 2.

Przedstawione w tabelicy 2 dane wskazują, że wartość współczynnika $D_{2/1}$ ($D_{2/1}'$) jest bardzo ważnym parametrem oceny efektywności krystalizacji jako metody oczyszczania i dlatego istotna jest jej znajomość w planowaniu wykorzystania krystalizacji w różnych etapach otrzymywania substancji wysokiej czystości.

Tablica 2
Liczba powtórzeń krystalizacji z przemywaniem (bez przemywania) potrzebnych do 10-krotnego obniżenia początkowej zawartości mikroskładnika dla różnych wartości współczynnika podziału $D_{2/1}$ ($D_{2/1}'$). $C_A=98\%$, $C_B=50\%$, $\alpha=0,50$ (50%)

$D_{2/1}'$	$D_{2/1}$	Liczba krystalizacji	Całkowita wydajność n krystalizacji $\alpha^n \cdot 100$ [%]
0,75	0,75	15	0,003
0,50	0,50	6	1,56
0,25	0,25	3	12,5
0,10	0,10	2	25,0
0,05	0,05	1	50,0

3.2. Termodynamiczny opis współkrystalizacji domieszek w procesie krystalizacji z roztworów

Udowodniona przez Chłopina [41] możliwość osiągnięcia równowagi termodynamicznej podczas krystalizacji z roztworów i stopów pozwala na wprowadzenie nowej wielkości – termodynamicznego współczynnika podziału. Zastępując we wzorze (3) stężenia mikroskładnika (2) i makroskładnika (1) przez ich aktywności można otrzymać wyrażenie na termodynamiczny współczynnik współkrystalizacji $D_{2/1}^o$. Jest to wielkość wskazująca na możliwość rozdzielenia składników (2) i (1) metodą krystalizacji [5].

$$D_{2/1}^o = \frac{a_{2s} \cdot a_{1r}}{a_{2r} \cdot a_{1s}} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{2/1}^o}{RT}\right) \quad (12)$$

$\Delta\mu_{2/1}^o = \Delta\mu_{2s}^o - \Delta\mu_{1r}^o$, gdzie $\Delta\mu_{2s}^o$ i $\Delta\mu_{1r}^o$ są zmianami standardowego potencjału chemicznego składników (2) i (1) przy przejściu z fazy ciekłej (r) do stałej (s).

Można tutaj wyróżnić dwa przypadki:

- 1) substancja (2) nie jest izomorficzna z substancją (1), tj. krystalizuje w innym układzie krystalicznym (w innej grupie przestrzennej), lub tworzy np. inny hydrat krystaliczny;
- 2) substancja (2) jest izomorficzna z substancją (1).

W pierwszym przypadku tworzenie mieszanych kryształów może wskazywać na istnienie obok formy podstawowej (II) mikroskładnika (2) także i formy polimorficznej (I), która jest w tych warunkach metastabilna i izomorficzna z kryształem gospodarza - substancji (1) o strukturze (I). Przejście ze stabilnej formy substancji (2) o strukturze (II) do jej formy metastabilnej o strukturze (I), izomorficznej ze strukturą substancji (1) – makroskładnika, wiąże się ze wzrostem jej potencjału chemicznego o wartość: $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^o = \mu_{2s}^{oI} - \mu_{2s}^{oII}$.

Wtedy $\Delta\mu_{2s}^o = \mu_{2s}^{oI} - \mu_{2r}^o = \mu_{2s}^{oI} - \mu_{2s}^{oII} + \mu_{2s}^{oII} - \mu_{2r}^o = \Delta\mu_{II \rightarrow I}^o + \mu_{2s}^{oII} - \mu_{2r}^o$ gdzie $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^o = \mu_{2s}^{oI} - \mu_{2s}^{oII}$ – entalpia swobodna przejścia fazowego II→I kryształów składnika (2) o strukturze (II) do struktury (I) właściwej składnikowi (1), stąd (aneks 1):

$$D_{2,II/I}^o = \frac{a_{1r} a_{2s}}{a_{1s} a_{2r}} = \frac{a_{1r} a_{2s}^I}{a_{1s} a_{2r}} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{2s}^o - \Delta\mu_{1r}^o}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^o + \mu_{2s}^{oII} - \mu_{2r}^o + \mu_{1r}^o - \mu_{1s}^o}{RT}\right) = \exp\left(\frac{\mu_{1s}^o - \mu_{1r}^o}{RT}\right) \exp\left(\frac{\mu_{2r}^o - \mu_{2s}^{oII}}{RT}\right) \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^o}{RT}\right) = \frac{a_{1r}^o}{a_{2r}^o} \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^o}{RT}\right) \quad (13)$$

Jeśli dwie sole $B_b E_e L_l$ (1) i $B'_b E'_e L'_l$ (2) mogące tworzyć roztwory stałe przez wymianę jonów B na B' (możliwa jest również wymiana E na E' raz L na L') dysocjują na jony w roztworze wodnym wg reakcji:



($bz_1 + ez_2 - lz_3 = 0$), to potencjał chemiczny soli $B_b E_e L_l$ i $B'_b E'_e L'_l$ w roztworze jest równy sumie potencjałów chemicznych składających się na nie jonów (podobna jest zależność dla standardowych potencjałów chemicznych tych soli):

stąd (aneks 1):

$$a_{B_b E_e L_l} = a_B^b \cdot a_E^e \cdot a_L^l \quad (14) \quad \text{oraz} \quad a_{B'_b E'_e L'_l} = a_{B'}^b \cdot a_{E'}^e \cdot a_{L'}^l \quad (14a)$$

Wstawiając zależność (14 i 14a) do wyrażenia (13) otrzymujemy po przekształceniach (aneks 1) wzory na współczynnik współkrystalizacji odpowiedniego jonu B', pochodzącego z substancji (2) o wzorze $B'_b E'_e L'_l$ i o strukturze (II), z jonem B pochodzącym z substancji (1) o wzorze $B_b E_e L_l$ (1) i o strukturze (I):

$$D_{2,II/I} = D_{B',II/B,I} = \left(\frac{C_{01} \cdot \gamma_{C01}}{C_{02} \cdot \gamma_{C02}}\right)^{\frac{1}{b}} \cdot \frac{f_1}{f_2} \cdot \left(\frac{\gamma_{C2}}{\gamma_{C1}}\right)^{\frac{1}{b}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^o}{bRT}\right) \quad (15)$$

$$D_{2,II/I} = D_{B',II/B,I} = \left(\frac{m_{01} \cdot \gamma_{m01}}{m_{02} \cdot \gamma_{m02}}\right)^{\frac{1}{b}} \cdot \frac{f_1}{f_2} \cdot \left(\frac{\gamma_{m2}}{\gamma_{m1}}\right)^{\frac{1}{b}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^o}{bRT}\right) \quad (15a)$$

gdzie: C_{01} (C_{02}) – stężenie molowe nasyconego binarnego roztworu soli $B_b E_e L_l$ ($B'_b E'_e L'_l$); γ_{C01} (γ_{C02}) – średni molowy współczynnik aktywności soli $B_b E_e L_l$ ($B'_b E'_e L'_l$) w tym roztworze; m_{01} (m_{02}) – stężenie molalne nasyconego binarnego roztworu soli $B_b E_e L_l$ ($B'_b E'_e L'_l$); γ_{m01} (γ_{m02}) – średni molalny współczynnik aktywności soli $B_b E_e L_l$ ($B'_b E'_e L'_l$) w tym roztworze;

γ_{C1} (γ_{C2}) – średni molowy współczynnik aktywności soli $B_bE_eL_l$ ($B'_bE_eL_l$) w roztworze; trójskładnikowym znajdującym się w równowadze z roztworem stałym $(B, B')_bE_eL_l$;

γ_{m1} (γ_{m2}) – średni molalny współczynnik aktywności soli $B_bE_eL_l$ ($B'_bE_eL_l$) w roztworze; trójskładnikowym znajdującym się w równowadze z roztworem stałym $(B, B')_bE_eL_l$;

f_1 (f_2) – współczynnik aktywności jonu B (B') w roztworze stałym $(B, B')_bE_eL_l$.

W drugim przypadku struktury substancji (1) i (2) są identyczne, stąd $\Delta\mu_{1 \rightarrow 2}^0 = 0$.

Dlatego:

$$D_{2,111,1} = D_{B',111,1} = \left(\frac{C_{01} \cdot \gamma_{C01}}{C_{02} \cdot \gamma_{C02}} \right)^{\frac{1}{b}} \cdot \frac{f_1}{f_2} \cdot \left(\frac{\gamma_{C2}}{\gamma_{C1}} \right)^{\frac{1}{b}} \quad (16)$$

$$D_{2,111,1} = D_{B',111,1} = \left(\frac{m_{01} \cdot \gamma_{m01}}{m_{02} \cdot \gamma_{m02}} \right)^{\frac{1}{b}} \cdot \frac{f_1}{f_2} \cdot \left(\frac{\gamma_{m2}}{\gamma_{m1}} \right)^{\frac{1}{b}} \quad (16a)$$

W przypadku gdy współczynniki współkrystalizacji są niezależne od składu kryształów mieszanych, stosunek tych współczynników aktywności ($f_B/f_{B'}$) pozostaje stały. Wtedy przy przyjęciu dla kryształów mieszanych przybliżenia stałego roztworu regularnego, racjonalne współczynniki aktywności mogą być wyrażone przez cząstkową molową entalpię mieszania ΔH_i :

$$RT \ln f_B = RT \ln f_1 = \Delta H_1 \quad RT \ln f_{B'} = RT \ln f_2 = \Delta H_2 \quad \frac{f_1}{f_2} = \exp\left(\frac{\Delta \bar{H}_1 - \Delta \bar{H}_2}{RT}\right) \quad (17)$$

Wg Balareva [32], różnica cząstkowych molowych entalpii mieszania jest wynikiem różnicy otoczenia koordynacyjnego podstawiających się jonów. Mają na nią wpływ, wg teorii energetycznej izomorfizmu [33], różnice rozmiarów jonów i różnice energii wiązań. W przypadku jonów posiadających niezerową energię stabilizacji pola krystalicznego (CFSE) należy także uwzględnić wpływ orientacji przestrzennej wiązania [32]. Stąd:

$$\Delta \bar{H}_1 - \Delta \bar{H}_2 = w_1 \cdot f\left(\frac{\Delta \mathcal{R}}{\mathcal{R}}\right) + w_2 \cdot \varphi(\Delta \varepsilon) + w_3 \cdot \psi(\Delta s) \quad (18)$$

gdzie $f(\Delta \mathcal{R}/\mathcal{R})$ jest funkcją względnej różnicy promieni jonowych, $\varphi(\Delta \varepsilon)$ jest funkcją różnicy energii wiązania chemicznego, $\psi(\Delta s)$ jest funkcją różnicy energii wyznaczonej przez pole krystaliczne, w_1, w_2, w_3 – stałe współczynniki liczbowe.

Z równań (15 i 15a) oraz (17 i 18) otrzymuje się wzór (19 i 19a) na współczynnik współkrystalizacji substancji $B'_bE_eL_l$ z $B_bE_eL_l$, gdy są one izodimorficzne:

$$D_{2,111,1} = D_{B',111,1} = \left(\frac{C_{01} \cdot \gamma_{C01}}{C_{02} \cdot \gamma_{C02}} \right)^{\frac{1}{b}} \cdot \left(\frac{\gamma_{C2}}{\gamma_{C1}} \right)^{\frac{1}{b}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \mu_{1 \rightarrow 2}^0}{bRT}\right) \cdot \exp\left(\frac{w_1 \cdot f\left(\frac{\Delta \mathcal{R}}{\mathcal{R}}\right) + w_2 \cdot \varphi(\Delta \varepsilon) + w_3 \cdot \psi(\Delta s)}{bRT}\right) \quad (19)$$

$$D_{2,111,1} = D_{B',111,1} = \left(\frac{m_{01} \cdot \gamma_{m01}}{m_{02} \cdot \gamma_{m02}} \right)^{\frac{1}{b}} \cdot \left(\frac{\gamma_{m2}}{\gamma_{m1}} \right)^{\frac{1}{b}} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta \mu_{1 \rightarrow 2}^0}{bRT}\right) \cdot \exp\left(\frac{w_1 \cdot f\left(\frac{\Delta \mathcal{R}}{\mathcal{R}}\right) + w_2 \cdot \varphi(\Delta \varepsilon) + w_3 \cdot \psi(\Delta s)}{bRT}\right) \quad (19a)$$

3.3. Sposoby wyznaczania równowagowych współczynników współkrystalizacji

Procesy krystalizacji prowadzone są zwykle w warunkach nierównowagowych i wyznaczane w tych warunkach wartości efektywnych współczynników podziału (praktyczne współczynniki D_p) zależą od sposobu i warunków prowadzenia krystalizacji. Zależność tę można przedstawić za pomocą następującego wyrażenia:

$$D_p = D_{2/1}^0 \Theta(T, \zeta, \omega, m_2, m_j, \kappa) \quad (20)$$

gdzie $D_{2/1}^0$ – równowagowy współczynnik współkrystalizacji, Θ – czynnik nierównowagowy, który jest funkcją temperatury (T), stanu przesylenia roztworu (ζ), szybkości mieszania (ω), stężenia mikroskładnika (m_2), stężeń pozostałych mikroskładników (m_j) oraz innych czynników (κ).

Z punktu widzenia możliwości porównywania wpływu różnych czynników chemicznych, fizykochemicznych czy krystalochemicznych na wartości współczynników współkrystalizacji mikroskładników istotne jest, aby porównywane wartości były niezależne od warunków prowadzenia krystalizacji. Postulat ten spełniają równowagowe współczynniki współkrystalizacji $D_{2/1}^0$. Stąd ważne jest przesłedzenie, w jaki sposób można praktycznie takie współczynniki wyznaczyć.

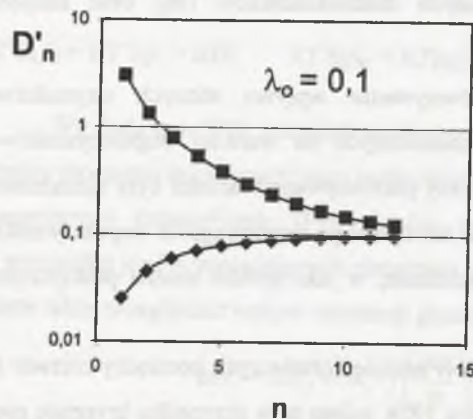
Możliwość równowagowego podziału nuklidów promieniotwórczych pomiędzy roztwór i krystaliczną fazę stałą wykazał Chłopin już w roku 1924, mimo że w przypadku kryształu nie jest możliwe tak szybkie wyrównywanie się stężenia mikroskładnika w całej jego objętości, jak to występuje w wodzie czy innych rozpuszczalnikach. Wynika to z bardzo małej szybkości dyfuzji mikroskładnika w ciałach stałych w temperaturach, w których zwykle prowadzi się krystalizację z roztworów wodnych. Stwierdził on stałość współczynnika podziału w szerokim zakresie stężeń niektórych mikroskładników (10^{-8} – 10^{-2} % mol.). Sam

Chłopin [41] oraz badacze z jego szkoły [1,2,43] opracowali różne metody dochodzenia do równowagowego podziału mikroskładników.

Jedną z pierwszych była **metoda długotrwałego mieszania** [41]. Polegała ona na mieszanii z roztworem w określonej stałej temperaturze dobrze rozdrobnionych kryształów (o średnicy $\phi \leq 0,08$ mm) aż do osiągnięcia stałości składu fazy stałej i ciekłej. Czas mieszania wynosił 50 godz. (choć skład stabilizował się już po 20–30 godz.). Metoda ta ma dwa warianty: a) rozdrobniona faza stała makroskładnika zawiera mikroskładnik, a fazę ciekłą stanowi nasycony roztwór czystego makroskładnika (osiąganie równowagi „od góry”); b) rozdrobniona faza stała zawiera czysty makroskładnik, a fazę ciekłą stanowi nasycony roztwór makroskładnika zawierający mikroskładnik (osiąganie równowagi „od dołu”). W czasie osiągania stałości składu obu faz zachodzą procesy rekrytalizacji fazy stałej, które prowadzą do jej ujednorodnienia. Wykazano [43], że współczynniki D_n podczas kolejnych (n) rekrytalizacji dążą do wartości λ^0 (równowagowy logarytmiczny współczynnik współkrytalizacji). Przedstawiono to na rys. 1.

Przy przedstawianiu zależności D'_n od liczby rekrytalizacji przyjęto szereg uproszczeń:

- w procesie rozdrabniania nie zostaje osiągnięta dostateczna jednorodność (do rozdrobnionej fazy bardziej efektywnie będą przechodzić warstwy powierzchniowe niż głębinowe rozdrobnionych cząsteczek;
- powoduje to spowolnienie osiągnięcia stanu równowagi;
- istnieje możliwość uzupełniającej rekrytalizacji dzięki mechanicznemu rozdrabnianiu ziaren fazy stałej podczas mieszania – sprzyja to osiągnięciu równowagi;
- w procesie trzeba uwzględnić dyfuzję domieszki w fazie stałej (szczególnie w krystalohydratach) – sprzyja to osiągnięciu stabilizacji układu.



Rys. 1. Zależność współczynników współkrytalizacji mikroskładnika D'_n podczas kolejnych rekrytalizacji (n) „z góry” i „z dołu” $\lambda^0 = 0,10$, ułamek molowy rekrytalizowanej fazy stałej $m = 0,25$

Fig. 1. The dependence of cocrystallization coefficient D'_n during following recrystallizations (n) „from above” and „from below” $\lambda^0 = 0,10$, Mole fraction of the recrystallized solid phase $m = 0,25$

W celu osiągnięcia podziału równowagowego konieczne jest prowadzenie rekrytalizacji w warunkach bardzo małych przesyceń roztworu macierzystego (pożądane jest niezbyt duże rozdrobnienie fazy stałej). Zbliżeniu wartości λ^0 do D^0_{21} sprzyja intensywne mieszanie [43].

Kinetykę procesów osiągania równowagowego podziału mikroskładnika w procesie rekrytalizacji rozważał Kirgincev [44]. Wychodząc z bilansu masy mikroskładnika podczas rekrytalizacji uzyskał on równanie, które formalnie podobne jest do równania szybkości reakcji odwracalnej pierwszego rzędu. Po odpowiednich przekształceniach otrzymał równania przedstawiające zależność współczynnika D_{21} od czasu podczas osiągania równowagi „od góry” i „od dołu”. Wykresy tych zależności mają podobny charakter jak na rys. 1 i odnoszą się także do anomalnych kryształów mieszanych bez tworzenia agregatów.

Metodą pozwalającą wyznaczyć szybciej równowagowe współczynniki podziału jest **metoda izotermicznej niwelacji przesyceń** [1,41]. Polega ona na ochładzaniu (bez mieszania) do końcowej temperatury krystalizacji wyjściowego roztworu o takim stężeniu makroskładnika, aby nie wydzielala się w tym czasie faza stała. Następnie przesylenie tego roztworu usuwa się w wyniku intensywnego mieszania w czasie kilku godzin. Efekt podziału mikroskładnika w końcowych warunkach krystalizacji scharakteryzowany jest przez

praktyczny współczynnik $D_p = \frac{n_1 - n_2 \cdot z_2}{z_1 - z_2 \cdot z_1}$, gdzie $n_1(n_2)$ i $z_1(z_2)$ – początkowe (końcowe)

liczby moli mikroskładnika i makroskładnika w roztworze macierzystym; $\zeta_1 = z_1/z_0$, $\zeta_2 = z_2/z_0$

– początkowy i końcowy współczynnik względnego przesylenia. W dowolnym momencie

krystalizacji spełnione jest równanie Doernera–Hoskinsa: $\frac{dn}{dz} = \lambda_p \cdot \frac{n}{z}$, stąd:

$$\frac{dn}{n} = \lambda_p \cdot \frac{dz}{z} = \lambda_p \cdot \frac{d\zeta}{\zeta}$$

Po uwzględnieniu ogólnego wzoru kinetyki współkrytalizacji [45]:

$$\lambda_p = \frac{\zeta K \lambda'}{\lambda'(\zeta - 1) + \zeta K} \quad (21)$$

dla przypadku rzeczywistego izowalentnego izomorfizmu (gdzie: $K = K_M/K_m$, a K_M i K_m – ogólny współczynnik szybkości krystalizacji makroskładnika i mikroskładnika) i scałkowaniu otrzymanego wyrażenia w granicach od początkowego do końcowego przesylenia (ζ_1, ζ_2) uzyskuje się [45] równanie:

$$D_p = \left\{ \left[\frac{(\lambda^o + K) \cdot \zeta_1 - \lambda^o}{(\lambda^o + K) \cdot \zeta_2 - \lambda^o} \right]^{\frac{K \lambda^o}{K + \lambda^o}} - 1 \right\} \cdot \frac{1}{\zeta_1 - 1} \quad (22)$$

Z wzoru (22) można wyciągnąć następujące praktyczne wnioski:

a) jeśli mikro- i makroskładnik tworzą doskonały roztwór stały (wtedy $0,5 < K < 2$), względny początkowy współczynnik przesylenia (ζ_1) nie przekracza 1,15 i następuje całkowita niwelacja przesylenia ($\zeta_2 = 1$), to $D_p \cong \lambda^o \cong D^o_{2/1}$. Dla tego rodzaju układów metodę izotermicznej niwelacji przesylenia można uznać za pewną metodę wyznaczania $D^o_{2/1}$ [46],

b) jeśli mamy do czynienia ze znacznym odchyleniem od roztworu doskonałego, metoda pozwala zbliżyć się do równowagi, lecz nie zapewnia jej osiągnięcia ($D_p \cong \lambda'$) (λ' – kwazirównowagowy logarytmiczny współczynnik współkrystalizacji – odpowiada podziałowi między nieuporządkowaną warstwą powierzchniową a przyległą do niej warstwą roztworu macierzystego) [46],

c) gdy $\lambda^o \gg 1$ oraz $K \approx 1$, $D_p \cong 1/(\zeta_2 - 1)$. D_p jest wówczas bardzo czułe na stopień całkowitej niwelacji przesylenia makroskładnika (tym bardziej, im większe jest λ^o) [46].

Pewną modyfikacją metody pierwszej jest **metoda „pośredniego rozdrabniania kryształów”** [47–48]. Jej zasada odróżnia się od zasady tamtej metody tym, że po 6 godz. mieszania dobrze rozdrobnionych kryształów z roztworem oddziela się je od roztworu macierzystego w wyniku sączenia, suszy, starannie rozdrabnia i znowu doprowadza do kontaktu z roztworem macierzystym przez 6 godz. Dalej powtarza się ten cykl, a po każdej operacji rozdzielania przeprowadza się analizę kryształów i roztworu macierzystego i oblicza współczynnik D_p . Wyznaczone tą metodą współczynniki $D^o_{2/1}$ były w wielu przypadkach [47–48] identyczne z wartościami uzyskiwanymi pierwszą lub drugą metodą.

Inną modyfikacją pierwszej metody jest **metoda częściowej rekrytalizacji** [43]. Zasada jej polega na tym, że do zawiesiny zawierających mikroskładnik kryształów makroskładnika w roztworze wprowadza się wskaźniki promieniotwórcze makro- i mikroskładnika i oznacza po pewnym czasie ich ilości przechodzące do kryształu. Potem, zakładając, że makroskładnik adsorbujący swój wskaźnik sorbuje kwazirównowagowo mikroskładnik, oblicza się współczynnik podziału tego mikroskładnika. Metoda ta prowadzi w wielu przypadkach do dobrych wyników, jednak zawodzi, gdy założenie o kwazirównowagowości wychwytywania mikroskładnika w warunkach rekrytalizacji nie jest spełnione [27, 49].

Za kolejną modyfikację pierwszej metody można uznać **metodę okresowej wymuszonej krystalizacji** (metoda zwrotu). Polega ona na przygotowaniu zawiesiny kryształów zarodkowych w roztworze zawierającym domieszkę. Następnie część zawiesiny odbiera się i ogrzewa do całkowitego rozpuszczenia kryształów. Otrzymany roztwór ochładza się do początkowej temperatury zawiesiny, zapobiegając przy tym wytrąceniu kryształów i zwraca do układu. W rezultacie tego faza ciekła jest przesycona i kryształy zawiesiny zaczynają rosnać wychwytyując domieszkę. Gdy przesylenie fazy ciekłej zostanie zniwelowane, ponownie odbiera się część zawiesiny i postępuje tak samo jak z pierwszą częścią. Wielokrotne powtórzenie operacji zapewnia osiągnięcie równowagi [47].

Metoda Jangga – Gregoriego [27] **izotermicznego odparowania** polega na powolnym odparowaniu nasyconych roztworów w stałej temperaturze w specjalnym urządzeniu w czasie 10–12 godz., co prowadzi do uzyskania niskich stopni krystalizacji (2–4%). Metodę tę stosowano do badania współkrystalizacji makroilości dwóch składników [27, 47]. W porównaniu z innymi metodami dawała ona jednak systematycznie wyższe wartości współczynników współkrystalizacji [47].

3.4. Zależność równowagowych współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ od różnych czynników

Równowagowe współczynniki współkrystalizacji wyznaczane są w takich warunkach, aby były niezależne od warunków hydrodynamicznych i kinetycznych procesu krystalizacji. Zależą one jednak od wielu czynników „zewnątrznych” w stosunku do współkrystalizujących substancji, jak i od czynników „wewnętrznych” (wynikających z właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych tych substancji).

Czynniki „zewnątrzne” mają charakter chemiczny lub niechemiczny. Zależą one od rodzaju i składu rozpuszczalnika – fazy ciekłej, obecności jonów lub innych substancji obcych, obecności czynników kompleksujących, pH roztworu, z którego prowadzi się krystalizację, oraz od warunków procesu (np. temperatury).

Do czynników „wewnętrznych” można zaliczyć:

- **właściwości pierwiastków tworzących współkrystalizujące jony** (ich elektrojemności);
- **właściwości samych jonów** (ich ładunki, promienie, twardości kationowe i anionowe, energie hydratacji, konfiguracje elektronowe);

- **właściwości współkryształizujących związków** (ich rozpuszczalności w wodzie lub innych rozpuszczalnikach, energie ich sieci krystalicznych, struktury i parametry ich sieci przestrzennych, maksymalna wzajemna rozpuszczalność tych związków w fazie stałej i ciepła tworzenia przez nie roztworów stałych, a także, w przypadku substancji izodimorficznych, energie ich przejścia fazowego - $\Delta\mu^{\circ}_{II \rightarrow I}$).

Tylko nieliczne wymienione czynniki występują bezpośrednio w równaniach na współczynnik równowagowy współkryształizacji (15, 15a, 19, 19a) wyprowadzonych na drodze rozważań termodynamicznych. Wpływ większości z nich nie jest bezpośrednio widoczny, lecz może się przejawiać poprzez wartości współczynników aktywności.

Wzory (15, 15a), obok zależności współczynników $D_{2/1}$ od parametrów związanych z różnicami struktury (entalpia swobodna przejścia fazowego $II \rightarrow I$ substancji (2) - $\Delta\mu^{\circ}_{II \rightarrow I}$) ujmują w formie bardzo dogodnej do rozważań [51] ich zależność od trzech innych ważnych czynników:

- termodynamicznego współczynnika współkryształizacji:

$$(D_{2/1}^{\circ})^{\frac{1}{b}} = \left(\frac{C_{01} \cdot \gamma_{C01}}{C_{02} \cdot \gamma_{C02}} \right)^{\frac{v}{b}} = \left(\frac{m_{01} \cdot \gamma_{m01}}{m_{02} \cdot \gamma_{m02}} \right)^{\frac{v}{b}} \quad (23)$$

- poprawki na wzajemne oddziaływania w roztworze stałym, wyrażone przez stosunek współczynników aktywności - f_1/f_2 (24)
- poprawki na wzajemne oddziaływania w roztworze wodnym, wyrażone przez stosunek współczynników aktywności - $\left(\frac{\gamma_{C2}}{\gamma_{C1}} \right)^{\frac{v}{b}}, \left(\frac{\gamma_{m2}}{\gamma_{m1}} \right)^{\frac{v}{b}}$ (25)

Obecnie omówię aktualny stan wiedzy na temat wpływu wymienionych powyżej czynników na współczynniki współkryształizacji $D_{2/1}$.

3.4.1. Współczynniki współkryształizacji a rozpuszczalność współkryształizujących soli

Wpływ rozpuszczalności na współczynniki $D_{2/1}$ ujmuje przedstawiona powyżej prosta zależność (23), która w sposób ścisły jest spełniona dla stosunkowo nielicznych układów krystalizacyjnych, w których izowalentne substancje izomorficzne tworzą doskonałe roztwory ciekłe i stałe.

Jednak postać funkcji $D_{2/1} = f(m_{01}/m_{02})$, ($D_{2/1} = f(C_{01}/C_{02})$) zależy od typu współkryształizujących soli i rodzaju współkryształizującego jonu (współczynniki v i b) oraz od

tego, w jaki sposób na współczynniki aktywności obu substancji w ich nasyconych roztworach binarnych oraz w roztworze trójskładnikowym wpływa sama ich rozpuszczalność. Można tu wyróżnić następujące przypadki:

- a) dla doskonałych binarnych roztworów wodnych obu składników mamy: $\gamma_{m01} = \gamma_{m02} = 1$, lub $\gamma_{m01} = \gamma_{m02}$ ($\gamma_{C01} = \gamma_{C02} = 1$, lub $\gamma_{C01} = \gamma_{C02}$), co prowadzi do prostej zależności:

$$D_{2/1} \cong \left(\frac{m_{01}}{m_{02}} \right)^{\frac{v}{b}} \quad \text{lub} \quad D_{2/1} \cong \left(\frac{C_{01}}{C_{02}} \right)^{\frac{v}{b}} \quad (26)$$

Zależność ta jest podstawą doświadczalnej prawidłowości Ruffa [52], zgodnie z którą faza stała wzbogaca się w domieszkę trudniej rozpuszczalną (jeżeli $C_{01}/C_{02} > 1$ to $D_{2/1} > 1$).

Podobną zależność uzyskał Balarew [32,53] rozważając zmiany współczynników aktywności obu izowalentnych składników izomorficznych w ich trójskładnikowych roztworach wodnych spełniających regułę addytywności [54].

- b) w układach, gdzie $\gamma_{C0i} \cong \frac{\eta}{\sqrt{C_{0i}}}$, ($\eta = \text{const.}$) lub $\gamma_{m0i} \cong \frac{\eta'}{\sqrt{m_{0i}}}$ (roztwory alunów oraz soli podwójnych typu $M^I_2M^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) otrzymuje się zależność [55]:

$$D_{2/1} = \left(\frac{C_{01} \cdot \gamma_{C01}}{C_{02} \cdot \gamma_{C02}} \right)^{\frac{v}{b}} = \left(\frac{C_{01} \cdot \sqrt{C_{02}}}{C_{02} \cdot \sqrt{C_{01}}} \right)^{\frac{v}{b}} = \left(\frac{C_{01}}{C_{02}} \right)^{\frac{v}{2b}} \quad \text{lub} \quad D_{2/1} = \left(\frac{m_{01}}{m_{02}} \right)^{\frac{v}{2b}} \quad (27)$$

Konkretne wykładniki potęg przy stosunku rozpuszczalności obu składników dla poszczególnych typów soli przedstawione są w tablicy 3.

W niektórych układach (np. etylosiarczany lantanowców i aktynowców) korelacja między współczynnikami współkryształizacji a rozpuszczalnością była tak ścisła, że wyznaczone dla tych związków wartości $D_{2/1}$ pozwoliły na oszacowanie ich rozpuszczalności [56]. Miało to duże znaczenie, gdyż w przypadku np. etylosiarczanu prometu(III) w ogóle nie można eksperymentalnie wyznaczyć rozpuszczalności tej soli.

Niekiedy zgodność eksperymentalnych współczynników $D_{2/1}$ z obliczonymi na podstawie stosunku rozpuszczalności obu soli była lepsza niż z wartościami $D^{\circ}_{2/1}$ wyznaczonymi na podstawie stosunków aktywności tych soli [5].

Tablica 3

Wykładniki potęg przy stosunku rozpuszczalności $\frac{C_{01}}{C_{02}} \left(\frac{m_{01}}{m_{02}} \right)$ dla różnych typów soli

Lp.	Typ soli	Rodzaj jonu	v	b	Wykładnik potęgi
1.	$M\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	M^{2+}	2	1	2
2.	$M'_2\text{SO}_4 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	M^+	3	2	1,5
3.	$M^I M^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	M^+	4	1	2
4.	$M^I M^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	M^{3+}	4	1	2
5.	$M^I_2 M^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	M^+	5	2	1,25
6.	$M^I_2 M^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	M^{2+}	5	1	2,5
7.	$M(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	M^{2+}	3	1	3
8.	$M\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	M^{2+}	3	1	3
9.	$M(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	M^2	3	1	3
10.	$M(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	M^{2+}	3	1	3
11.	MX	M^+	2	1	2

$X^- \{ \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-, \text{ClO}_3^-, \text{ClO}_4^-, \text{MnO}_4^- \}$

3.4.2. Współczynniki współkrystalizacji a czynnik geometryczny

Czynnik geometryczny, określony różnicą rozmiarów wzajemnie zastępujących się jonów, od dawna był uważany za jeden z najistotniejszych, jeśli chodzi o wpływ na występowanie izomorfizmu, począwszy od empirycznej reguły Goldschmidta [37] postulującej 15% granicę względnej różnicy promieni jonowych ($\Delta r/r$, gdzie $\Delta r = r_2 - r_1$; $r_2 > r_1$) dla występowania izomorficznego podstawienia. Inni badacze uważali, że różnica ta nie może być większa od 5%. Doświadczenie wskazuje, że różnica ta zależy jeszcze od wielu innych czynników (m. in. elektroujemności) i dla różnych układów, w różnych warunkach zmienia się w dość szerokich granicach [57].

Początkowo poszukiwano korelacji pomiędzy współczynnikami $D_{2/1}$ i $\Delta r/r$ lub używano w obliczeniach $\Delta r/r_1$. Jednak takie podejście wg Urusova [58] nie jest właściwe, ponieważ izomorfizm nie jest właściwością wyłącznie danej pary podstawiających się jonów, a jest zdefiniowany przez układ krystalograficzny i parametry komórki elementarnej kryształów danego związku chemicznego. Z tego względu należy brać pod uwagę względną różnicę odległości międzyjonowych (międzyatomowych) w dwóch związkach $\Delta \mathfrak{R}/\mathfrak{R}$, a nie $\Delta r/r_1$. ($\Delta \mathfrak{R} = \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2$, a $\mathfrak{R} = x_1 \mathfrak{R}_1 + x_2 \mathfrak{R}_2$ jest średnią odległością międzyatomową).

Czynnik geometryczny ma wpływ głównie na odchylenie rzeczywistych roztworów stałych od doskonałości, czyli na entalpię mieszania ΔH_m , która jest związana z ze stosunkiem

współczynników aktywności w fazie stałej równaniem (17). Wg teorii izomorficznej mieszalności [58] ΔH_m zależy od kwadratu $\Delta \mathfrak{R}/\mathfrak{R}$ (np. dla halogenków litowców $\Delta H_m = x_1 x_2 [a_r (\Delta \mathfrak{R}/\mathfrak{R})^2]$). Obliczone z tego wzoru wartości $D_{2/1}$ ściśle korelowały z wartościami wyznaczonymi eksperymentalnie dla domieszek jednododatnich kationów w halogenkach litowców podczas krystalizacji ze stopu [59]. Jednak sprawdzona przez tego samego autora [33] korelacja współczynników $D_{2/1}$ dla tych samych domieszek podczas krystalizacji z roztworów wodnych z $(\Delta \mathfrak{R}/\mathfrak{R})^2$ jest znacznie słabsza. Wskazuje to na znaczny wpływ rozpuszczalności odpowiednich soli oraz ich wzajemnych oddziaływań w roztworze wodnym.

3.4.3. Wpływ charakteru wiązania chemicznego

Jednym z najistotniejszych czynników, które zakłócają prostą zależność współczynników $D_{2/1}$ od czynnika geometrycznego (ogranicza stosowalność reguły Goldschmidta), jest różnica polarności wiązań chemicznych zastępujących się składników. W celu wytłumaczenia wpływu tego czynnika używano różnych parametrów tych składników, takich jak m.in. polaryzacja atomów i jonów [60] lub potencjały jonizacji [61].

Wielu autorów [58, 62–64] zaleca użycie różnicy elektroujemności pierwiastków jako ilościowego kryterium polarności wiązania chemicznego, a Urusov [58] przedstawia następujący półempiryczny wzór, który ujmuje wpływ tej różnicy na ΔH_m , a przez to na współczynniki aktywności składników fazy stałej:

$$\Delta H_m = x_1 \cdot x_2 \cdot \left[\frac{332 \cdot A \cdot (\Delta \varepsilon)^2}{\mathfrak{R}} + C \cdot (k+l) \cdot n \cdot z_A \cdot z_X \cdot \left(\frac{\Delta \mathfrak{R}}{\mathfrak{R}} \right)^2 \right] \quad (28)$$

gdzie: x_1, x_2 – ułamki molowe dwóch składników, A – stała Madelunga dla kryształu typu $A_k X_l$, $\Delta \varepsilon$ – różnica elektroujemności wzajemnie zastępujących się pierwiastków, C – stała zdefiniowana przez ściślność kryształu, k, l – współczynniki stechiometryczne we wzorze $A_k X_l$, n – liczba koordynacji jonu metalu, z_A i z_X – stopnie utlenienia anionu i kationu, $\Delta \mathfrak{R} = \mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2$ jest różnicą odległości międzyatomowych składników, a \mathfrak{R} – średnią odległością międzyatomową w kryształach mieszanych, wyznaczoną z reguły Vegarda:

$$\mathfrak{R} = x_1 \mathfrak{R}_1 + x_2 \mathfrak{R}_2 = \mathfrak{R}_1 + x_2 \Delta \mathfrak{R} = \mathfrak{R}_2 + x_1 \Delta \mathfrak{R}$$

O wielkim znaczeniu tego parametru świadczy kompletny brak podstawienia AgBr w NaBr, czy AgCl w NaCl podczas krystalizacji ze stopu, mimo że $\Delta \mathfrak{R}/\mathfrak{R}$ jest bardzo małe.

Jednak duże różnice elektroujemności $\Delta\epsilon$ uważa się za przyczynę granicznie niskiej rozpuszczalności halogenków srebra w fazie stałej [58].

Rodzaj zależności $\log D_{2/1}$ od różnicy elektroujemności podstawiających się jonów nie jest ściśle określony. Urusov [58] przyjmuje zależność od $(\Delta\epsilon)^2$, a Balarev [32] podaje formę ogólniejszą bez konkretnych współczynników i wykładników. W tym przypadku ważne jest ustalenie, czy znak różnicy $\Delta\epsilon$ ma wpływ na możliwość podstawienia izomorficznego (jednostronny izomorfizm) [65]. Podczas krystalizacji z roztworów wodnych w temperaturach mniejszych od 50°C można się spodziewać, że hydratacyjna otoczka współkrystalizującego jonu będzie mieć pewien wpływ buforujący i jednostronne podstawienie będzie mało zaznaczone. Jednak istnieją przykłady wskazujące na prawdopodobieństwo występowania tego zjawiska również i w tym przypadku [5]. Problem ten wymaga wyjaśnienia.

3.4.4. Wpływ konfiguracji elektronowej

Jony metali M(II) (M(III)) mogą być podzielone na dwie grupy różniące się konfiguracją elektronową:

– jony o całkowicie zapełnionej podpowłoce elektronowej d (closed shell ions) $\{\text{Ca}^{2+}(\text{s}^2\text{p}^6), \text{Mg}^{2+}(\text{s}^2\text{p}^6), \text{Al}^{3+}(\text{s}^2\text{p}^6), \text{Sr}^{2+}(\text{s}^2\text{p}^6), \text{Ba}^{2+}(\text{s}^2\text{p}^6), \text{Zn}^{2+}(\text{s}^2\text{p}^6\text{d}^{10}), \text{Cd}^{2+}(\text{s}^2\text{p}^6\text{d}^{10})\}$. Do grupy tej zaliczamy też jony d -elektronowe, pod warunkiem, że są w stanie wysokospinowym, który zostaje zachowany podczas zmian symetrii pola krystalicznego (np. Mn^{2+} , Fe^{3+} (d^5 wysokospinowe)). Dla jonów tych energia stabilizacji pola krystalicznego (CFSE) jest równa zero i energia ich związków o koordynacji jonowej jest niezależna od przestrzennej orientacji wiązań metal–ligand. Dzięki temu możliwa jest w tych związkach deformacja struktury, głównie kątów (deformacja kątowa) [66].

– jony o niecałkowicie zapełnionej podpowłoce elektronowej d (open shell ions) $\{\text{Cr}^{3+}(\text{d}^3), \text{Fe}^{2+}(\text{d}^6), \text{Co}^{2+}(\text{d}^7), \text{Ni}^{2+}(\text{d}^8), \text{Cu}^{2+}(\text{d}^9)\}$. Jony te mają energię stabilizacji pola krystalicznego różną od zera. Ich energia zależy od orientacji przestrzennej wiązań metal – ligand i preferowane są te struktury, dla których CFSE ma wartość maksymalną. Jeśli przy zewnętrznym wpływie wymagającym dodatkowej deformacji wielościanu koordynacyjnego zyskana energia jest mniejsza od strat CFSE, to deformacja ta nie pojawi się lub będzie bardzo słaba. Wpływ CFSE polega właśnie na przeciwdziałaniu wpływowi zewnętrznemu i określa różnice między jonami o zamkniętych i otwartych podpowłokach: w strukturach

krystalicznych, w zdolności do tworzenia kryształów mieszanych i soli podwójnych oraz w procesach tworzenia pewnych kompleksów w roztworze [32].

Energia stabilizacji pola krystalicznego stanowi tylko 5–10% całkowitej energii kryształu [32], dlatego zaznacza się wyłącznie w przypadkach, kiedy różnice energetyczne pomiędzy dwiema formami krystalicznymi możliwymi do otrzymania w danym układzie (np. formy polimorficzne pewnej soli, różne hydraty lub sole podwójne) są na tyle małe, że mogą być skompensowane przez CFSE. Wpływ ten jest widoczny przy porównaniu właściwości takich samych związków chemicznych różnych metali przejściowych o identycznych strukturach krystalicznych. Na przykład podczas krystalizacji mieszanych kryształów izostrukuralnych dihydratów mrowczanów M(II), w przypadku jonów „closed shell” współczynniki współkrystalizacji obliczone za pomocą równania $D_{2/1} = \left(\frac{m_{01}}{m_{02}}\right)^2$ zgadzały się

z wartościami wyznaczonymi doświadczalnie, a dla jonów „open shell”, w celu uzyskania takiej zgodności konieczne było uwzględnienie wpływu CFSE i obliczanie współczynnika współkrystalizacji ze wzoru: $\ln D_{2/1} = 2 \ln \left(\frac{m_{01}}{m_{02}}\right) + \frac{c}{RT} \cdot \Delta\epsilon$, gdzie $\Delta\epsilon$ – jest różnicą CFSE między jonom gospodarza i zanieczyszczenia, a c – stałą wartością doświadczalną [32].

Wpływ konfiguracji elektronowej jest bardziej widoczny w fazie stałej i jest on uwzględniony przez wyrażenie $w_3 \cdot \psi(\Delta\epsilon)$, znajdujące się w członie eksponencjalnym równań (19, 19a). Szczególnie duży wpływ ma konfiguracja elektronowa tych jonów „open shell”, w których orbitale e_g i t_{2g} zapełnione są nierównomiernie. Zgodnie z teorią Jahn–Tellera, kompleks takiego jonu nie może mieć formy regularnego oktaedru i powinien być w jakiś sposób zniekształcony [67]. Rozszczepienie nierównomiernie obsadzonego orbitalu e_g jonu Cu^{2+} prowadzi do obniżenia symetrii struktury jego pentahydratu siarczanu z rombowej do trójskośnej, a rozszczepienie nierównomiernie obsadzonego orbitalu t_{2g} jonów Fe^{2+} i Co^{2+} prowadzi do obniżenia symetrii struktury ich heptahydratów siarczanów z rombowej do jednoskośnej [34, 68]. Taka zmiana struktury ma wpływ na efekty współkrystalizacji domieszek, co zostanie dalej omówione.

3.4.5. Wpływ struktury współkrystalizujących substancji

Wpływ struktury zaznaczony jest wyraźnie podczas współkrystalizacji w układach izodimorficznych (gdy istnieje polimorficzna forma substancji (2) o strukturze (I), niestabilna w warunkach krystalizacji, która jest zbliżona do struktury substancji (1)). Wpływ ten jest tym większy, im większa jest różnica struktur i (zwłaszcza w przypadku współkrystalizacji ze stopu) im większa jest różnica między temperaturą krystalizacji a temperaturą przejścia fazowego substancji (2) z formy (II) do formy (I). Miarą ilościową różnicy struktur jest entalpia swobodna przejścia fazowego $\mu_{II \rightarrow I}^0$. Im większa jest jej wartość, tym niższy jest współczynnik $D_{2,III,I}$. Przejawem istnienia tej energii jest duża różnica między wartościami współczynnika współkrystalizacji: obliczoną za pomocą uproszczonego wzoru (26), a wyznaczoną eksperymentalnie ($D_{2,III,I}$) dla soli (1) i (2) o zbliżonych wartościach czynników geometrycznych ($\Delta R \approx 0$) i elektroujemności ($\Delta \varepsilon \approx 0$) oraz zbliżonych właściwościach w roztworze wodnym ($\frac{\gamma_{C1}}{\gamma_{C1}} = 1$). Różnica ta mogłaby być wykorzystana do obliczenia energii przejścia fazowego z równania:

$$\Delta \mu_{II \rightarrow I}^0 = RT \ln \left(\frac{C_{10(I)}}{C_{20(I)}} \right)^{\frac{v}{b}} - RT \ln D_{2,III,I} \quad (29)$$

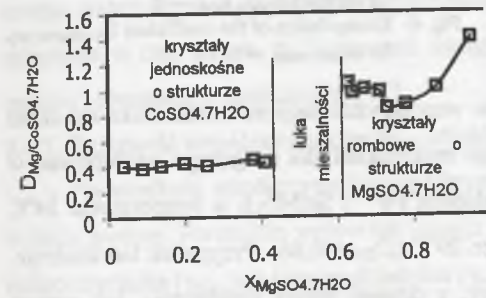
gdyby znana była rozpuszczalność w danych warunkach metastabilnej fazy składnika (2) – $C_{20(I)}$. Jak dotąd, brak jednak danych literaturowych na temat takich rozpuszczalności w układach $MSO_4 \cdot nH_2O$ [5]. Zakłada się więc, że w przybliżeniu:

$$\Delta \mu_{II \rightarrow I}^0 \cong RT \ln \left(\frac{C_{10(I)}}{C_{20(II)}} \right)^{\frac{v}{b}} - RT \ln D_{2,III,I} \quad (30)$$

Wyznaczone w ten sposób wartości $\Delta \mu_{II \rightarrow I}^0$ zostały podane przez Balarewa [32] dla 27 izodimorficznych układów krystalizacyjnych $MSO_4 \cdot nH_2O - M'SO_4 \cdot n'H_2O$ (tablica XVII, aneks 8). Z ich zestawienia wynika, że różnią się one dla każdego układu i są średnio największe dla przejścia od struktury trójskośnej do rombowej, a najmniejsze dla przejścia od struktury jednoskośnej do rombowej (lub na odwrót). Ponadto należy się spodziewać, że nawet dla tego samego izodimorficznego układu krystalizacyjnego wartości $\Delta \mu_{II \rightarrow I}^0$ będą się różnić u różnych autorów, skoro wartości $D_{2,III,I}$ wzięte do ich obliczeń z różnych źródeł są różne (jak wynika z zestawienia tych współczynników zamieszczonego w tablicy I, aneksu 2).

3.4.6. Wpływ składu fazy stałej i innych własności współkrystalizujących substancji w fazie stałej

Z powyżej opisanym wpływem struktury wiąże się wpływ składu fazy stałej na współczynnik D_{211} . W przypadku gdy skład tej fazy, złożonej z dwóch izomorficznych substancji zmienia się w sposób ciągły, ale bez znacznej zmiany jej struktury, współczynnik współkrystalizacji trzeciej, izomorficznej z nimi substancji, występującej w mikroilościach ulega również stopniowej zmianie (np. współczynnik podziału Ra^{2+} pomiędzy roztwór macierzysty a roztwór stały $(Ba,Pb)(NO_3)_2$ [14]).



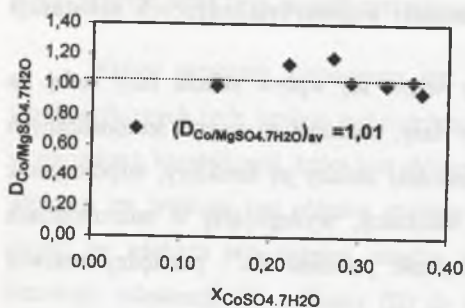
Rys. 2. Zależność $D_{Mg/CoSO_4 \cdot 7H_2O}$ od ułamka molowego $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ w fazie stałej ($x_{MgSO_4 \cdot 7H_2O}$) [71]

Fig. 2. The dependence of $D_{Mg/CoSO_4 \cdot 7H_2O}$ on mole fraction of $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ in the solid phase ($x_{MgSO_4 \cdot 7H_2O}$) [71]

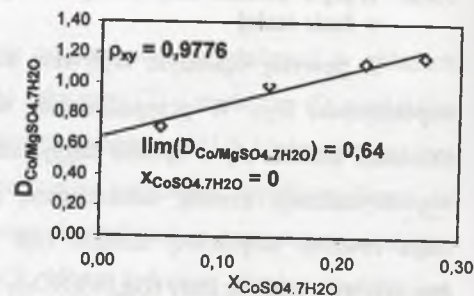
Zmiany współczynnika D_{211} obserwuje się również, gdy współkrystalizują dwie substancje izodimorficzne, wykazujące lukę mieszalności w fazie stałej. Na przykład w istniejących dwóch obszarach roztworów stałych, kryształach jednoskośnych i kryształach rombowych (rys. 2) o strukturach identycznych z czystymi substancjami ($CoSO_4 \cdot 7H_2O$ i $MgSO_4 \cdot 7H_2O$), następuje ciągła zmiana współczynnika D_{211} wraz ze zmianą składu fazy stałej. Natomiast przy przejściu z jednego obszaru do drugiego zmiana ta jest skokowa. Jednak nawet w jednym obszarze charakter zmian współczynnika D_{211} może uniemożliwić jednoznaczna ekstrapolację D_{211} dla mikroilości jednego ze współkrystalizujących składników (do wartości x dążących do zera). Przykład tego jest podany rysunkach 3 i 4, na których przedstawiona jest zależność współczynnika $D_{Co/MgSO_4 \cdot 7H_2O}$ od $x_{CoSO_4 \cdot 7H_2O}$.

Średnia wartość $D_{Co/MgSO_4 \cdot 7H_2O}$ jest równa 1.01, a wartość ekstrapolowana na podstawie zależności liniowej o wysokim współczynniku korelacji ($\rho_{xy} = 0,9776$) – 0,64. Wartość doświadczalna D_{exp} dla 45–700 ppm Co^{2+} wynosi $0,88 \pm 0,03$ [28].

Niekiedy dodatek do fazy stałej makroilości drugiego składnika o odmiennej strukturze ma na celu zdefektowanie struktury pierwotnej, z czym wiąże się zwiększona zdolność sorpcyjna fazy stałej wobec niektórych kationów z fazy wodnej (np. aktywowany m.in. przez $CaSO_4$ sorbent $BaSO_4$ do selektywnego wydzielania małych ilości $^{90}Sr^{2+}$ [70]).



Rys. 3. Średnia wartość współczynnika $D_{Co/MgSO_4 \cdot 7H_2O}$ w zakresie $0 < x_{CoSO_4 \cdot 7H_2O} < 0,4$
 Fig. 3. The mean value of the coefficient $D_{Co/MgSO_4 \cdot 7H_2O}$ in the range $0 < x_{CoSO_4 \cdot 7H_2O} < 0,4$



Rys. 4. Ekstrapolacja współczynnika $D_{Co/MgSO_4 \cdot 7H_2O}$ do wartości $x_{CoSO_4 \cdot 7H_2O} \rightarrow 0$
 Fig. 4. Extrapolation of the coefficient $D_{Co/MgSO_4 \cdot 7H_2O}$ for $x_{CoSO_4 \cdot 7H_2O} \rightarrow 0$

Duży wpływ na wartości współczynników współkrystalizacji mikroskładnika ma skład fazy stałej, gdy złożona jest ona tylko z jednego makroskładnika mogącego występować w różnych formach uwodnionych (np. współkrystalizacja Pb^{2+} z $Sr(NO_3)_2$ w temperaturze $34^\circ C$ ($D_{2/1} = 3,3$) lub z $Sr(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ w temperaturze $29^\circ C$ ($D_{2/1} = 0,66$). Przypadek ten ilustruje, z jednej strony, omówiony już wpływ struktury, z drugiej strony uwidacznia, jak wzrost temperatury poprzez dehydratację jonów może wpłynąć na rodzaj wydzielanych hydratów w fazie stałej i na jej strukturę, a przez to na współczynniki podziału $D_{2/1}$ [14].

Współczynniki $D_{2/1}$ powinny zależeć także od zdolności dwóch substancji do mieszania się w stanie stałym. Pewną miarą tych zdolności jest entalpia mieszania oraz maksymalna rozpuszczalność wzajemna w fazie stałej. Wpływ pierwszego z powyższych czynników trudno jest ocenić, gdyż dla wielu złożonych substancji (np. hydratów soli) brak jest odpowiednich danych. Wynika to zarówno z trudności wyznaczenia entalpii mieszania z powodu bardzo niewielkiej ich wartości (kilka rzędów wielkości niższych od ciepła tworzenia czystych składników [72] czy ich rozpuszczania – tablica III aneksu 4), jak i niemożliwości ich obliczenia dla bardziej złożonych związków niż halogenki litowców. To ostatnie ograniczenie wynika z powodu braku odpowiedniej teorii [73].

Znana jest natomiast prosta zależność współczynników podziału domieszki od ich maksymalnej rozpuszczalności w fazie stałej podczas krystalizacji germanu i krzemu [74], magnezu [75] oraz kilkudziesięciu stopionych metali [76]. We wszystkich przypadkach współczynniki podziału (D) były proporcjonalne do maksymalnej rozpuszczalności domieszki w fazie stałej (C_{MAX}^s): $D_{2/1} = A \cdot C_{MAX}^s$. W przypadku stopionych metali o liczbie atomowej

$N < 50$ współczynnik proporcjonalności był jednakowy ($A \cong 0,083$), a dla metali cięższych ($N > 50$) spełniona była zależność: $\log A = -0,004N - 1,07$ [76]. Analogiczne zależności współczynników współkrystalizacji (podczas krystalizacji soli z roztworów wodnych) od maksymalnej ich rozpuszczalności w fazie stałej nie były dotąd analizowane.

Wpływ niektórych właściwości substancji w fazie stałej na efekty współkrystalizacji znalazł swój wyraz m. in. w regułach Goldschmidta [37] czy Ringwooda [77], stosowanych w geochemii. Dotyczą one sposobów podstawiania się domieszki w fazie stałej. Reguły te prowadzą jednak niekiedy do wniosków niezgodnych z danymi eksperymentalnymi. Dane te można zinterpretować dopiero po uwzględnieniu stanu energetycznego domieszki i głównego składnika w obu fazach, tj. biorąc pod uwagę zarówno ich energie sieci krystalicznej, jak i energie solwatacji w fazie ciekłej [78].

3.4.7. Zależność współczynników $D_{2/1}$ od składu fazy wodnej

Na wielkość współczynnika współkrystalizacji mogą wpływać również oddziaływania w fazie wodnej. Formalnie wpływ ten ujmują w równaniu (19,19a) współczynniki aktywności mikroskładnika (γ_{m2} , γ_{c2}) i makroskładnika (γ_{m1} , γ_{c1}).

Jeśli działanie różnych czynników w roztworze wodnym wywołuje takie same zmiany obu współczynników aktywności, tak, że $\frac{\gamma_{c1}}{\gamma_{c2}} = \frac{\gamma_{m1}}{\gamma_{m2}} = const.$, to przy niezmiennych

właściwościach fazy stałej wartość $D_{2/1}$ pozostaje stała (np. dodatek HBr podczas współkrystalizacji Ra^{2+} z $BaBr_2$ wpływa w jednakowy sposób na współczynniki aktywności mikro- i makroskładnika, a współczynnik $D_{2/1}$ pozostaje stały [79]; podobnie dodatek słabych elektrolitów ($CH_3COONa + CH_3COOH$), które nie mają jonów wspólnych z mikro- i makroskładnikiem ($Ra(NO_3)_2$ i $Ba(NO_3)_2$) i nie wchodzi z nimi w reakcje chemiczne, również nie wpływa na wartość $D_{2/1}$ [80]. Gdy jednak w roztworze obecne są substancje, które w niejednakowy sposób oddziałują z jonami makro- i mikroskładnika tworząc niezdisocjowane związki lub połączenia kompleksowe, następuje istotna zmiana współczynników $D_{2/1}$. Na przykład dodatek $CH_3COONa + CH_3COOH$ w układzie $Pb(NO_3)_2 - Ra(NO_3)_2 - H_2O$ powoduje związanie części jonów Pb^{2+} w trudno zdysocjowane octany, co prowadzi do obniżenia ich aktywności i w efekcie do wzrostu współczynnika współkrystalizacji radu [80].

Istotny wpływ na wartości współczynnika podziału $D_{2/1}$ ma obecność substancji kompleksujących. W przypadku tworzenia kompleksów zarówno przez makroskładnik, jak

i mikroskładnik związków pomiędzy współczynnikiem podziału $D_{2/1}^k$ mierzonym w obecności czynnika kompleksującego a współczynnikiem podziału, gdy czynnik kompleksujący jest nieobecny ($D_{2/1}$), wyrażony jest równaniem [81]:

$$D_{2/1}^k = D_{2/1} \cdot \frac{1 + \frac{[ML]}{[M]}}{1 + \frac{\beta}{\beta'} \cdot \frac{[ML]}{[M]}}$$

gdzie β (β') – stała trwałości kompleksu mikroskładnika (makroskładnika), $[ML]$ – stężenie makroskładnika związanego w kompleks, $[M]$ – stężenie makroskładnika niezwiązanego w kompleks. Z wzoru tego wynika, że jeśli $\beta/\beta' > 1$ (trwałość kompleksu z mikroskładnikiem jest większa), to $D_{2/1}^k < D_{2/1}$ (mikroskładnik współkrystalizuje w mniejszym stopniu) i na odwrót.

Gdy w roztworze tworzą się tylko kompleksy z mikroskładnikiem (ML_n),

$$D_{2/1}^k = \frac{D_{2/1}}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i \cdot [L]^i}$$

gdzie β_i – skumulowane stałe trwałości kompleksu mikroskładnika, $[L]$ – stężenie wolnego liganda [82].

Wpływem kompleksowania mikroskładnika w fazie ciekłej można wytłumaczyć duże rozbieżności między wyznaczonymi eksperymentalnie wartościami współczynnika współkrystalizacji jonów Ag^+ z $NaCl$ ($D_{Ag/NaCl} = 21$) a wartością obliczoną za pomocą uproszczonego wzoru, który nie bierze pod uwagę tych oddziaływań w fazie ciekłej ($D^0 = 2 \cdot 10^{10}$). Po uwzględnieniu współczynnika aktywności Ag^+ w nasyconym roztworze $NaCl$, obliczonego za pomocą wzoru $\gamma_2 = \gamma_2' \left(1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [Cl]^i \right)$ ($\gamma_2 = 4,8 \cdot 10^{-5}$), obliczona z ogólnego równania wartość współczynnika podziału była tego samego rzędu ($D_{Ag/NaCl} = 38$) [83].

Obecność drugiego mikroskładnika może nie mieć wpływu na współczynniki podziału pierwszego mikroskładnika, jeśli on z pierwszym mikroskładnikiem nie oddziałuje, ani nie zmienia liczby defektów sieci krystalicznej makroskładnika (np. podział Ra^{2+} i izotopu ołowiu RaD^{2+} między roztwór i kryształy $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ zachodzi niezależnie od siebie) [14].

3.4.8. Zależność współczynników współkrystalizacji od temperatury

Wpływ temperatury na współczynniki $D_{2/1}$ jest bardzo złożony. Ze zmianą temperatury zmieniają się rozpuszczalności makro- i mikroskładnika (C_{01} , C_{02}), współczynniki

aktywności w ich roztworach binarnych (γ_{C01} , γ_{C02}), współczynniki aktywności (γ_{C1} , γ_{C2}) jonów obu składników w trójskładnikowym roztworze znajdującym się w równowadze z kryształami mieszanymi (temperatura wpływa na postęp reakcji hydrolizy i kompleksowania tych jonów), a także współczynniki aktywności obu substancji w fazie stałej (f_1 , f_2) (temperatura wpływa na entalpię ich mieszania w fazie stałej). Ze wzrostem temperatury w różnych układach krystalizacyjnych wszystkie te zmiany mogą następować w różnych kierunkach. Stąd obserwuje się wtedy zarówno wzrost współczynnika współkrystalizacji, jak i jego obniżenie, albo w szczególnym przypadku kompensacji zmian wymienionych wielkości, zachowanie jego stałej wartości. Zmiany $D_{2/1}$ następują na ogół w sposób ciągły, o ile w zakresie zmienności temperatury nie zachodzi przemiana polimorficzna jednego ze składników. Gdy taka przemiana jest możliwa, następuje skokowa zmiana współczynnika $D_{2/1}$ związana z przejściem z zakresu izomorfizmu obu substancji do zakresu izodimorfizmu. Wyznaczenie temperatur, w których następuje skokowa zmiana współczynników współkrystalizacji, pozwoliło na znalezienie temperatur przejść fazowych dla wielu hydratów siarczanów metali(II) [26,84–85, 87] oraz przewidywanie istnienia w pewnych warunkach nieznanymi dotąd hydratów niektórych soli [26, 87–90].

Obserwacja zmian współczynników $D_{2/1}$ wywołanych zmianą temperatury może doprowadzić do znalezienia takich zakresów zmian tego parametru, w których współczynniki te dla niektórych mikroskładników mają bardzo niskie wartości, co można wykorzystać do krystalizacyjnego oczyszczania makroskładnika od danego mikroskładnika [84,87].

3.5. Próby obliczeń współczynników podziału

Oprócz przedstawionej powyżej analizy eksperymentalnych zależności współczynników podziału od różnych czynników, mającej charakter jakościowy lub półilościowy, dokonywano również prób obliczeń współczynników $D_{2/1}$ za pomocą mniej lub bardziej złożonych wzorów. Zestawienie rodzajów układów krystalizacyjnych, ich liczby, rodzaju stosowanych wzorów do obliczeń współczynników $D_{2/1}$ oraz błędów tych obliczeń zamieszczone jest w tablicy 4.

Tablica 4

Zestawienie literaturowych prób obliczeń współczynników podziału ($D_{2/1}$, K_D) na podstawie właściwości chemicznych i fizykochemicznych makroskładnika i mikroskładnika

Faza ciekła podczas krystalizacji	Układ krystalizacyjny		Sposób obliczenia współczynników podziału (wzór)	Błędy obliczenia współczynnika podziału Δ [%]**			Liczba wyników	Literatura	
	składnik (1) makroskładnik	składnik (2) mikroskładnik		min.	maks.	średni			
Roztwór wodny	RbCl, RbBr, RbI	K ⁺	(1), (2)	3*	9*	6*	3	[91]	
Stop	KCl, KBr, NaCl	Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , F ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	(3)	0	75	25	15	[92]	
Roztwór wodny	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺ , Zn ²⁺	(4), (5)	43 (28)	74 (30)	56 (29)	2	[33]	
	NiSO ₄ ·7H ₂ O	Mg ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺	(4)	12	68	36	3		
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺		11	104	43	3		
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Co ²⁺		8	61	29	3		
	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺ , Fe ²⁺ , Zn ²⁺		9	53	36	3		
	NaCl, KCl, KBr, KI,	K ⁺ , Rb ⁺ , Na ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻	(6)	0	98	37	13		
	RbCl, RbI	K ⁺		8	35	22	2		
	BaSO ₄	Sr ²⁺ , Pb ²⁺ , CrO ₄ ²⁻		64	99	87	3		
	SrSO ₄	Ba ²⁺ , Pb ²⁺		15	65	40	2		
	BaCO ₃ , CaCO ₃ , SrCO ₃	Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Zn ²⁺		16	84	49	4		
	PbMoO ₄ , AgCl, ZnS	CrO ₄ ²⁻ , Br ⁻ , Cd ²⁺		18	78	57	3		
	NaCl	Ag ⁺ , TI ⁺ , Pb ²⁺	(4)	2.10 ⁸	1.10 ¹²	4.10 ¹¹	3		
Ag ⁺		(7)	37	5.10 ⁹	2.10 ⁹				
KCl	TI ⁺ , Pb ²⁺	(**)	14	14	14	1			
		4 (7)	8.10 ⁵ (12)	2.10 ⁶ (2200)	1.10 ⁶ (1106)	3			
BaCl ₂ , LiCl, NaBr	Pb ²⁺		2.10 ⁸ (60)	1.10 ¹⁴ (2.10 ⁶)	4.10 ¹³ (5.10 ⁵)	3			
Roztwór wodny	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Zn ²⁺ , Ni ²⁺	(1)	16	27	22	2	[83]	
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Co ²⁺		0	0	0	1		
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Mg ²⁺ , Ni ²⁺		6	37	22	2		
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Mg ²⁺		2	44	23	3		
	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Fe ²⁺ , Zn ²⁺		1	15	8	2		
	Mg(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Ni ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺		0	27	9	3		
	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Mg ²⁺ , Zn ²⁺		0	0	0	2		
	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Mg ²⁺ , Co ²⁺		8	50	29	2		
	Ba(NO ₃) ₂	Sr ²⁺		0	0	0	1		
	NaCl	K ⁺ , Ag ⁺ , Br ⁻			28	81	56		3
	KCl	Na ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , Br ⁻ , I ⁻			0	30	7		5
	KBr	Rb ⁺ , Cl ⁻ , I ⁻		(8)	3	60	35		3
KI	Na ⁺ , Rb ⁺ , Cl ⁻		24	60	42	3			
RbCl, RbBr, RbI	K ⁺ , Cs ⁺		0	40	16	4			
CsCl, CsI ₃ , CsNO ₃ , CsI ₂ Br ₂ , Cs ₂ TeCl ₆ ^(a) , Cs ₂ TeBr ₆ ^(a) , Cs ₇ TeI ₆ ^(a)	Rb ⁺		12	200	89	7			
Roztwór wodny	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Fe ²⁺ , Ni ²⁺	(9)	2	4	3	2	[23]	
	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Co ²⁺		8	8	8	1		
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺ , Mg ²⁺		2	33	17	2		
	(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Mg ²⁺		8	8	8	1		
(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Fe ²⁺		17	17	17	1			

c.d. tablicy 4

Faza ciekła podczas krystalizacji	Układ krystalizacyjny		Sposób obliczenia współczynników podziału (wzór)	Błędy obliczenia współczynnika podziału Δ [%]**			Liczba wyników	Literatura
	składnik (1) makroskładnik	składnik (2) mikroskładnik		min.	maks.	średni		
Roztwór wodny	MSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺	(9)	1	5	3	8	[53]
	NH ₄ M(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	Cr ³⁺ , Al ³⁺ , Fe ²⁺		13	24	17	6	
	M'Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	NH ₄ ⁺ , TI ⁺ , K ⁺		0	6	3	6	
	M'Cr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	NH ₄ ⁺ , K ⁺		13	15	14	2	
	(NH ₄) ₂ M(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺		0	86	24	26	
	M(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Zn ²⁺ , Mn ²⁺		0	0	0	2	
	M(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺		0	170	45	22	
M(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Mg ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺	24	125	59	4			
Roztwór wodny	MSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺	1, (9)	0 (1)	46 (78)	16 (18)	10	[5]
	KCl, KBr, KI, K ₂ SO ₄	Rb ⁺	(9)	18	68	47	4	
	K ₂ SO ₄	CrO ₄ ²⁻				150	1	
	CsCl, RbCl, RbI, CsI, NaCl, KBr	Rb ⁺ , Cs ⁺ , Br ⁻ , I ⁻	(10)	15	115	59	6	

(a) - w obecności odpowiednio: HCl, HBr, HI; * - względne różnice współczynników podziału obliczonych według wzorów (1) i (2); ** - po uwzględnieniu kompleksowania Ag⁺ w roztworze wodnym NaCl.
Wzory wykorzystane do obliczeń:

$$*** \Delta[\%] = \frac{|D_{2/1(obl)} - D_{2/1(eksp)}|}{D_{2/1(eksp)}} \cdot 100\% \quad (1) \quad D_{2/1}^o = \frac{a_{1r}^o}{a_{2r}^o} \quad (2) \quad D_{2/1} = \exp\left(-\frac{\Psi_{2/1}}{RT}\right);$$

$$\Psi_{2/1} = I_{2/1} - A \frac{\mathfrak{R}_1 - \mathfrak{R}_2}{\mathfrak{R}_1 \mathfrak{R}_2} + [X_2(\mathfrak{R}_2) - X_1(\mathfrak{R}_1)], \quad I_{2/1} = -zF(e^o_2 - e^o_1) + (\lambda_2 - \lambda_1) + (I_2 - I_1) - T\Delta S^o_{2/1}$$

A - stała doświadczalna, $\mathfrak{R}_2(\mathfrak{R}_1)$ - odległości międzyjonowe w sieci krystalicznej, z - ładunek jonu, F - stała Faradaya, $e^o_2(e^o_1)$ - potencjały standardowe metali, $\lambda_1(\lambda_2)$ - ciepła sublimacji, $I_1(I_2)$ - potencjały jonizacji, $\Delta S^o_{2/1}$ - entropia, T - temperatura [K], $X_i(\mathfrak{R}_i)$ - współczynnik uwzględniający inne typy oddziaływań oraz energię zerową, a^o_1, a^o_2 - aktywności składników (1) i (2) w ich nasyconych roztworach binarnych

$$(3) \ln K_D = \frac{H_i}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_i} \right) - \frac{390}{\mathfrak{R}} \cdot x_1^2 \left(\frac{\Delta \mathfrak{R}}{\mathfrak{R}_1} \right)^2 \left[\frac{6}{5T} - \frac{1}{2800} \right] \quad (4) D_{2/1} \cong \frac{L_1}{L_2} \quad (5) D_{2/1} = \frac{L_1}{L_2} \cdot \frac{\gamma_2}{\gamma_1}$$

$$(6) \log D = pL_2 - pL_1 - \frac{a \left(\frac{\Delta \mathfrak{R}}{\mathfrak{R}_1} \right)^2}{2,303R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{t} \right) \quad (7) \log D = pL_2 - pL_1 + \log \frac{\gamma_2}{\gamma_1} - \frac{a \left(\frac{\Delta \mathfrak{R}}{\mathfrak{R}_1} \right)^2}{2,303R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{t} \right)$$

$$(8) D_{2/1} = \exp\left(-\frac{\Psi_2 - X_2 + \Phi_2}{v^+ RT}\right); \quad \Psi_2 = -RT \ln \frac{a_{1r}^o}{a_{2r}^o}, \quad X_2 = -v^+ RT \ln \frac{\gamma_2}{\gamma_1}, \quad \Phi_2 = -v^+ RT \ln \frac{f_2}{f_1}$$

$$(9) D_{2/1} = \left(\frac{m_{10}}{m_{20}} \right)^2 \quad (10) D_{2/1} = \left(\frac{a_{1r}^o}{a_{2r}^o} \right)^2 \exp\left(-\frac{\Delta H_m}{v^+ RT}\right); \quad \Delta H_m - \text{wzór (28)}$$

$K_D = x_r/x_c$ - stała podziału; x_r i x_c - ułamki molowe mikroskładnika w fazach: stałej i ciekłej, H_i - ciepło topnienia, L - iloczyn aktywności, T_i - temperatura topnienia, a - stała doświadczalna, H_m - entalpia mieszania, $v^+ = v^+ + v^-$ - współczynniki stechiometryczne soli $K_{v^+}A_{v^-}$; $\gamma_i(\gamma_j)$ - współczynniki aktywności jonów w roztworze wodnym, $f_i(f_j)$ - współczynniki aktywności w fazie stałej, R - stała gazowa; t = 2800 K.

Na podstawie przedstawionych tam danych można stwierdzić:

1. Próby obliczeń dotyczą kilku, na ogół nielicznych grup układów krystalizacyjnych, takich jak, halogenki litowców, niektóre ałuny i sole podwójne typu $M^I M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, izomorficzne hydraty siarczanów ($MSO_4 \cdot nH_2O$), octanów, mrówczanów i azotanów, a także kilku innych makroskładników trudno rozpuszczalnych w wodzie.

2. Poza pierwszym przypadkiem, gdzie zestawiono wartości $D_{2/1}$ obliczone za pomocą dwóch różnych równań teoretycznych [91], wszystkie pozostałe przykłady zawierają porównanie współczynników współkrystalizacji obliczonych ($D_{2/1(obl.)}$) z doświadczalnymi ($D_{2/1(eksp.)}$).

3. Stosunkowo najwięcej prób obliczeń współczynnika $D_{2/1}$ dotyczy przypadków współkrystalizacji halogenków litowców. Dla tych typowych związków jonowych o stosunkowo prostej i podobnej strukturze krystalicznej została po raz pierwszy opracowana teoria mieszalności oraz oddziaływania w roztworach stałych. Ustalenia tej teorii zostały wykorzystane do obliczeń wartości współczynników podziału – najpierw podczas krystalizacji ze stopu [58], a następnie krystalizacji z roztworów wodnych [33, 83]. Stosowane w obliczeniach równania mają na ogół charakter półempiryczny (występujące w nich współczynniki wyznaczano eksperymentalnie). Średni błąd obliczenia współczynników $D_{2/1}$ jest mniejszy dla przypadku krystalizacji halogenków litowców ze stopu niż z roztworów wodnych.

4. Stosunkowo największe błędy obliczeń współczynników podziału występują w układach, w których pojawia się trudno rozpuszczalny makroskładnik ($CaCO_3$, $SrCO_3$, $BaCO_3$, $BaSO_4$, $PbMoO_4$, $AgCl$, ZnS , $CsIBr_2$, Cs_2TeCl_6 , Cs_2TeBr_6 , Cs_2TeI_6) lub mikroskładnik ($AgCl$, $TlCl$, $PbCl_2$). Błędy te można niekiedy nieznacznie zmniejszyć w wyniku zastosowania do obliczeń bardziej skomplikowanych wzorów. W jednym przypadku po uwzględnieniu kompleksowania mikroskładnika w fazie wodnej uzyskuje się wartości $D_{2/1}$ tego samego rzędu co doświadczalne (np. $D_{Ag/NaCl}$).

5. Najmniejsze błędy obliczeń współczynników $D_{2/1}$ występują w przypadku kilku grup zawierających od 2 do 4 związków izomorficznych tworzących doskonałe roztwory ciekłe i stałe (niektóre siarczany $MSO_4 \cdot 7H_2O$, ałuny oraz sole podwójne typu $(NH_4)_2M(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, a także nieliczne azotany i octany). Zastosowane wtedy najprostsze wzory wiążące te współczynniki ze stosunkiem rozpuszczalności (lub iloczynów aktywności) obu substancji dają niekiedy stosunkowo dobrą zgodność $D_{2/1(obl.)}$ z wartościami doświadczalnymi

($\Delta\% < 17\%$). Jednak w licznych pozostałych przypadkach, mimo zastosowania niekiedy bardzo skomplikowanych wzorów, rozbieżności między wartościami $D_{2/1(obl.)}$ i $D_{2/1(eksp.)}$ są ogromne i oszacowania nie mają sensu.

Jak wynika z powyższych stwierdzeń, próby obliczeń współczynników współkrystalizacji dotyczą wąskiej grupy układów krystalizacyjnych. Pomijając przypadki substancji izomorficznych, obliczenia te prowadzą na ogół do wartości $D_{2/1}$, znacznie różniących się od wartości doświadczalnych. Stąd wydaje się słuszny wniosek Kirkowej i współpr. [7], który został przytoczony w punkcie 2 i uzasadnione podjęcie badań nad możliwościami oceny wartości współczynników współkrystalizacji na podstawie właściwości współkrystalizujących substancji.

4. OMÓWIENIE WYNIKÓW BADAŃ WŁASNYCH

4.1. Wstęp

W ocenie możliwości apriorycznego przewidywania wartości współczynników $D_{2/1}$ i określaniu zależności współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ od właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli należało się oprzeć na możliwie najszerszej bazie danych eksperymentalnych, charakteryzującej się dużą różnorodnością grup związków nieorganicznych.

Te kryteria z jednej strony spełniała w znacznym stopniu najobszerniejsza literaturowa baza danych wartości $D_{2/1}$ [7], która ukazała się w 1998 roku. Blisko 80% układów krystalizacyjnych makro – mikroskładnik z tego zestawienia było rozważane w niniejszej pracy. Pozostałe 20% układów dotyczyło bądź bardzo słabo rozpuszczalnych makroskładników (zachodzi wtedy praktycznie współstrącanie mikroskładników z trudno rozpuszczalnymi osadami – np. CaCO_3 , BaHPO_4 , SrHPO_4) bądź makroskładników, trudno dających utworzyć z siebie grupę podobnych związków, w obrębie której możliwe by było dokonywanie jakichkolwiek porównań i oceny wpływu różnych czynników na wartości $D_{2/1}$.

Z drugiej strony głównym źródłem danych były wyniki badań własnych, które przeprowadziłem z powodu bardzo nielicznych, dostępnych w literaturze wartości współczynników $D_{2/1}$, dotyczących układów krystalizacyjnych makro – mikro. Zestawienie moich prac związanych tematycznie z rozprawą zamieściłem w aneksie 9. Zaletą uzyskanych w nich wyników jest to, że dotyczą z reguły dokładnie zdefiniowanych, śladowych ilości jonów metali, co nie zawsze występuje w przypadku wyżej wspomnianych danych literaturowych. Są to więc układy makroskładnik – mikroskładnik, najbardziej zbliżone do układów wyjściowych stosowanych w preparatyce substancji wysokiej czystości (o możliwych niejednoznacznościach ekstrapolacji współczynników $D_{2/1}$ przy przejściu od makroilości do mikroilości składnika „2” była mowa w punkcie 3.4.6). Ponadto współczynniki współkrystalizacji $D_{2/1}$ dla różnych mikroskładników zostały wyznaczone przeze mnie jednocześnie w takich samych warunkach krystalizacji danego makroskładnika, co pozwala na ich porównanie i przypisanie różnic $D_{2/1}$, nie warunkom krystalizacji, a właściwościom samych mikroskładników.

Zestawienie analizowanych przeze mnie w niniejszej pracy wartości współczynników współkrystalizacji zamieściłem w aneksie 2.

Analizę zależności wartości współczynników $D_{2/1}$ od właściwości współkrystalizujących soli przeprowadziłem dla ponad 300 układów krystalizacyjnych makroskładnik – mikroskładnik, które obejmowały następujące grupy związków:

- siarczany $\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: $\text{M}^{2+}\{\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}\}$
 - azotany $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: $\text{M}^{2+}\{\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}, \text{Pb}^{2+}\}$
 - chlorki $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: $\text{M}^{2+}\{\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ba}^{2+}\}$
 - octany $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: $\text{M}^{2+}\{\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Pb}^{2+}\}$
 - mrówczany $\text{M}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$: $\text{M}^{2+}\{\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}\}$
 - aluny $\text{M}^I\text{M}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: $\text{M}^I\{\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{TI}^+, \text{NH}_4^+\}$; $\text{M}^{III}\{\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Cr}^{3+}\}$
 - sole podwójne $\text{M}^I_2\text{M}^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: $\text{M}^I\{\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{TI}^+, \text{NH}_4^+\}$;
 $\text{M}^{II}\{\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}\}$
 - halogenki MX : $\text{M}\{\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{TI}^+\}$; $\text{X}\{\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-\}$
 - siarczany $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$: $\text{M}\{\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{TI}^+, \text{Ag}^+\}$;
- oraz bardzo nieliczne układy krystalizacyjne obejmujące:
- azotany MNO_3 : $\text{M}\{\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+\}$, – chlorany (V) MClO_3 : $\text{M}\{\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+\}$,
 - chlorany (VII) MClO_4 : $\text{M}\{\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+\}$, – chromiany (VI) M_2CrO_4 : $\text{M}\{\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+\}$,
 - manganiany (VII) MMnO_4 : $\text{M}\{\text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+\}$

Przedstawione powyżej układy krystalizacyjne zawierały takie makroskładniki, które z uwagi na swoje właściwości fizykochemiczne (rozpuszczalność w wodzie i jej zależność temperaturowa, zdefiniowana postać krystaliczna wydzielających się kryształów, ich zdolność do przemywania) predestynowane są do oczyszczania metodami krystalizacji. Dla tych makroskładników przedmiotem szczególnego zainteresowania były, z reguły, takie mikroskładniki, które ze względu na podobieństwo różnych swoich właściwości do właściwości makroskładnika stwarzają największe trudności w krystalizacyjnym wydzieleniu (np. współkrystalizacja izowalentna).

Wybrane do badań związki tworzące w większości hydraty o różnych liczbach cząsteczek wody krystalizacyjnej, o różnej strukturze, rozpuszczalności w wodzie, różnej zdolności do tworzenia roztworów stałych, a z drugiej strony duża różnorodność współkrystalizujących jonów M^{n+} o różnych ładunkach, promieniach jonowych, twardościach kationowych, konfiguracjach elektronowych, energiach stabilizacji pola krystalicznego (CFSE), różnych elektroujemnościach pierwiastków, od których pochodzą, stanowiły doskonałą bazę do badań teoretycznych nad wpływami różnych właściwości chemicznych,

fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli, na wielkość ich współczynników współkrystalizacji.

4.2. Analiza wpływu różnych czynników na współczynniki współkrystalizacji $D_{2/1}$

Uznałem, że ocena możliwości apriorycznego przewidywania wartości współczynników $D_{2/1}$ oparta na ogólnych wzorach termodynamicznych (15, 15a) powinna uwzględniać w pierwszym przybliżeniu zależność $D_{2/1}$ od rozpuszczalności współkrystalizujących soli $\frac{C_{01}}{C_{02}}$ lub $\frac{m_{01}}{m_{02}}$, a następnie wpływ czynników związanych z niedoskonałością fazy wodnej – zarówno nasyconych roztworów binarnych (wyrażony przez stosunek współczynników aktywności – $\frac{\gamma_{m01}}{\gamma_{m02}}$), jak i trójskładnikowego roztworu znajdującego się w równowadze z roztworem stałym (wyrażony przez stosunek współczynników aktywności – $\frac{\gamma_{m1}}{\gamma_{m2}}$), by w końcu określić wpływ czynników związanych z niedoskonałością fazy stałej (wyrażony przez stosunek współczynników aktywności – f_1/f_2) i różnicą struktur współkrystalizujących soli (wyrażony przez swobodną entalpię przejścia fazowego II→I kryształów składnika (2) o strukturze (II) do struktury (I) właściwej składnikowi (1) – $\Delta\mu_{II\rightarrow I}^0$).

W przypadku wyczerpania się możliwości tego sposobu oceny wartości współczynników $D_{2/1}$ (z powodu dużych niezgodności wartości oszacowanych z wartościami eksperymentalnymi, lub brakiem odpowiednich danych, zwłaszcza dotyczących współczynników aktywności i energii swobodnej – $\Delta\mu_{II\rightarrow I}^0$) należało oprzeć się na założeniu, że współczynniki współkrystalizacji mogą stanowić pewną miarę wzajemnego rozpuszczania się substancji w fazie stałej. Wspomniana w punkcie 2 reguła dotycząca wzajemnego rozpuszczania się substancji („Similia similibus solvuntur”) może być użyteczna w przewidywaniu tej rozpuszczalności, a tym samym poziomu współczynnika $D_{2/1}$. Jednak z powodu swej ogólności reguła ta sprawia kłopoty w praktycznym stosowaniu, zwłaszcza wtedy, gdy mamy do czynienia z większą liczbą właściwości substancji, które bierzemy pod uwagę. Powstaje wtedy problem, podobieństwo których właściwości jest bardziej istotne, a których mniej. Jest to nie tylko problem ustalenia hierarchii ważności podobieństwa różnych właściwości, ale również problem ilościowy, gdy dana właściwość ma różne natężenie dające się określić ilościowo.

Najbardziej sprzyjające warunki wbudowywania się mikroskładnika do sieci krystalicznej makroskładnika będą wtedy, gdy będą podobne ich typy struktur, podobne wielościany koordynacyjne dla poszczególnych rodzajów atomów i jonów (ich skład, rozmiary oraz ich ułożenie). Duży pośredni wpływ na to może mieć podobieństwa właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących substancji oraz soli.

Ogólnie czynniki, których wpływ na poziom wielkości współczynników $D_{2/1}$ analizowałem podzieliłem umownie na czynniki związane:

- ze współkrystalizującymi substancjami:
 - podobieństwo wzorów chemicznych (np. ilości cząsteczek wody krystalizacyjnej – n),
 - podobieństwo wiązań chemicznych (grupa soli, rodzaj anionu),
 - podobieństwo struktury (CS),
 - rozpuszczalność w wodzie (C_{01}/C_{02} , m_{01}/m_{02}),
 - wzajemna rozpuszczalność w fazie stałej (C_{MAX}^S);
- z rodzajem zastępujących się pierwiastków (elektroujemność – ϵ);
- z rodzajem zastępujących się jonów:
 - ładunek (n^+),
 - promień (r),
 - twardość (h),
 - konfiguracja elektronowa (EC),
 - energia stabilizacji pola krystalicznego (CFSE) w wysokospinowych kompleksach oktaedrycznych (s).

Dokonana przeze mnie analiza wpływu wyżej wymienionych czynników na wartości współczynników $D_{2/1}$ zostanie teraz szczegółowo i systematycznie przedstawiona. W przypadku właściwości, które dają się ująć ilościowo, wykorzystałem do tego celu odpowiednie współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy}), a dla pozostałych porównywałem średnie współczynniki $D_{2/1}$ w przypadku obecności i nieobecności tej właściwości.

Po zbadaniu wpływu kolejnej z powyższych właściwości na współczynniki $D_{2/1}$, porównywałem uzyskane przeze mnie wyniki z wynikami literaturowymi (o ile takie istniały). W interpretacji niektórych z tych wyników korzystałem z ustaleń literaturowych (pkt 4.2.3.1) na temat zależności struktury rozpatrywanych soli od właściwości współkrystalizujących

jonów. W prezentowanych wynikach (tablice, rysunki) niekiedy pomijałem indeks dolny „2/1” przy $D_{2/1}$.

4.2.1. Wpływ rozpuszczalności współkrystalizujących soli

Najważniejszym czynnikiem wpływającym na współczynniki $D_{2/1}$ związanym z fazą wodną jest stosunek rozpuszczalności współkrystalizujących soli (C_{01}/C_{02} – [mol/dm³] czy m_{01}/m_{02} – [mol/1kg wody]). Najogólniej określa ten wpływ wspomniana w punkcie 3.4.1, reguła Ruffa. Choć nie ma ona charakteru ilościowego i tak w wielu przypadkach nie jest spełniona. Świadczy o tym dokonane przeze mnie zestawienie liczby analizowanych układów krystalizacyjnych (z uwzględnieniem rodzajów współkrystalizujących soli) stosujących się do tej reguły, zamieszczone w tablicy 5.

Tablica 5

Zestawienie układów krystalizacyjnych stosujących się do reguły Ruffa

Rodzaj współkrystalizujących soli	Liczba układów krystalizacyjnych, w których reguła Ruffa		Procent układów krystalizacyjnych stosujących się do reguły Ruffa
	jest spełniona	nie jest spełniona	
$MSO_4 \cdot nH_2O$	62	38	62
$M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	27	6	82
$MCl_2 \cdot nH_2O$	17	6	74
$M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$	13	5	72
$M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$	35	2	95
Ałuny M(I)	12	3	80
Ałuny M(III)	9	0	100
$M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ M(I)	6	0	100
$M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ M(II)	41	2	95
$M^I_2SO_4$	13	11	54
MX	11	5	69
$MClO_3, MClO_4, MNO_3, M_2CrO_4$	10	7	59
średnio			75

Z przedstawionych w tablicy 5 danych wynika, że reguła ta jest najczęściej spełniona w przypadku ałunów, soli podwójnych – $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, mrówczanów M(II) oraz azotanów M(II), w rzadziej dla chlorków M(II) i octanów M(II), a najrzadziej w przypadku halogenków litowców (MX), siarczanów M(II), a zwłaszcza siarczanów M(I). Najczęściej stosowanie się do reguły Ruffa obserwuje się w układach krystalizacyjnych złożonych z soli o dużym podobieństwie struktury (zwłaszcza ałunów, $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ i mrówczanów). Natomiast najczęściej niezgodność z tą regułą występuje w układach, w których sól będąca mikroskładnikiem ma bardzo małą rozpuszczalność. Z jednej strony ze względu na małe stężenie nie może ona utworzyć samodzielnej fazy stałej, z drugiej strony z powodu dużych

różnic struktur lub rozmiarów jonów nie może się wbudować do kryształu makroskładnika i dlatego tworzy względnie trwałe roztwory przesycone. Ponadto w układzie krystalizacyjnym zawierającym $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ jako makroskładnik niestosowanie się do tej reguły może być związane z małą zdolnością tego nietypowego hydratu do tworzenia roztworów stałych z innymi hydratami siarczanów.

Ścisłejsze określenie wpływu stężenia współkrystalizujących soli na współczynniki $D_{2/1}$ daje badanie zależności funkcji $\pi_0 = \ln D_{2/1}$ od $\ln(C_{01}/C_{02})$ i $\ln(m_{01}/m_{02})$. Ma ono na celu ustalenie miary współzależności (współczynnik korelacji liniowej ρ_{xy}), jak również sposobu (współczynnik regresji liniowej ζ_{xy}) powiązania tych funkcji ze sobą. W tym ostatnim przypadku chodziło o sprawdzenie, czy i kiedy współczynnik ten jest równy teoretycznemu (\sqrt{b} lub $\sqrt{2b}$) (tablica 3). Wyniki dokonanej przez mnie analizy tego wpływu przedstawiłem w tablicy 6.

Na ich podstawie można stwierdzić, że w większości przypadków współczynniki korelacji ρ_{xy} są większe od zera, co oznacza, że współczynnik $D_{2/1}$ wzrasta ze wzrostem C_{01}/C_{02} lub m_{01}/m_{02} , czyli ze zmniejszaniem się rozpuszczalności mikroskładnika (C_{02} lub m_{02}). Współczynniki korelacji w wielu przypadkach nie są istotne. Dla siarczanów, chlorków i octanów M(II) oraz halogenków litowców są one istotne, ale niezbyt wysokie. Najwyższą wartość osiągają dla mrówczanów, ałunów i soli typu $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ oraz chloranów(VII) litowców, czyli dla grup soli o bardzo zbliżonej strukturze.

O dużym wpływie struktury może dodatkowo świadczyć fakt, że w niektórych przypadkach po wyodrębnieniu z dużej grupy soli (np. siarczanów M(II) lub azotanów M(II)), podgrup o podobnej strukturze (np. trójskośne $MSO_4 \cdot nH_2O$, czy rombówce $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$) wyraźnie wzrasta poziom współczynników ρ_{xy} .

Współczynniki regresji liniowej ζ_{xy} są zbliżone do wartości przewidywanych (\sqrt{b} , $\sqrt{2b}$) dla danego typu soli (tablica 3), jedynie podczas współkrystalizacji mikroskładników M^{3+} z ałunami oraz M^+ i M^{2+} z solami podwójnymi $M^{II}M^I_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$. W przypadku współkrystalizacji mikroskładników M^+ z ałunami występują większe rozbieżności między tymi wartościami. Przyczyną tego może być fakt, że w przypadku ałunów rubidowych, a zwłaszcza cezowych, uzyskane wyniki nie były wynikami równowagowymi (osiągnięcie równowagi w przypadku tych mikroskładników jest bardzo trudne z uwagi na stosunkowo niewielkie rozpuszczalności odpowiednich ałunów i wysokie wartości λ^0 – por. wniosek c ze wzoru (22) pkt. 3), a powstające roztwory stałe znacznie odbiegają od doskonałych [124].

Ogólnie można stwierdzić, że zależność współczynników $D_{2/1}$ od stosunku stężeń makroskładnika i mikroskładnika w nielicznych tylko przypadkach (niektóre aluny, sole podwójne oraz kilka izomorficznych soli prostych) jest istotna. O wpływach innych czynników (zwłaszcza struktury i promieni jonowych) zakłócających bezpośredni wpływ rozpuszczalności współkryształizujących soli na współczynniki $D_{2/1}$ świadczą obniżone współczynniki korelacji liniowej ρ_{xy} lub różnice pomiędzy współczynnikami regresji liniowej $\ln D_{2/1}$ względem $\ln(C_{01}/C_{02})$ lub $\ln(m_{01}/m_{02})$ i wartościami przewidywanymi teoretycznie (1*b*, 1*2b*).

4.2.2. Wpływ czynników związanych z niedoskonałością fazy wodnej

Pewne uściślenie wpływu rozpuszczalności współkryształizujących soli na współczynniki $D_{2/1}$ można osiągnąć uwzględniając nie stężenia tych soli w roztworach nasyconych, a ich aktywności (o ile znane są odpowiednie współczynniki aktywności soli w tych roztworach – γ_{m01} i γ_{m02}). Wpływ niedoskonałości soli w trójskładnikowych roztworach wodnych znajdujących się w równowadze z mieszanymi kryształami uwzględniony jest formalnie przez współczynniki aktywności γ_{m2} i γ_{m1} , przy czym w przypadku mikroilości składnika (2) $\gamma_{m1} \approx \gamma_{m01}$.

O ile molalne stężenia nasyconych roztworów binarnych są znane [167,168] (bezpośrednio lub dają się łatwo przeliczyć z innych stężeń) dla wszystkich rozważanych soli, o tyle brak w wielu przypadkach danych dotyczących gęstości nasyconych roztworów binarnych nie pozwala na obliczenie stężeń molowych dla wszystkich z nich. Jeszcze mniej jest danych dotyczących współczynników aktywności w nasyconych roztworach binarnych (γ_{m01} , γ_{m02}). Część z nich (zarówno doświadczalnych, jak i obliczeniowych) podana jest w różnych zestawieniach [169] lub konkretnych publikacjach źródłowych [55, 170–171, 181], część jest możliwa do wyznaczenia w 25°C na podstawie ogólnego wzoru zaproponowanego przez Pitzera [172].

Omówienie sposobu obliczenia przez mnie średnich współczynników aktywności (γ_{\pm}) różnych soli w ich nasyconych roztworach binarnych (γ_{m0}) w temperaturze 25°C i 20°C, porównanie ich z danymi literaturowymi oraz obliczenie średnich współczynników aktywności dla śladowych ilości soli (γ_{m2}) przedstawione jest w aneksie 6. W tabelicy 7 zestawilem dostępność danych literaturowych i obliczeniowych związanych z współczynnikami aktywności badanych przeze mnie soli.

Tabela 6

Zależność współczynników współkryształizacji $D_{2/1}$ od czynników związanych z fazą wodną

Rodzaj zależności współczynników współkryształizacji od czynników związanych z fazą wodną

Rodzaj soli	Uwagi	$\ln D - \ln \frac{m_{01}}{m_{02}}$						$\ln D - \ln \frac{C_{01}}{C_{02}}$						$\ln D - \ln \frac{m_{01} \cdot \gamma_{m01}}{m_{02} \cdot \gamma_{m02}}$						$\ln D - \ln \frac{m_{01} \cdot \gamma_{m01} \cdot \gamma_{m2}}{m_{02} \cdot \gamma_{m02} \cdot \gamma_{m01}}$					
		N		ρ_{xy}		ζ_{xy}		N		ρ_{xy}		ζ_{xy}		N		ρ_{xy}		ζ_{xy}		N		ρ_{xy}		ζ_{xy}	
		liczba wyników	(N)	współczynniki korelacji liniowej	(ρ_{xy})	oraz regresji liniowej	(ζ_{xy})	dla powyższych zależności																	
MSO ₄ ·nH ₂ O	*	100	-0,1948	-0,17±0,09	100	-0,2016	-0,19±0,09	100	0,0821	-0,10±0,12	85	-0,0850	-0,12±0,16												
	**	90	0,3671	1,01±0,27	90	0,3723	1,10±0,29	62	0,2627	0,58±0,27	76	0,4234	0,97±0,24												
	romb.	21	0,2440	0,90±0,82	21	0,2313	0,92±0,88	21	0,1079	0,26±0,56	21	0,2564	0,67±0,58												
	jsk.	49	0,0065	0,02±0,37	49	0,0084	0,02±0,41	49	0,1428	0,28±0,29	35	0,0649	0,16±0,42												
	tsk.	20	0,8685	2,03±0,27	20	0,8687	2,17±0,29	20	0,8135	1,40±0,24	20	0,8194	1,47±0,24												
	*	34	0,1965	0,50±0,45	34	0,1221	0,38±0,54	26	-0,3671	-0,39±0,20															
	reg.	2		4,97	2		5,69	2		2,45															
	romb.	8	0,7901	1,31±0,42	8	0,7406	1,79±0,66	3	0,8745	1,68±0,93															
	jsk.	14	0,1049	0,55±1,50	14	-0,0255	-0,20±2,30	12	-0,5724	-0,77±0,35															
	tsk.	10	-0,3476	-0,51±0,49	10	-0,3913	-0,68±0,57	9	-0,7213	-0,46±0,17															
M(NO ₃) ₂ ·nH ₂ O	*	42	0,3965	1,09±0,40	42	0,4317	1,91±0,63																		
	M(I)	15	0,9013	1,05±0,04	15	0,8883	1,00±0,14																		
	M(III)	9	0,9724	1,94±0,18	9	0,9726	2,00±0,18																		
	M(I)	6	0,9881	1,22±0,09	6	0,9902	1,27±0,08																		
	M(II)	43	0,9834	2,16±0,05	43	0,9872	2,37±0,06																		
	*	25	0,3971	0,36±0,17	25	0,3966	0,38±0,18	25	0,3814	0,40±0,20	25	0,3727	0,42±0,22												
	***	21	0,2315	0,23±0,22	21	0,2289	0,24±0,24	21	0,2420	0,28±0,26	21	0,2464	0,31±0,25												
	****	17	0,6378	0,58±0,18	17	0,6290	0,59±0,19	17	0,5654	0,55±0,21	17	0,5674	0,60±0,23												
	MIX M(Na, K, Rb, Cs); X(Cl, Br, I)	12	0,2434	0,80±1,00	12	0,2341	1,00±1,07	12	0,2594	0,64±0,75	12	0,2551	0,71±0,86												
	MNO ₃ M(K, Rb, Cs)	5	0,4924	0,53±0,55				5	0,5425	1,17±1,05															
M ₂ SO ₄ ·nH ₂ O	*	3	0,8197	1,42±0,99				5	0,8915	4,16±1,22															
	MClO ₄ M(K, Rb, Cs)	5	0,8969	3,56±1,01																					
	MMnO ₄ M(K, Rb, Cs)	2		-2,93																					
	M ₂ CrO ₄ M(K, Rb, Cs)	4	0,6996	3,62±2,61																					
	M(CH ₃ COO) ₂ ·nH ₂ O	18	0,6682	1,59±0,44																					
	M(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	37	0,9409	1,65±0,10																					

* - wszystkie rozważane układy;

** - układy nie zawierające Ca²⁺ i Sr²⁺;*** - układy nie zawierające Ag⁺;**** - układy nie zawierające Tl⁺; wytuszczone drukiem zostały zaznaczone istotne współczynniki korelacji (na poziomie $\alpha_1 = 0,05$)

Zestawienie danych literaturowych związanych ze współczynnikami aktywności badanych soli

Tablica 7

Rodzaj soli	Sole, dla których istnieją dane dotyczące ich współczynników aktywności w roztworach nasyconych w 25°C			
	(γ _±) _{m01} eksperymentalne lub obliczeniowe	znane są parametry Pitzera [172]:		znane [172, 181] są pochodne temperaturowe parametrów Pitzera β ⁽⁰⁾ , β ⁽¹⁾ , β ⁽²⁾ , C*
		w ogóle	w zakresie stężeń roztworów nasyconych*	
M ₂ SO ₄ ·nH ₂ O	wszystkie [169, 170, 181]	wszystkie	wszystkie	w zakresie stężeń roztworów nasyconych* Ca, Cu, Mn, Fe
M(NO ₃) ₂ ·nH ₂ O	Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Co, Zn, Cu, Cd [169]	Mg, Ca, Sr, Ba, Pb, Co, Zn [172], Cd [97], Ni, Cu, [171]	Ba, Pb, Co [172], Ni, Cu, [171]	Mg, Ca, Zn, Cd, Mn, Fe
MCl ₂ ·nH ₂ O	Ni, Mg, Cu, Ca, Sr, Ba, Co, Zn, Fe, Mn, Cd [169]	Ni, Mg, Cu, Ca, Sr, Ba, Co, Zn, Fe, Mn, [172]	Mg, Ca, Sr, Ba, Co, [172]	Mg, Ca, Sr, Ba
M(CH ₃ COO) ₂ ·nH ₂ O	brak danych	brak danych		
M(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	brak danych	brak danych		
M ^{III} M(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	$(\gamma_{\pm})_{\pm} = \frac{k}{\sqrt{C_{\pm}}}$, $(\gamma_{\pm})_{\pm} = \frac{k}{\sqrt{m_{\pm}}}$ [55]			
M ^{III} M(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O				
MX	M={Na, K, Rb, Cs}; X={Cl, Br, I} [169]	M={Na, K, Rb, Cs, Tl}; X={Cl, Br, I} [172]	M={Na, K, Rb, Cs, Tl}; X={Cl, Br, I} [172]	M={Na, K, Rb, Cs} X={Cl, Br, I}
M ^I ₂ SO ₄ ·nH ₂ O	Na, K, Rb, Cs [169]	Na, K, Rb, Cs, Tl [172]	Na, K, Rb, Cs, Tl [172]	Na, K, Rb, Cs
MNO ₃	Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag [169]	Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag [172]	Na, K, Rb, Cs, Tl [172]	Na, K, Rb, Cs
MClO ₃	K [169]	K [172]	K [172]	Na, K
MClO ₄	brak danych	K** Rb** Cs**	K** Rb** Cs**	
MMnO ₄	brak danych	Rb** Cs**	Rb** Cs**	
M ₂ CrO ₄	K [169]	K [172]	K [172]	

* - zaliczone zostały tutaj także sole, dla których stężeniowy zakres stosowalności parametrów nie obejmuje stężeń roztworów nasyconych, ale wyznaczone na podstawie tych parametrów współczynniki aktywności w roztworach nasyconych (nieznacznie (<12%) różnią się od wyznaczonych eksperymentalnie lub obliczonych innym sposobem równania (33), w którym parametry B¹ i C* są równe zeru.

Wykorzystując podane w literaturze lub obliczone (względnie oszacowane) sposobami opisanymi w aneksie 6, współczynniki aktywności soli w ich nasyconych roztworach binarnych (γ_{m01}, γ_{m02}) oraz współczynniki aktywności mikroskładników w nasyconym roztworze trójskładnikowym będącym w równowadze z mieszanym kryształem (γ_{m2}) wyznaczyłem wartości współczynników korelacji (ρ_{xy}) i regresji liniowej (ζ_{xy}) w układach:

$$\ln D_{2/1} - \ln (a_{01}/a_{02})^{1/b} \quad \text{i} \quad \ln D_{2/1} - \ln [(a_{01}/a_{02})^{1/b} \cdot (\gamma_{m2}/\gamma_{m01})^{1/b}]$$

oraz porównałem je z odpowiednimi wartościami dla zależności π₀ = ln D_{2/1} od ln(C₀₁/C₀₂) i ln(m₀₁/m₀₂). Wyniki przedstawiłem w tabelicy 6. Wskazują one, że uwzględnienie współczynników aktywności zarówno γ_{m01}, γ_{m02} jak i γ_{m2} nie prowadzi na ogół do większych zmian współczynników korelacji liniowej lub regresji liniowej w porównaniu z odpowiednimi wartościami uzyskanymi tylko dla rozpuszczalności współkryształizujących soli.

Znajomość współczynników aktywności wykorzystałem do obliczenia współczynników współkryształizacji przy użyciu kilku wzorów uwzględniających coraz ściślej wpływ czynników związanych z fazą wodną: (1) D_{2/1} = (C₀₁/C₀₂)^{1/b}; (2) D_{2/1} = (m₀₁/m₀₂)^{1/b}; (3) D_{2/1} = (a₀₁/a₀₂)^{1/b}; (4) D_{2/1} = (a₀₁/a₀₂)^{1/b} · (γ_{m2}/γ_{m01})^{1/b} i porównania ich z doświadczalnymi wartościami D_{2/1(exp)}. Względne różnice tych wielkości przedstawione zostały w tabelicy 8.

Na podstawie przedstawionych wyników stwierdziłem:

a) średnie względne różnice między wartościami D_{2/1} doświadczalnymi a obliczonymi za pomocą wzorów (1) – (4) uwzględniających rozpuszczalność współkryształizujących soli oraz poprawki na niedoskonałość rozważanych roztworów w postaci współczynników aktywności, są na ogół duże i zależne od rodzaju współkryształizujących soli;

b) wartości Δ[%] < 100% występują tylko w przypadku niektórych grup soli o podobnej strukturze (izomorficznych), jak: ałuny (współkryształizacja M³⁺), sole podwójne (współkryształizacja zarówno M⁺, jak i M²⁺) oraz rombowe azotany M(II);

c) największe błędy występują w przypadku współkryształizacji soli o bardzo małej rozpuszczalności w wodzie, jak: siarczany wapnia i strontu (z siarczanami MSO₄·nH₂O), siarczan srebra (z siarczanami M^ISO₄), czy halogenki talu(I) (z halogenkami MX);

d) zastosowanie wzorów (3) i (4) uwzględniających niedoskonałość roztworów wodnych nie wpływa na ogół na znaczne obniżenie średnich błędów oszacowania D_{2/1} za pomocą wzorów (1) i (2), a w niektórych przypadkach przyczynia się nawet do wzrostu tych błędów.

Tablica 8

Wpływ niedoskonałości roztworów wodnych na różnicę między doświadczalnymi ($D_{2/1}$)_{exp} i oszacowanymi ($D_{2/1}$)_{cal} współczynnikami współkryształizacji

Rodzaj soli	Uwagi	Ilość wyników (N)	Rodzaj zależności wykorzystanej do obliczenia $D_{2/1}$	Błąd względny oszacowania $D_{2/1}$		
				$\Delta[\%] = \frac{ D_{exp} - D_{cal} }{D_{exp}} \cdot 100\%$		
				minimalny	maksymalny	średni
MSO ₄ ·nH ₂ O	*	100	(1)	1,3	1,03·10 ¹²	1,04·10 ¹⁰
			(2)	0,8	1,23·10 ¹²	1,23·10 ¹⁰
	**	90	(1)	1,3	8,4·10 ⁴	2812
			(2)	0,8	9,8·10 ⁴	3077
	***	70	(1)	1,3	7,5·10 ⁸	3,62·10 ⁷
			(2)	0,8	9,0·10 ⁸	4,0·10 ⁷
			(3)	1,0	3,2·10 ⁹	5,6·10 ⁶
			(4)	2,3	3,4·10 ⁹	5,4·10 ⁶
	** rombowe	21	(1)	1,3	5717	1397
			(2)	0,8	5377	1406
			(3)	2,1	13096	2663
			(4)	20,7	8278	1789
	** jednoskośne	35	(1)	14,5	84121	5672
			(2)	7,3	98720	6382
			(3)	1,0	96962	5809
			(4)	2,3	104755	7212
	** trójskośne	13	(1)	197	3027	967
			(2)	311	2873	966
			(3)	2,9	5968	1237
			(4)	25,1	5906	1364
	***	26	(1)	3,2	9,76·10 ⁶	3,8·10 ⁵
(2)			2,3	1,78·10 ⁷	7,0·10 ⁵	
(3)			6,2	1,87·10 ¹¹	8,51·10 ⁹	
rombowe		3	(1)	5,6	38,0	25,6
			(2)	2,3	21,0	13,6
(3)		219	409	305		
jednoskośne		12	(1)	3,2	1,5·10 ⁴	2,9·10 ³
	(2)		36,6	1,96·10 ⁴	2,6·10 ³	
	(3)		6,2	1,25·10 ⁸	1,05·10 ⁷	
	trójskośne	9	(1)	89,2	9,7·10 ⁶	1,1·10 ⁶
			(2)	47,6	1,78·10 ⁷	2·10 ⁶
(3)	44	1,87·10 ¹¹	2,46·10 ¹⁰			

* – wszystkie badane układy; ** – bez Ca²⁺ i Sr²⁺ jako mikroskładników;
*** – układy, dla których dostępne są średnie współczynniki aktywności odpowiednich soli.

c.d. tablicy 8

Rodzaj soli	Uwagi	Ilość wyników (N)	Rodzaj zależności wykorzystanej do obliczenia $D_{2/1}$	Błąd względny oszacowania $D_{2/1}$		
				$\Delta[\%] = \frac{ D_{exp} - D_{cal} }{D_{exp}} \cdot 100\%$		
				minimalny	Maksymalny	średni
MCl ₂ ·nH ₂ O	***	23	(1)	17,1	2,2·10 ⁴	2978
			(2)	2,5	2,3·10 ⁴	2711
			(3)	6,5	2,87·10 ¹⁰	1,34·10 ⁹
Ałuny M(I)	*	15	(1)	3,7	5,4·10 ⁵	3857
			(2)	9,8	2,7·10 ⁴	2038
Ałuny M(III)	*	9	(1)	6,7	261	50,5
			(2)	5,6	258	51,1
M ₂ M ^{II} (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O M(I)	*	6	(1)	2,2	21,4	9,2
			(2)	0,9	21,7	10,2
M ₂ M ^{II} (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O M(II)	*	43	(1)	0,1	131	27,0
			(2)	0,6	187	34,5
Octany M(II)	*	18	(2)	27,6	5942	1291
Mrówczany M(II)	*	37	(2)	6,5	1545	207
M ₂ SO ₄	***	19	(1)	14,4	1,9·10 ⁶	1,4·10 ⁵
			(2)	1,1	2,110 ⁶	1,5·10 ⁵
			(3)	68	2,0·10 ⁶	1,2·10 ⁵
			(4)	84,1	1,4·10 ⁶	8,8·10 ⁴
	****	16	(1)	14,4	3,9·10 ⁵	3,0·10 ⁴
			(2)	1,1	4,2·10 ⁵	3,2·10 ⁴
			(3)	68	1,2·10 ⁵	1,1·10 ⁴
(4)	84,1	8,4·10 ⁴	9,2·10 ³			
MX	*	17	(1)	20,6	1,04·10 ⁸	1,05·10 ⁷
			(2)	4,3	1,34·10 ⁸	1,3·10 ⁷
			(3)	2,0	1,78·10 ⁸	1,79·10 ⁷
			(4)	8,7	5,3·10 ⁷	5,3·10 ⁶
	*****	12	(1)	20,6	3,6·10 ⁴	4049
			(2)	4,3	3,5·10 ⁴	4027
			(3)	2,0	1,05·10 ⁵	9480
(4)	8,7	6,5·10 ⁴	6158			
MClO ₄ , MnO ₃	***	10	(2)	6,2	2569	657
			(3)	24,3	2094	572

(1) $D_{2/1} = (C_{01}/C_{02})^{v/b}$; (2) $D_{2/1} = (m_{01}/m_{02})^{v/b}$; (3) $D_{2/1} = (a_{01}/a_{02})^{1/b}$; (4) $D_{2/1} = (a_{01}/a_{02})^{1/b} \cdot (\gamma_{m2}/\gamma_{m01})^{v/b}$
* – wszystkie badane układy;
*** – układy, dla których dostępne są średnie współczynniki aktywności odpowiednich soli;
**** – bez Ag⁺ jako mikroskładnika;
***** – bez Tl⁺ jako mikroskładnika.

4.2.3. Wpływ czynników związanych z różnicą struktur i niedoskonałością fazy stałej

Przeprowadzone przeze mnie w punkcie 4.2.2. próby oszacowań współczynników $D_{2/1}$ za pomocą nawet najbardziej ścisłego wzoru ($D_{obl} = \left(\frac{m_{01} \cdot \gamma_{m01}}{m_{02} \cdot \gamma_{m02}} \right)^{\frac{1}{b}} \cdot \left(\frac{\gamma_{m2}}{\gamma_{m1}} \right)^{\frac{1}{b}}$), uwzględniającego wpływ wszystkich czynników związanych z fazą wodną (rozpuszczalności współkryształizujących soli, ich współczynniki aktywności w roztworach wodnych) wykazały, że nie można uniknąć przy tym znacznych błędów. Skoro względne różnice wartości $D_{2/1}$ oszacowanych w ten sposób i doświadczalnych ($\Delta[\%]$), mogą być powiązane formalnie ze współczynnikami aktywności soli w roztworze stałym (f_1 i f_2) oraz różnicą entalpii swobodnej przejścia fazowego ($\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0$) następującą zależnością: $\frac{\Delta[\%]}{100} = \left| 1 - \frac{f_2}{f_1} \cdot e^{\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0}{bRT}} \right|$, to w ocenie wartości współczynników $D_{2/1}$ o wiele istotniejsze jest uwzględnienie czynników związanych z fazą stałą.

Niestety, łączny wpływ obu wymienionych czynników na odchylenie obliczonych wartości współczynników $D_{2/1}$ od doświadczalnych widoczny w tablicy 8 jest na ogół trudny do rozdzielenia, gdyż wartości $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0$ znane są tylko dla nielicznych substancji. (Omówienie obecnego stanu wiedzy na ten temat przedstawiłem w aneksie 8, a istniejące i proponowane przez mnie wartości $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0$ w tablicy XIII tego aneksu). Z drugiej strony również wartości współczynników aktywności w fazie stałej f_1 i f_2 są znane tylko dla bardzo nielicznej grupy rozważanych soli [180]. Wyznaczenie ich wiązało się z reguły z oznaczeniem składu fazy stałej i ciekłej w warunkach równowagowych, czyli zarazem równowagowego współczynnika współkryształizacji $D_{2/1}$. Brak jednak metod niezależnego obliczenia współczynników aktywności f_1 i f_2 , jeśli pominąć np. teorię izomorficznej mieszalności Urusova [33], która ograniczona jest praktycznie do prostych, jonowych, modelowych ciał stałych, jakimi są halogenki litowców. Choć otrzymuje się tutaj dość dobrą zgodność wartości doświadczalnych współczynników podziału z obliczonymi, w przypadku kryształizacji ze stopu, jednak podczas kryształizacji niskotemperaturowej z roztworów wodnych rozbieżności są znacznie większe, co przyznaje sam Urusov [33]. Wskazują na to również wyniki podane w tablicy 4 oraz wyniki własnej analizy, które zostaną przedstawione w dalszej części pracy.

Okazuje się więc, że mimo istnienia ogólnego wzoru termodynamicznego na równowagowe współczynniki współkryształizacji $D_{2/1}^0$, trudno jest go praktycznie wykorzystać do obliczenia tych współczynników z powodu braku odpowiednich danych. Pominąwszy stosunkowo nieliczne przypadki układów kryształizacyjnych złożonych z izomorficznych soli tworzących doskonałe roztwory wodne i stałe, bardzo rzadko można było za jego pomocą oszacować wartości $D_{2/1}^0$ ze średnim błędem względnym, który nie przekraczałby 30%.

Dlatego stwierdziłem, że na tym wyczerpują się możliwości oszacowania wartości współczynników współkryształizacji na podstawie ogólnych wzorów termodynamicznych (15, 15a). Zatem do osiągnięcia tego celu pozostaje analiza wpływu podobieństwa właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkryształizujących soli na wartości ich współczynników współkryształizacji.

Skoro główną przyczyną rozbieżności między doświadczalnymi a dotychczas obliczanymi wartościami $D_{2/1}$ jest niedoskonałość fazy stałej, uznałem, że w analizie tej należy oprzeć się na literaturowych danych dotyczących zależności budowy krystalicznej soli nieorganicznych od niektórych czynników

4.2.3.1. Wpływ niektórych czynników na budowę krystaliczną soli nieorganicznych

Sole nieorganiczne o przeważających jonowych sieciach krystalicznych można z krystalochemicznego punktu widzenia uważać za jonowe związki koordynacyjne [32], w których jony metali odgrywają rolę centralnych atomów; aniony i cząsteczki rozpuszczalnika (np. H_2O) tworzą otoczenie koordynacyjne wokół nich, a główne pierwiastki grup poliatomowych (w odpowiednim otoczeniu koordynacyjnym) także powinny być uważane za jony centralne. Tak utworzone wielościany koordynacyjne układają się dalej, by dać struktury krystaliczne soli nieorganicznych. W przestrzeniach między tymi wielościanami mogą być znalezione jednoatomowe aniony, a także nieskoordynowane cząsteczki wody związane wiązaniami wodorowymi. Wielościany koordynacyjne tworzące struktury soli różnią się liczbą ligandów, ich rodzajem i położeniową symetrią ligandów [188].

W przypadku struktury krystalicznej typowo jonowej (utworzonej przez dwie lub więcej kul o danych promieniach, ładunkach i siłach działających między nimi jako typowo elektrostatyczne) jedynym czynnikiem determinującym strukturę jest czynnik geometryczny. Liczba pierwiastków tworzących wielościany koordynacyjne zależy tylko od stosunków promieni kul (reguły Goldschmidta i Paulinga). Zaś ułożenie wielościanów koordynacyjnych

w strukturze kryształu stosuje się do reguł Paulinga, które odzwierciedlają najbardziej prawdopodobny rozkład jonów w przestrzeni [189].

Jednak czyste struktury jonowe nie istnieją. Stąd pojawia się problem ilościowego kryterium polarności wiązań, za które (jak wspomniano w punkcie 3.4.3) wielu autorów przyjmuje różnice elektrojemności atomów ($\Delta\epsilon$). Wtedy czynnik geometryczny staje się mniej ważny i inne czynniki niż elektrostatyczny określają ułożenie atomów lub jonów w pewnych preferowanych kombinacjach.

Jednym z tych czynników jest rodzaj liganda. Typ ligandów koordynacyjnych może być przewidziany przy użyciu pojęcia twardych lub miękkich kwasów i zasad Pearsona [175]. Twarde kationy powinny być koordynowane w przeważającej mierze przez twarde ligandy i vice versa. Twardość kationów (h) i anionów została zdefiniowana ilościowo przez Klopmana [176] i jej wartości obliczone dla wielu kationów i anionów [32, 175, 178]. W przypadku soli oksokwasów, w których występują aniony wieloatomowe (MO_n^{m-}), tendencja ligandów tlenkowych do koordynacji będzie zależała od siły zasady Lewisa oksoanionów (wartościowości dostępnej dla wiązania metal–ligand sformułowanej przez Browna [190] jako: $\aleph = m/n^1$).

Położenie ligandów tworzących wielościany koordynacyjne określone jest [32] przez: odpychanie ligand–ligand, oddziaływanie z innymi sąsiadami w kryształach oraz w przypadku jonów metali przejściowych przez ich konfigurację elektronową (w szczególności energię stabilizacji pola krystalicznego (s) oraz efekt Jahna–Teller). Jak wspomniano w pkt. 3.4.4 w przypadku jonów o całkowicie wypełnionej powłoczce d – „closed shell” ($s = 0$) energia związków o jonowej koordynacji jest niezależna od przestrzennej orientacji wiązań metal–ligand. Dla jonów o niecałkowicie wypełnionej powłoczce d – „open shell” (gdy $s \neq 0$) energia zależy od orientacji wiązań metal–ligand i preferowane są pewne struktury, dla których s ma wartość maksymalną [32].

Równowagowe ułożenie jonów i atomów w strukturach soli jest określone przez całkowitą równowagę energetyczną trzech głównych czynników: rozmiaru i ładunku jonów, energii wiązania metal–ligand oraz energii określonej przez położeniową symetrię ligandów [32].

¹ Dla innych oksoligandów podawane są [32] następujące wartości \aleph : 0,40 (H_2O), 0,50 ($HCOO^-$), 0,55 (CH_3COO^-)

Na powyższe czynniki mają wpływ właściwości wymienione w punkcie 4.2 i dlatego wpływ tych czynników na wartości $D_{2/1}$ zostanie teraz szczegółowo i systematycznie przeanalizowany. W przypadku właściwości, które dają się ująć ilościowo, zostaną wykorzystane do tego celu odpowiednie współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy}), a dla pozostałych będą porównywane średnie współczynniki $D_{2/1}$ w przypadku obecności i nieobecności tej właściwości.

4.2.3.2. Ogólny plan analizy wpływu czynników związanych ze strukturą i niedoskonałością fazy stałej

W pierwszym etapie tej analizy najbardziej interesujące dla mnie było, w jaki sposób współczynniki współkryształizacji (a właściwie $\ln D_{2/1}$) zależą bezpośrednio od tych czynników. Służyło temu badanie zależności:

$$\pi_0 = \ln D_{2/1} = \xi_0(Z_i)$$

gdzie $Z_i = \{\ln(C_{01}/C_{02}), \ln(m_{01}/m_{02}), \Xi(\Delta n), CS, f(r), \Omega(\delta), \Sigma(\sigma), \Phi(\epsilon), H(h), \Psi(s)\}$; C_{01}/C_{02} (m_{01}/m_{02}) – stosunek rozpuszczalności [mol/dm^3] ([mol/kg]) makroskładnika i mikroskładnika, CS – struktura krystaliczna soli, $\Xi, f, \Omega, \Sigma, \Phi, H, \Psi$ – funkcje odpowiednio: różnicy liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej krystalohydratów (Δn), promienia jonowego (r), w różny sposób obliczonych „promieni krystalochemicznych” (δ, σ), elektrojemności (ϵ), twardości kationów (h), energii stabilizacji pola krystalicznego CFSE (s). Funkcja π_0 nie uwzględnia wstępnie właściwie najważniejszego czynnika wpływającego na wielkość współczynników $D_{2/1}$, jakim jest rozpuszczalność współkryształizujących soli. Niemniej traktowanie równorzędne tego czynnika z innymi umożliwiło mi bezpośrednie porównanie stopnia współzależności (wysokości współczynnika korelacji) współczynników $D_{2/1}$ od wszystkich wymienionych czynników i odpowiedź na pytania: czy zawsze rozpuszczalność współkryształizujących soli jest czynnikiem determinującym poziom wielkości współczynników $D_{2/1}$, czy możliwe jest ich oszacowanie bez brania pod uwagę tego czynnika.

Po wstępnym uwzględnieniu rozpuszczalności współkryształizujących soli, w zależności od jednostek, w których była wyrażona, rozważałem dwie funkcje:

$$\pi_{1C} = \ln D_{2/1} - \ln(C_{01}/C_{02})^{v/b} = \ln(\gamma_{C01}/\gamma_{C02})^{v/b} + \ln(\gamma_{C2}/\gamma_{C01})^{v/b} + \ln(f_1/f_2) - \Delta\mu^\circ_{II \rightarrow I}/bRT$$

$$\pi_{1m} = \ln D_{2/1} - \ln(m_{01}/m_{02})^{v/b} = \ln(\gamma_{m01}/\gamma_{m02})^{v/b} + \ln(\gamma_{m2}/\gamma_{m01})^{v/b} + \ln(f_1/f_2) - \Delta\mu^\circ_{II \rightarrow I}/bRT$$

oraz ich zależności: $\pi_{1C} = \xi_{1C}(Z_j)$ i $\pi_{1m} = \xi_{1m}(Z_j)$

gdzie $Z_j = \{\Xi(\Delta n), CS, f(r), \Omega(\delta), \Sigma(\sigma), \Phi(\epsilon), H(h), \Psi(s)\}$

Gdy były dostępne współczynniki aktywności soli w ich nasyconych roztworach binarnych badałem funkcję:

$$\pi_2 = \ln D_{2/1} - \ln (a_{01}/a_{02})^{1/b} = \ln (\gamma_{m2}/\gamma_{m01})^{v/b} + \ln (f_1/f_2) - \Delta\mu_{II \rightarrow I}^0/bRT = \xi_2(Z_j),$$

a gdy ponadto znane były parametry Pitzera w równaniu na współczynniki aktywności poszczególnych soli i mogłem je obliczyć dla mikroilości składnika (2) w trójskładnikowym roztworze znajdującym się w równowadze z mieszanym kryształem - (γ_{m2}) (dla makroskładnika (1): $\gamma_{m1} \approx \gamma_{m01}$), wprowadzałem funkcję:

$$\pi_3 = \ln D_{2/1} - \ln (a_{01}/a_{02})^{1/b} - \ln (\gamma_{m2}/\gamma_{m01})^{v/b} = \ln (f_1/f_2) - \Delta\mu_{II \rightarrow I}^0/bRT = \xi_3(Z_j).$$

Zestawienie grup soli oraz rodzajów funkcji (π), których zależność od właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych była przeze mnie badana, przedstawiłem w tablicy 9. Natomiast dokonane przeze mnie porównanie wpływu konkretnych właściwości (w postaci współczynników korelacji liniowej - ρ_{xy}) na zdefiniowane powyżej funkcje $\pi_0(1)$, $\pi_{1C}(2)$, $\pi_{1m}(3)$, $\pi_2(4)$, $\pi_3(5)$ dla różnych grup soli zamieściłem w tablicach 10-17.

Z przedstawionych tam danych wynika, że wartości współczynników korelacji liniowej ρ_{xy} funkcji (2) - (4) i różnych funkcji czynników chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych są w ogromnej większości przypadków do siebie zbliżone dla poszczególnych grup soli. Oznacza to, że nie ma potrzeby w przyszłości analizować wpływu tych czynników na funkcje (4) i (5), zwłaszcza, że i tak w wielu rozważanych grupach soli brak jest, w ogóle, danych dotyczących współczynników aktywności, a wartości oszacowane dla wielu z nich są przybliżone i często niemożliwe do zweryfikowania w sposób doświadczalny. Wystarczy zatem skupić uwagę na funkcjach (2) i (3), dla których odpowiednie dane są dostępne.

Uzyskane przeze mnie wyniki, zamieszczone w tablicach 10-17, posłużyły mi do omówienia wpływu konkretnych czynników (argumentów funkcji Z_j) na $\ln D_{2/1}$ lub funkcje (2) i (3).

Tablica 9
Zestawienie grup soli oraz rodzajów funkcji (π), których zależność od właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych $Z_j = \{\Xi(\Delta n), CS, f(r), \Omega(\delta), \Sigma(\sigma), \Phi(\epsilon), \Theta(h), \Psi(\xi)\}$ była przeze mnie badana (+)

Oznaczenie funkcji	Definicja funkcji π	Rodzaj zależności	Badane grupy soli												
			siarczany	halogenki	*	chloroki	azotany	abunty	sole podwójne	octaniny	mrowczany				
			M(II)	M(I)	M(I)	M(III)	M(II)	M(III)	M(I)	M(II)	M(I)	M(II)	M(II)	M(II)	M(II)
π_0	$\pi_0 = \ln D_{2/1}$	$\pi_0 = \xi_0(Z_j)$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
π_1	$\pi_1 = \ln D_{2/1} - \ln \left(\frac{m_{01}}{m_{02}} \right)^{1/b}$	$\pi_{1m} = \xi_{1m}(Z_j)$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	$\pi_1 = \ln D_{2/1} - \ln \left(\frac{C_{01}}{C_{02}} \right)^{1/b}$	$\pi_{1C} = \xi_{1C}(Z_j)$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
π_2	$\pi_2 = \ln D_{2/1} - \ln \left(\frac{a_{01}}{a_{02}} \right)^{1/b}$	$\pi_2 = \xi_2(Z_j)$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
π_3	$\pi_3 = \ln D_{2/1} - \ln \left(\frac{a_{01}}{a_{02}} \right)^{1/b} - \ln \left(\frac{\gamma_{m2}}{\gamma_{m01}} \right)^{v/b}$	$\pi_3 = \xi_3(Z_j)$	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
π_{sol}	$\frac{d \ln D_{2/1}}{d \ln \left(\frac{m_{01}}{m_{02}} \right)^{1/b}} = \frac{v}{b}$		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	$\frac{d \ln D_{2/1}}{d \ln \left(\frac{C_{01}}{C_{02}} \right)^{1/b}} = \frac{v}{b}$		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
π_{sol}	$\frac{d \ln D_{2/1}}{d \ln \left(\frac{m_{01}, \gamma_{m01}}{m_{02}, \gamma_{m02}} \right)^{1/b}} = \frac{v}{b}$		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
	$\frac{d \ln D_{2/1}}{d \ln \left(\frac{m_{01}, \gamma_{m01}, \gamma_{m02}}{m_{02}, \gamma_{m02}, \gamma_{m01}} \right)^{1/b}} = \frac{v}{b}$		+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+

* - azotany(V), chlorany(V), chlorany(VII), manganiany(VII), chromiany(VI);

** - azotany(V), chlorany(VII)

Porównanie zależności funkcji (1) - (5) od czynników geometrycznych w układach krystalizacyjnych: MSO₄·nH₂O- M'SO₄·n'H₂O-H₂O Tablica 10

Uwagi, liczba wyników (N)	Rodzaj funkcji	Rodzaj czynnika geometrycznego ϑ {r, δ , σ }														
		promień jonowy (r): makroskładnika (r _M), mikroskładnika (r _m) $\Delta r = r_M - r_m; \Delta(1/r) = 1/r_M - 1/r_m; \Delta(1/r^2) = 1/r_M^2 - 1/r_m^2$					najdłuższa przekątna komórki elementarnej (δ)				średni promień obliczony z danych krystalochemicznych (σ)					
		r _m	$\frac{ \Delta r }{r_M}$	$\left(\frac{\Delta r}{r_M}\right)^2$	$\Delta\left(\frac{1}{r}\right)$	$\Delta\left(\frac{1}{r^2}\right)$	MAX		δ_m	$\left(\frac{\Delta\delta}{\delta_M}\right)^2$	MAX		σ_m	$\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma_M}\right)^2$	MAX	
współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy})																
*(100)	(1)	-0,3767	-0,6008	-0,6374	-0,2993	-0,3017	$[\Delta(1/r)]^2$	-0,6679	0,0345	-0,0411			0,1089	-0,2001		
	(2)	-0,6833	-0,6593	-0,7021	-0,4148	-0,3933	r _m	-0,7259	0,1344	-0,0294	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,1548	0,4764	-0,2950		
	(3)	-0,6832	-0,6443	-0,6816	-0,4002	-0,3800	r _m	-0,7309	0,1393	-0,0316	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,1567	0,4814	-0,3119		
	(4)	-0,6481	-0,6766	-0,7023	-0,3569	-0,3325			0,0913	-0,0911	δ_m^3	0,0959	0,4422	-0,3086		
	(5)	-0,5889	-0,6988	-0,7413	-0,3211	-0,3027			0,1044	-0,0227	δ_m^3	0,1360	0,4000	-0,1146		
*(85)	(1)	-0,2247	0,4712	-0,5335	-0,0910	-0,1010	$[\Delta(1/r)]^2$	-0,5694	-0,0197	-0,0753			-0,0732	-0,2209		
	(2)	-0,0251	-0,4797	-0,4995	0,2254	0,2146	$[\Delta(1/r)]^2$	-0,6124	-0,1178	-0,1285	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,2389	0,0365	-0,1799	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,3876
	(3)	-0,0090	-0,4738	-0,4882	0,2499	0,2397	$[\Delta(1/r)]^2$	-0,6062	-0,1223	-0,1226	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,2305	0,0472	-0,1710		
	(4)	-0,0607	-0,4894	-0,4906	0,2253	0,2266	$[\Delta(1/r)]^2$	-0,5801	-0,1589	-0,2041	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,2579	0,0264	-0,2012	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,3792
	(5)	-0,0262	-0,4743	-0,4775	0,3408	0,3390	$[\Delta(1/r)]^2$	-0,5950	-0,0932	-0,1004	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,1563	-0,0387	-0,0970	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,2828
Romb. (21)	(1)	-0,8358	-0,8277	-0,8269	-0,8504	-0,8416	$(\Delta r^3/r_M^3)$	0,8642	-0,2918	-0,3554	$\Delta\delta^3/\delta_M^3$	-0,5335	-0,2274	-0,3764	$ \Delta\sigma^3/\sigma_M^3 $	-0,6576
	(2)	-0,5864	-0,5477	-0,5940	-0,5620	-0,5505	r _m	-0,5945	-0,5017	-0,3554	$\Delta\delta^3/\delta_M^3$	-0,5335	-0,2274	-0,3764	$ \Delta\sigma^3/\sigma_M^3 $	-0,6576
	(3)	-0,5604	-0,5203	-0,5708	-0,5321	-0,5201	r _m	-0,5945	-0,5017	-0,3554	$\Delta\delta^3/\delta_M^3$	-0,5335	-0,2274	-0,3764	$ \Delta\sigma^3/\sigma_M^3 $	-0,6576
	(4)	-0,4996	-0,4494	-0,5235	-0,4005	-0,3768			-0,5494	-0,2779	δ_m^3	-0,5557	-0,2854	-0,2650	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,4701
	(5)	-0,4854	-0,4333	-0,5079	-0,3919	-0,3703			-0,5524	-0,2572	δ_m^3	-0,5532	-0,2992	-0,2240	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,4287
Jsk. (49)	(1)	-0,0907	-0,7294	-0,7509	0,3203	0,3055	$[\Delta(1/r)]^2$	-0,8350	0,0232	-0,0035			0,0186	-0,2253		
	(2)	0,1361	-0,6535	-0,6365	0,5795	0,5681	$[\Delta(1/r^2)]^2$	-0,7905	-0,0278	-0,1143	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,1405	0,1843	-0,2065	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,4022
	(3)	0,1422	-0,6467	-0,6264	0,5843	0,5736	$[\Delta(1/r^2)]^2$	-0,7827	-0,0294	-0,1146	$ \Delta\delta/\delta_M $	-0,1367	0,1972	-0,1989	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,3908
	(4)	0,0798	-0,6372	-0,5975	0,4944	0,4933	$[\Delta(1/r^2)]^2$	-0,7230	-0,0351	-0,2455			0,2290	-0,2373	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,4199
	(5)	0,2166	-0,6937	-0,6585	0,6760	0,6705	$[\Delta(1/r^2)]^2$	-0,8008	0,0672	-0,0976	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,1930	0,1512	-0,1018	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,3097
Tsk. (20)	(1)	-0,0491	0,1310	-0,1031	-0,5134	-0,5155			0,1480	-0,1599			-0,0489	-0,1858		
	(2)	0,2064	0,0516	-0,0700	0,0358	0,0495	$1/r_m^3$	-0,2852	0,1241	0,0105	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,1292	-0,2034	-0,0348	$\Delta\sigma/\sigma_M$	0,2315
	(3)	0,2423	0,0341	-0,0650	0,1266	0,1423	$1/r_m^3$	-0,3253	0,1018	0,0502	δ_m^3	0,1980	-0,2185	-0,0043	$\Delta\sigma/\sigma_M$	0,2385
	(4)	0,1208	-0,2124	-0,2008	0,3023	0,3300			-0,0436	0,2106			-0,3430	-0,1038		
	(5)	0,2248	-0,1088	-0,1202	0,3497	0,3729			0,0472	0,1450	$\Delta\delta^3/\delta_M^3$	-0,2135	-0,3087	-0,0057		

(1) $\ln D_{21} = f(\vartheta)$; (2) $[\ln D_{21} - \ln(C_{01}/C_{02})^{1/b}] = f(\vartheta)$; (3) $[\ln D_{21} - \ln(m_{01}/m_{02})^{1/b}] = f(\vartheta)$; (4) $[\ln D_{21} - \ln(a_{01}/a_{02})^{1/b}] = f(\vartheta)$; (5) $[\ln D_{21} - \ln(a_{01}/a_{02})^{1/b} \cdot (r_M/r_m)^{1/b}] = f(\vartheta)$;
 * - wszystkie badane układy; ** - układy nie zawierające Ca²⁺ i Sr²⁺; wytuszczonym drukiem zaznaczono istotne współczynniki ρ_{xy} (na poziomie $\alpha_i = 0,05$)

62

Porównanie zależności funkcji (1) - (5) od czynników geometrycznych w układach krystalizacyjnych: M(NO₃)₂·nH₂O- M'(NO₃)₂·n'H₂O-H₂O (Az) oraz MCl₂·nH₂O- M'Cl₂·n'H₂O-H₂O (Ch)

Tablica 11

Uwagi, liczba wyników (N)	Rodzaj funkcji	Rodzaj czynnika geometrycznego ϑ {r, δ , σ }															
		promień jonowy (r): makroskładnika (r _M), mikroskładnika (r _m) $\Delta r = r_M - r_m; \Delta(1/r) = 1/r_M - 1/r_m; \Delta(1/r^2) = 1/r_M^2 - 1/r_m^2$					najdłuższa przekątna komórki elementarnej (δ)				średni promień obliczony z danych krystalochemicznych (σ)						
		r _m	$\frac{ \Delta r }{r_M}$	$\left(\frac{\Delta r}{r_M}\right)^2$	$\Delta\left(\frac{1}{r}\right)$	$\Delta\left(\frac{1}{r^2}\right)$	MAX		δ_m	$\left(\frac{\Delta\delta}{\delta_M}\right)^2$	MAX		σ_m	$\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma_M}\right)^2$	MAX		
współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy})																	
*(25)	(Az)	(1)	-0,7540	-0,6679	-0,5143	-0,6401	-0,6712	$1/r_m^3$	0,8078	0,2224	-0,0433	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,1441	0,5043	-0,4591	$ \Delta\sigma^3/\sigma_M^3 $	-0,6881
	(2)	-0,6346	-0,8900	-0,9071	-0,9061	-0,8874	$\Delta r^3/r_M^3$	0,9421	0,2004	-0,0196	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,2244	0,4746	-0,5497	$\Delta\sigma/\sigma_M$	-0,7176	
	(3)	-0,6118	-0,8778	-0,9195	-0,8788	-0,8540	$\Delta r^3/r_M^3$	0,9420	0,1815	-0,0222	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,1953	0,4695	-0,5614	$\Delta\sigma/\sigma_M$	-0,7234	
	(4)	-0,7803	-0,9712	-0,9309	-0,9456	-0,9329	$[\Delta(1/r^2)]^2$	-0,9798	0,3750	-0,1458			0,6323	-0,6269	$\Delta\sigma/\sigma_M$	-0,7770	
Romb. (3)	(Az)	(1)	0,5880	-0,5880	-0,7194	0,5990	0,6044	$[\Delta(1/r)]^2$	-0,7299	0,4261	0,8076			0,9953	-0,6122	σ_m^3	0,9958
	(2)	0,8181	-0,8181	-0,9055	0,8259	0,8297			-0,1104	0,5733			0,9732	-0,8352			
	(3)	0,9879	-0,9879	-0,9460	0,9857	0,9845	r _m	-0,9899	-0,6144	-0,1573			0,5397	-0,9827	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,9972	
	(4)	-0,9835	0,9835	0,9373	-0,9810	-0,9796	r _m	-0,9859	0,6317	0,1828			-0,5177	0,9778	$\Delta\sigma/\sigma_M$	0,9988	
Jsk. (11)	(Az)	(1)	-0,7578	-0,7261	-0,6277	-0,7748	-0,7803			0,0909	-0,1146	$\Delta\delta^3/\delta_M^3$	0,1233	0,8749	-0,7836	σ_m^3	0,8767
	(2)	-0,8429	-0,8200	-0,7804	-0,8232	-0,8149			0,1225	-0,0532	$\Delta\delta/\delta_M$	0,1560	0,8671	-0,7557	σ_m^3	0,8687	
	(3)	-0,8070	-0,7885	-0,7849	-0,7626	-0,7463	r _m	-0,8157	0,0592	-0,0871	$\Delta\delta/\delta_M$	0,1568	0,7934	-0,6623	σ_m^3	0,7953	
	(4)	-0,9703	-0,9715	-0,9459	-0,9607	-0,9341	r _m	-0,9723	0,3474	0,2039	$\Delta\delta/\delta_M$	0,3498	0,9017	-0,8644	σ_m	0,9017	
Tsk. (9)	(Az)	(1)	-0,8113	-0,8113	-0,6548	-0,8729	-0,8922			0,3384	0,0448			0,6442	-0,4166	σ_m^3	0,6913
	(2)	-0,9580	-0,9580	-0,9822	-0,9124	-0,8868	r _m	-0,9826	0,4412	0,1163			0,8544	-0,7139	σ_m^3	0,8762	
	(3)	-0,9434	-0,9434	-0,9833	-0,8885	-0,8602			0,4362	0,1273			0,8520	-0,7310	σ_m^3	0,8690	
	(4)	-0,9802	-0,9802	-0,9376	-0,9676	-0,9538	$[\Delta(1/r^2)]^2$	-0,9835	0,5403	0,1865			0,8970	-0,7664	σ_m^3	0,9163	
*(23)	(Ch)	(1)	-0,4579	-0,3700	-0,3756	-0,4731	-0,4620			0,0696	-0,2609			0,3962	-0,2174		
	(2)	-0,6067	-0,5799	-0,5996	-0,5237	-0,4900	r _m	-0,6258	-0,2572	-0,2600	δ_m^3	-0,4069	0,0675	0,0815	$ \Delta\sigma^3/\sigma_M^3 $	0,1339	
	(3)	-0,5888	-0,5926	-0,5946	-0,4697	-0,4365	r _m	-0,6103	-0,4609	-0,1806	δ_m^3	-0,5105	-0,1878	0,3276			
	(4)	-0,3675	-0,3803	-0,3513	-0,4710	-0,4817			0,3314	0,1495	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,3997	0,3765	-0,1744	$\Delta\sigma^3/\sigma_M^3$	-0,4293	

(1) $\ln D_{21} = f(\vartheta)$; (2) $[\ln D_{21} - \ln(C_{01}/C_{02})^{1/b}] = f(\vartheta)$; (3) $[\ln D_{21} - \ln(m_{01}/m_{02})^{1/b}] = f(\vartheta)$; (4) $[\ln D_{21} - \ln(a_{01}/a_{02})^{1/b}] = f(\vartheta)$;
 * - wszystkie rozważane układy; wytuszczonym drukiem zostały zaznaczone istotne współczynniki korelacji liniowej (na poziomie $\alpha_i = 0,05$)

63

Porównanie zależności funkcji (1) – (5) od czynników geometrycznych dla soli M(I): halogenków - (MX), azotanów (V) – (az), chloranów(V) – (chl), chloranów(VII) - (nchl), chromianów (VI) – (chrom)

Rodzaj soli M(I), liczba wyników (N)	Rodzaj funkcji	Rodzaj czynnika geometrycznego $\vartheta \{r, \delta, \sigma\}$																	
		promień jonowy (r): makroskładnika (r_M), mikroskładnika (r_m) $\Delta r = r_M - r_m; \Delta(1/r) = 1/r_M - 1/r_m; \Delta(1/r^2) = 1/r_M^2 - 1/r_m^2$					najdłuższa przekątna komórki elementarnej (δ)					średni promień obliczony z danych krystalochemicznych (σ)							
		r_M	$\frac{\Delta r}{r_M}$	$\left(\frac{\Delta r}{r_M}\right)^2$	$\Delta\left(\frac{1}{r}\right)$	$\Delta\left(\frac{1}{r^2}\right)$	MAX		δ_m	$\left(\frac{\Delta\delta}{\delta_m}\right)^2$	MAX		σ_m	$\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma_m}\right)^2$	MAX				
$f(r)$	ρ_{xy}	$f(\delta)$	ρ_{xy}	$f(\sigma)$	ρ_{xy}	współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy})													
(az) (5)	(1)	0,9177	0,3346	0,2486	0,6776	0,6808			-0,7124	-0,7151	$ \Delta\delta^3/\delta_M^3 $	-0,7395	0,8685	-0,3645	σ^3	0,8755			
	(3)	-0,2044	0,5153	0,4957	-0,5088	-0,4820	$ \Delta(1/r) $	0,5700	-0,2124	-0,2310			0,0089	0,2546					
	(4)	0,2694	0,6720	0,6148	-0,1455	-0,1238	$ \Delta r^3/r_M^3 $	0,6335	-0,4687	-0,5178			0,3960	0,0713					
(chl) (3)	(1)	-0,1776	-0,4299	-0,4508	0,3120	0,3598	$ \Delta(1/r^2) $	-0,5000	-0,5611	0,0766	$\Delta\delta/\delta_M$	0,8516	-0,4660	-0,4998					
	(3)	-0,9951	-0,9340	-0,9254	-0,9225	-0,9018	$1/r_m^2$	0,9999	0,7809	1,0000			-0,9188	-0,9029	$\Delta\sigma/\sigma_M$	0,9339			
	(5)	0,2763	-0,7403	-0,7817	0,6210	0,6350	$ \Delta(1/r^2) ^2$	-0,7966	0,3983	-0,7753			0,3963	-0,7778					
(nchl) (5)	(1)	-0,0044	-0,9039	-0,9219	0,4054	0,4241			0,1105	-0,8307	$ \Delta\delta^3/\delta_M^3 $	-0,8519	0,1086	-0,8325	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,8463			
	(3)	0,1138	-0,8924	-0,9212	0,5048	0,5228			0,2245	-0,8683	$ \Delta\delta/\delta_M $	-0,8771	0,2236	-0,8701	$ \Delta\sigma^3/\sigma_M^3 $	-0,8756			
	(5)	0,1138	-0,8924	-0,9212	0,5048	0,5228			0,2254	-0,8683	$ \Delta\delta^3/\delta_M^3 $	-0,8694	0,2236	-0,8701	$ \Delta\sigma^3/\sigma_M^3 $	-0,8756			
(chrom) (4)	(1)	0,6888	0,2020	0,2474	0,9544	0,9391	$\Delta r/r_M$	-0,9663	0,6470	0,1339	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,9287	0,6466	0,1402	$\Delta\sigma/\sigma_M$	-0,9274			
	(3)	0,7002	0,1923	0,2279	0,9984	0,9949			0,6845	0,1289	$ \Delta\delta/\delta_M $	-0,9916	0,6844	0,1355					
	(5)	0,2665	-0,4834	-0,3785	0,0348	0,0151	$ \Delta(1/r^2) ^2$	-0,4714	0,2112	-0,5753			0,2015	-0,5871	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,7205			
* (MX) (17)	(2)	0,0634	-0,6987	-0,7569	-0,5867	-0,5977			0,4327	-0,5580			0,4394	-0,5276					
	(3)	0,0714	-0,6714	-0,7331	-0,5691	-0,5807			0,4242	-0,5284			0,4324	-0,4960					
	(4)	0,0247	-0,7639	-0,8232	-0,6693	-0,6833			0,4243	-0,6262			0,4314	-0,5949					
	(5)	0,0755	-0,7771	-0,8328	-0,6296	-0,6474			0,4640	-0,6446			0,4715	-0,6125					
	(1)	0,4096	-0,8576	-0,8288	0,0348	0,0215	$ \Delta(1/r) $	-0,8894	0,5130	-0,7682			0,5059	-0,7501					
**** (MX) (12)	(2)	0,3955	-0,8470	-0,8451	-0,0520	-0,0728	$ \Delta(1/r) $	-0,8749	0,4821	-0,7265			0,4834	-0,6870					
	(3)	0,4225	-0,7874	-0,7927	-0,0116	-0,0365	$ \Delta(1/r^2) ^2$	-0,8413	0,4720	-0,6678			0,4776	-0,6201					
	(4)	0,2359	-0,7870	-0,8170	-0,2882	-0,3129			0,3416	-0,6551			0,3464	-0,6106					
	(5)	0,3536	-0,7773	-0,8041	-0,1414	-0,1744	$ \Delta(1/r^2) ^2$	-0,8076	0,4277	-0,6548			0,4344	-0,6062					
	(1)	0,2665	-0,4834	-0,3785	0,0348	0,0151	$ \Delta(1/r^2) ^2$	-0,4714	0,2112	-0,5753			0,2015	-0,5871	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,7205			

(1) $\ln D_{21} = f(\vartheta)$; (2) $[\ln D_{21} - \ln(C_{01}/C_{02})^{v_b}] = f(\vartheta)$; (3) $[\ln D_{21} - \ln(m_{01}/m_{02})^{v_b}] = f(\vartheta)$; (4) $[\ln D_{21} - \ln(a_{01}/a_{02})^{1/v_b}] = f(\vartheta)$; (5) $[\ln D_{21} - \ln(a_{01}/a_{02})^{1/v_b} (\gamma_1/\gamma_0)^{v_b}] = f(\vartheta)$; * - wszystkie badane układy; **** - układy nie zawierające Tl^+ ; wytuszczonym drukiem zaznaczono istotne współczynniki korelacji liniowej (na poziomie $\alpha_1 = 0,05$).

Porównanie zależności funkcji (1) – (5) od czynników geometrycznych dla aluminów (alum), soli podwójnych $M_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (picr), octanów M(II) (acet), mrówczanów M(II) (form) oraz siarczanów M(I) (sulf)

Uwagi, liczba wyników (N)	Rodzaj funkcji	Rodzaj czynnika geometrycznego $\vartheta \{r, \delta, \sigma\}$																	
		promień jonowy (r): makroskładnika (r_M), mikroskładnika (r_m) $\Delta r = r_M - r_m; \Delta(1/r) = 1/r_M - 1/r_m; \Delta(1/r^2) = 1/r_M^2 - 1/r_m^2$					najdłuższa przekątna komórki elementarnej (δ)					średni promień obliczony z danych krystalochemicznych (σ)							
		r_M	$\frac{\Delta r}{r_M}$	$\left(\frac{\Delta r}{r_M}\right)^2$	$\Delta\left(\frac{1}{r}\right)$	$\Delta\left(\frac{1}{r^2}\right)$	MAX		δ_m	$\left(\frac{\Delta\delta}{\delta_m}\right)^2$	MAX		σ_m	$\left(\frac{\Delta\sigma}{\sigma_m}\right)^2$	MAX				
$f(r)$	ρ_{xy}	$f(\delta)$	ρ_{xy}	$f(\sigma)$	ρ_{xy}	współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy})													
(alum) (M(I)) (15)	(1)	0,7187	0,4451	0,5064	0,8757	0,8710			0,6256	0,3112	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,8178	0,6284	0,3173	$\Delta\sigma/\sigma_M$	-0,8236			
	(2)	-0,7394	-0,6188	-0,6521	-0,6880	-0,6811	r_m^2	-0,7525	-0,8907	-0,7423	δ_m^3	-0,8921	-0,8955	-0,7295	σ_m^3	-0,8971			
	(3)	-0,7667	-0,6711	-0,7082	-0,7085	-0,7006	r_m^3	-0,7833	-0,8584	-0,8790	δ_m^3	-0,8599	-0,8657	-0,7804	σ_m^3	-0,8673			
(alum) (M(III)) (9)	(1)	-0,7959	-0,0576	-0,1319	-0,9132	-0,9061			-0,3831	0,2221	$\Delta\delta/\delta_M$	0,8974	-0,3848	0,1736	$\Delta\sigma/\sigma_M$	0,8954			
	(2)	-0,0393	-0,1707	-0,1003	-0,3175	-0,3274			0,6820	0,5423	$ \Delta\delta^3/\delta_M^3 $	0,6931	0,6791	0,5378					
	(3)	0,0890	-0,1613	-0,0756	-0,1769	-0,1875	$ \Delta r^3/r_M^3 $	-0,2002	0,7651	0,5395			-0,3269	0,5347	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	0,6644			
** (picr) (M(I)) (6)	(1)	-0,2345	-0,6552	-0,6193	-0,2257	-0,0420	$\Delta(1/r^2)$	-0,7147	-0,2310	-0,8873	$ \Delta\delta/\delta_M $	-0,9199	-0,1869	-0,7338	$ \Delta\sigma^3/\sigma_M^3 $	-0,7962			
	(2)	0,2800	0,0472	0,0667	-0,3037	0,3315			0,2699	-0,3328	$ \Delta\delta/\delta_M $	-0,4443	0,3027	-0,4995					
	(3)	0,6735	0,4674	0,4887	0,6307	0,6847	$1/r_m^2$	-0,6922	0,6660	-0,0596	$ \Delta\delta/\delta_M $	-0,7396	0,6868	-0,3471	$\Delta\sigma^3/\sigma_M^3$	-0,7200			
** (picr) (M(II)) (43)	(1)	-0,7138	-0,4326	-0,4747	-0,8620	-0,8712			-0,1271	0,0621			-0,2060	-0,0141					
	(2)	0,0684	-0,0724	-0,0768	0,1098	0,1239	$1/r_m^2$	-0,1246	0,0842	0,1429			0,0681	0,1225					
	(3)	0,4230	0,1810	0,2117	0,4835	0,4921			0,1379	0,0962	δ_m^3	0,1335	0,1626	0,1171	$\Delta\sigma^3/\sigma_M^3$	-0,1854			
(acet) (18)	(1)	-0,3028	-0,3166	-0,2337	-0,2412	-0,2367	$ \Delta(1/r^2) $	-0,3559	0,2771	-0,0432			-0,1370	-0,0322					
	(2)	0,0100	-0,2129	-0,1870	0,3637	0,4156			-0,2562	-0,5102	$\Delta\delta/\delta_M$	0,5951	-0,0702	-0,0081	$\Delta\sigma^3/\sigma_M^3$	-0,0908			
	(3)	-0,0275	-0,1021	-0,1072	0,0479	0,0508	$ \Delta(1/r^2) ^2$	-0,1487	0,3209	-0,1424			0,0245	0,0169					
(form) (37)	(1)	-0,1475	-0,4905	-0,4210	-0,3138	-0,2962			-0,1830	-0,0529	$ \Delta\delta^3/\delta_M^3 $	-0,3030	-0,2270	-0,3666	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,4467			
	(2)	0,2563	-0,3925	-0,2978	-0,3464	-0,3765	$ \Delta(1/r^2) $	-0,4253	0,6201	-0,7190	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,8005	0,3678	-0,2978	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,6585			
	(3)	0,2888	-0,3693	-0,2732	-0,3163	-0,3494	$ \Delta(1/r^2) $	-0,4130	0,6234	-0,7204	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,7996	0,3665	-0,3005	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,6509			
* (sulf) (M(I)) (19)	(4)	0,4128	-0,3147	-0,2038	-0,1884	-0,2266	r_m^2	0,4317	0,6609	-0,8086	$ \Delta\delta/\delta_M $	-0,8378	0,3167	-0,3592	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,5905			
	(5)	0,4102	-0,3347	-0,2227	-0,1963	-0,2339	r_m^3	0,4268	0,6571	-0,8098	$ \Delta\delta/\delta_M $	-0,8449	0,3102	-0,3684	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,5927			
	(1)	-0,1215	-0,4969	-0,4196	-0,2966	-0,2779			-0,2635	-0,4231			-0,2117	-0,3696	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,4607			
	(2)	-0,1098	-0,6631	-0,5703	-0,6473	-0,6645	$ \Delta r^3/r_M^3 $	-0,6661	0,1921	-0,4548	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,6518	0,1974	-0,3110	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,6322			
	(3)	-0,0591	-0,6310	-0,5364	-0,6042	-0,6258			0,1994	-0,4573	$\Delta\delta/\delta_M$	-0,6476	0,1948	-0,3155	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,6211			
*** (sulf) (M(I)) (16)	(4)	0,0842	-0,6094	-0,4937	-0,4829	-0,5106	$ \Delta(1/r) $	-0,6161	0,1107	-0,5549	$ \Delta\delta/\delta_M $	-0,6269	0,0891	-0,4190	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,5551			
	(5)	0,0799	-0,6336	-0,5178	-0,4970	-0,5235	$ \Delta(1/r^2) $	-0,6385	0,0988	-0,5731	$ \Delta\delta/\delta_M $	-0,6475	0,0788	-0,4355	$ \Delta\sigma/\sigma_M $	-0,5749			

(1) $\ln D_{21} = f(\vartheta)$; (2) $[\ln D_{21} - \ln(C_{01}/C_{02})^{v_b}] = f(\vartheta)$; (3) $[\ln D_{21} - \ln(m_{01}/m_{02})^{v_b}] = f(\vartheta)$; (4) $[\ln D_{21} - \ln(a_{01}/a_{02})^{1/v_b}] = f(\vartheta)$; (5) $[\ln D_{21} - \ln(a_{01}/a_{02})^{1/v_b} (\gamma_1/\gamma_0)^{v_b}] = f(\vartheta)$; * - wszystkie badane układy; *** - układy nie zawierające Ag^+ ; wytuszczonym drukiem zaznaczono istotne współczynniki korelacji liniowej (na poziomie $\alpha_1 = 0,05$).

Porównanie zależności funkcji (1) – (5) od (Δn), ($\Delta \epsilon$), (Δh) oraz (Δs) w układach krystalizacyjnych $MSO_4 \cdot nH_2O - M'SO_4 \cdot n'H_2O - H_2O$ Tablica 14

Uwagi, liczba wyników (N)	Rodzaj funkcji	$\Delta n = n_{Makr} - n_{mikr}$		$\Delta \epsilon = \epsilon_{Makr} - \epsilon_{mikr}$		$\Delta h = h_{Makr} - h_{mikr}$		$\Delta s = s_{Makr} - s_{mikr}$		
		MAX		$(\Delta \epsilon)^2$	MAX		MAX		MAX	
		$f(\Delta n)$	ρ_{xy}		$f(\Delta \epsilon)$	ρ_{xy}	$f(\Delta h)$	ρ_{xy}	$f(\Delta s)$	ρ_{xy}
współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy})										
*(100)	(1)	$ \Delta n $	-0,5872	-0,3109	$\Delta \epsilon$	-0,3188	Δh	0,2935	Δs	0,2413
	(2)	$ \Delta n $	-0,4017	-0,6377			Δh	0,4405	$ \Delta s $	0,1352
	(3)	$ \Delta n $	-0,3870	-0,6248			Δh	0,4413	$ \Delta s $	0,1404
	(4)	$ \Delta n $	-0,4205	-0,5820			Δh	0,3516	$ \Delta s $	0,1160
*(85)	(5)	$ \Delta n $	-0,4317	-0,6022			Δh	0,3833	$ \Delta s $	0,0823
	(1)	$ \Delta n $	-0,5347	-0,0454	$\Delta \epsilon$	-0,1409	$ \Delta h $	-0,2662	Δs	-0,1751
**(90)	(2)	$ \Delta n $	-0,5145	-0,0299	$\Delta \epsilon$	0,1420	$ \Delta h $	0,2394	Δs	0,1900
	(3)	$ \Delta n $	-0,4986	-0,0293	$\Delta \epsilon$	0,1624	$ \Delta h $	0,2323	Δs	0,2216
	(4)	$ \Delta n $	-0,4666	-0,0206	$\Delta \epsilon$	0,2939	$(\Delta h)^2$	-0,2037	Δs	0,4210
	(5)	$ \Delta n $	-0,4216	0,0219	$\Delta \epsilon$	0,2192	Δh	0,1967	Δs	0,4032
romb. (21)	(1)	Δn	-0,8098	0,2164			Δh	-0,4583	Δs	-0,4104
	(2)	Δn	-0,5896	0,2311			Δh	-0,3760	$(\Delta s)^2$	0,2156
	(3)	Δn	-0,5673	0,2204			Δh	-0,3794	$(\Delta s)^2$	0,2235
	(4)	Δn	-0,4842	0,1480	$\Delta \epsilon$	0,1874	Δh	-0,4127	$(\Delta s)^2$	0,2858
	(5)	Δn	-0,4440	0,2167			Δh	-0,2949	$(\Delta s)^2$	0,2792
jsk. (49)	(1)	$ \Delta n $	-0,5927	-0,2341	$ \Delta \epsilon $	-0,3709	$(\Delta h)^2$	0,5091	$(\Delta s)^2$	-0,1761
	(2)	$ \Delta n $	-0,5515	-0,1784	$\Delta \epsilon$	0,3549	Δh	0,4618	Δs	0,3701
	(3)	$ \Delta n $	-0,5353	-0,1722	$\Delta \epsilon$	0,3635	Δh	0,4564	Δs	0,3912
	(4)	$ \Delta n $	-0,5276	-0,0717	$\Delta \epsilon$	0,4221	$ \Delta h $	0,3132	Δs	0,5200
jsk. (35)	(5)	Δn	0,5507	-0,1873	$\Delta \epsilon$	0,4399	Δh	0,4881	Δs	0,5433
tsk. (20)	(1)	$ \Delta n $	-0,2691	-0,2061	$\Delta \epsilon$	0,4216	Δh	0,4476	Δs	-0,3698
	(2)	Δn	0,1976	-0,1093			Δh	0,3004	Δs	0,3824
	(3)	Δn	0,2334	-0,0942			Δh	0,2560	Δs	0,4702
	(4)	Δn	0,1315	0,1048	$\Delta \epsilon$	0,3251	Δh	-0,1462	Δs	0,7688
	(5)	Δn	0,2535	0,0201	$\Delta \epsilon$	0,2345	$ \Delta h $	-0,0570	Δs	0,7423

(1) $\ln D_{2/1} = f(\omega)$;

(2) $[\ln D_{2/1} - \ln (C_{01}/C_{02})^{v/b}] = f(\omega)$;

(3) $[\ln D_{2/1} - \ln (m_{01}/m_{02})^{v/b}] = f(\omega)$;

(4) $[\ln D_{2/1} - \ln (a_{01}/a_{02})^{1/b}] = f(\omega)$;

(5) $[\ln D_{2/1} - \ln (a_{01}/a_{02})^{1/b} (\gamma/\gamma_0)^{v/b}] = f(\omega)$;

* - wszystkie badane układy; ** - układy nie zawierające Ca^{2+} i Sr^{2+} ; wytuszczonym drukiem zaznaczono istotne współczynniki ρ_{xy} (na poziomie $\alpha_i = 0,05$).

Tablica 15

Porównanie zależności funkcji (1) – (4) od (Δn), ($\Delta \epsilon$), (Δh) oraz (Δs) dla azotanów M(II) (az) i chlorków M(II) (chl)

Rodzaj soli, uwagi, liczba wyników (N)	Rodzaj funkcji	$\Delta n = n_{Makr} - n_{mikr}$		$\Delta \epsilon = \epsilon_{Makr} - \epsilon_{mikr}$		$\Delta h = h_{Makr} - h_{mikr}$		$\Delta s = s_{Makr} - s_{mikr}$		
		MAX		$(\Delta \epsilon)^2$	MAX		MAX		MAX	
		$f(\Delta n)$	ρ_{xy}		$f(\Delta \epsilon)$	ρ_{xy}	$f(\Delta h)$	ρ_{xy}	$f(\Delta s)$	ρ_{xy}
Współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy}) dla zależności (1) – (4)										
(az) (25)	(1)	$ \Delta n $	-0,3526	-0,3709	$\Delta \epsilon$	-0,4048	$(\Delta h)^2$	0,2344	Δs	-0,5333
	(2)	Δn	-0,8576	-0,5263	$\Delta \epsilon$	-0,6392	Δh	0,1480	Δs	-0,5788
	(3)	Δn	-0,8620	-0,5257	$\Delta \epsilon$	-0,6502	Δh	0,2133	Δs	-0,5628
	(4)	Δn	-0,8817	-0,5759	$\Delta \epsilon$	-0,6537	Δh	0,3335	Δs	-0,5391
(az) romb. (3)	(1)			0,8378	$\Delta \epsilon$	-0,8965	$(\Delta h)^2$	-0,8840	$(\Delta s)^2$	-0,9991
	(2)			0,6160	$\Delta \epsilon$	0,7048	Δh	-0,6852	$(\Delta s)^2$	-0,9588
	(3)			-0,1046	$ \Delta \epsilon $	-0,1905	$(\Delta h)^2$	0,0399	$(\Delta s)^2$	-0,4917
	(4)			0,1303	$ \Delta \epsilon $	0,2158	$(\Delta h)^2$	0,0657	$(\Delta s)^2$	0,4690
(az) jednoskośne (11)	(1)	Δn	-0,8045	-0,3182	$\Delta \epsilon$	-0,5218	Δh	0,2317	Δs	-0,4035
	(2)	Δn	-0,8197	-0,4789	$\Delta \epsilon$	-0,6393	Δh	0,3646	Δs	-0,4671
	(3)	Δn	-0,7520	-0,5114	$\Delta \epsilon$	-0,6841	Δh	0,4325	Δs	-0,5047
	(4)	Δn	-0,9204	-0,5759	$\Delta \epsilon$	-0,7156	Δh	0,4872	Δs	-0,4307
(az) trójskośne (9)	(1)	Δn	-0,6933	-0,6001	$\Delta \epsilon$	-0,6338	$(\Delta h)^2$	-0,3564	Δs	-0,5459
	(2)	Δn	-0,9303	-0,6210			Δh	0,3603	Δs	-0,4582
	(3)	Δn	-0,9258	-0,6035			Δh	0,3817	$(\Delta s)^2$	-0,4455
	(4)	Δn	-0,9438	-0,5882	$\Delta \epsilon$	-0,6006	Δh	0,4323	$(\Delta s)^2$	-0,4904
(chl) (23)	(1)	Δn	-0,2390	-0,5285	$\Delta \epsilon$	-0,6078	$ \Delta h $	-0,8659	Δs	-0,5052
	(2)	Δn	0,1076	-0,6954	$ \Delta \epsilon $	-0,7328	$ \Delta h $	-0,8059	Δs	-0,3240
	(3)	Δn	0,3284	-0,6847	$ \Delta \epsilon $	-0,7261	$(\Delta h)^2$	-0,6447	Δs	-0,1542
	(4)	Δn	-0,4708	0,0572			$(\Delta h)^2$	-0,3009	Δs	-0,2904

(1) $\ln D_{2/1} = f(\omega)$; (2) $[\ln D_{2/1} - \ln (C_{01}/C_{02})^{v/b}] = f(\omega)$; (3) $[\ln D_{2/1} - \ln (m_{01}/m_{02})^{v/b}] = f(\omega)$; (4) $[\ln D_{2/1} - \ln (a_{01}/a_{02})^{1/b}] = f(\omega)$;

$\omega = \{\Delta n, \Delta \epsilon, \Delta h, \Delta s\}$;

* - wszystkie badane układy; wytuszczonym drukiem zaznaczono istotne współczynniki korelacji liniowej (na poziomie $\alpha_i = 0,05$).

Porównanie zależności funkcji (1) – (5) od (Δn), ($\Delta \epsilon$), (Δh) oraz (Δs) dla soli M(I): halogenków - (MX), azotanów (V) – (az), chloranów(V) – (chl), chloranów(VII) - (nchl), chromianów (VI) – (chrom)

Rodzaj soli, uwagi, liczba wyników (N)	Rodzaj funkcji	$\Delta n = n_{Makr} - n_{mikr}$		$\Delta \epsilon = \epsilon_{Makr} - \epsilon_{mikr}$			$\Delta h = h_{Makr} - h_{mikr}$		$\Delta s = s_{Makr} - s_{mikr}$	
		MAX		$(\Delta \epsilon)^2$	MAX		MAX		MAX	
		$f(\Delta n)$	ρ_{xy}		$f(\Delta \epsilon)$	ρ_{xy}	$f(\Delta h)$	ρ_{xy}	$f(\Delta s)$	ρ_{xy}
współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy}) dla zależności (1) – (5)										
(az) (3)	(1)			0,0336	$\Delta \epsilon$	0,6787	$ \Delta h $	-0,5951		
	(3)			0,5397	$\Delta \epsilon$	0,5639	$ \Delta h $	0,1145		
	(4)			0,5428	$\Delta \epsilon$	0,6031	$ \Delta h $	0,3963		
(chl) (3)	(1)			-0,5000			Δh	0,8386		
	(3)			-0,9028			$ \Delta h $	-0,9028		
(nchl) (5)	(1)			-0,7970			Δh	0,8874		
	(3)			-0,8755	$ \Delta \epsilon $	-0,8883	Δh	0,6497		
	(4)			-0,9027	$ \Delta \epsilon $	-0,9061	Δh	0,7140		
	(5)			-0,9027	$ \Delta \epsilon $	-0,9061	Δh	0,7140		
(chrom) (4)	(1)			-0,0264	$\Delta \epsilon$	0,9499	Δh	0,3538		
	(3)			-0,0320	$\Delta \epsilon$	0,9975	Δh	0,5776		
* (MX) (17)	(1)			0,7163			$ \Delta h $	0,6068		
	(2)			-0,7890	$ \Delta \epsilon $	-0,8583	$ \Delta h $	-0,9001		
	(3)			-0,8036	$ \Delta \epsilon $	-0,8692	$(\Delta h)^2$	-0,9079		
	(4)			-0,6909	$ \Delta \epsilon $	-0,7694	$(\Delta h)^2$	-0,8321		
	(5)			-0,6603	$ \Delta \epsilon $	-0,7427	$(\Delta h)^2$	-0,8058		
*** (MX) (12)	(1)			-0,8625			$(\Delta h)^2$	0,3032		
	(2)			-0,8707	$ \Delta \epsilon $	-0,8745	$(\Delta h)^2$	0,3851		
	(3)			-0,8378			$(\Delta h)^2$	0,4028		
	(4)			-0,7722			$(\Delta h)^2$	0,3506		
	(5)			-0,8025			$(\Delta h)^2$	0,3748		

(1) $\ln D_{2/1} = f(\omega)$; (2) $[\ln D_{2/1} - \ln (C_{01}/C_{02})^{v_b}] = f(\omega)$; (3) $[\ln D_{2/1} - \ln (m_{01}/m_{02})^{v_b}] = f(\omega)$;
 $[\ln D_{2/1} - \ln (a_{01}/a_{02})^{1/b}] = f(\omega)$; (5) $[\ln D_{2/1} - \ln (a_{01}/a_{02})^{1/b} \cdot (\gamma_2/\gamma_{01})^{v_b}] = f(\omega)$; $\omega = \{\Delta n, \Delta \epsilon, \Delta h, \Delta s\}$
 wytuszczonym drukiem zaznaczono istotne współczynniki korelacji liniowej (na poziomie $\alpha_1 = 0,05$).

68

Porównanie zależności funkcji (1) – (5) od (Δn), ($\Delta \epsilon$), (Δh) oraz (Δs) dla ałunów (alum), soli podwójnych $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (picr), octanów M(II) (acet), mrówczanów M(II) (form) oraz siarczanów M(I) (sulf)

Rodzaj soli, uwagi, liczba wyników (N)	Rodzaj funkcji	$\Delta n = n_{Makr} - n_{mikr}$		$\Delta \epsilon = \epsilon_{Makr} - \epsilon_{mikr}$			$\Delta h = h_{Makr} - h_{mikr}$		$\Delta s = s_{Makr} - s_{mikr}$	
		MAX		$(\Delta \epsilon)^2$	MAX		MAX		MAX	
		$f(\Delta n)$	ρ_{xy}		$f(\Delta \epsilon)$	ρ_{xy}	$f(\Delta h)$	ρ_{xy}	$f(\Delta s)$	ρ_{xy}
współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy}) dla zależności (1) – (5)										
(alum) (M(I)) (15)	(1)									
	(2)									
	(3)									
(alum) (M(III)) (9)	(1)			0,1430	$\Delta \epsilon$	0,9836	Δh	-0,7954	Δs	0,6180
	(2)			0,3295			Δh	-0,4407	Δs	
	(3)			0,3239	$ \Delta \epsilon $	0,3029	$(\Delta h)^2$	-0,3369	Δs	0,5923
(picr) (M(I)) (6)	(1)									
	(2)									
	(3)									
(picr) (M(II)) (43)	(1)			-0,0428	$\Delta \epsilon$	-0,3747	Δh	-0,1466	Δs	0,7106
	(2)			-0,3358			$ \Delta h $	0,0504	Δs	0,2675
	(3)			-0,2945			$ \Delta h $	0,0564	Δs	0,4393
(acet) (18)	(1)	Δn	0,1823	0,1804	$\Delta \epsilon$	-0,7374	Δh	0,6595	Δs	-0,4893
	(3)	Δn	0,1790	0,1617	$\Delta \epsilon$	0,3064	$ \Delta h $	-0,2325	Δs	0,6147
(form) (37)	(1)	Δn	0,0693	0,0190	$\Delta \epsilon$	-0,9194	Δh	0,5781	Δs	-0,6587
	(3)	Δn	-0,1170	-0,0295	$\Delta \epsilon$	0,7604	Δh	-0,1985	Δs	0,8486
* (sulf) M(I) (19)	(1)	$ \Delta n $	-0,4427	-0,0897	$\Delta \epsilon$	-0,4427	Δh	0,2937		
	(2)	Δn	-0,6366	0,0402	$\Delta \epsilon$	0,6752	Δh	-0,8137		
	(3)	Δn	-0,6218	0,0437	$\Delta \epsilon$	0,6900	Δh	-0,8182		
	(4)	Δn	-0,5455	0,0405	$\Delta \epsilon$	0,5901	Δh	-0,7390		
	(5)	Δn	-0,5508	0,0547	$\Delta \epsilon$	0,5668	Δh	-0,7231		
** (sulf) M(I) (16)	(1)	$ \Delta n $	-0,4526	-0,0955	$\Delta \epsilon$	-0,4955	Δh	0,3473		
	(2)	Δn	-0,6975	0,2553	$\Delta \epsilon$	0,5467	Δh	-0,6691		
	(3)	Δn	-0,6764	0,2588	$\Delta \epsilon$	0,5708	Δh	-0,6774		
	(4)	$ \Delta n $	-0,6544	0,2214	$\Delta \epsilon$	0,4533	Δh	-0,5400		
	(5)	$ \Delta n $	-0,6754	0,2359	$\Delta \epsilon$	0,4175	Δh	-0,5130		

(1) $\ln D_{2/1} = f(\omega)$; (2) $[\ln D_{2/1} - \ln (C_{01}/C_{02})^{v_b}] = f(\omega)$; (3) $[\ln D_{2/1} - \ln (m_{01}/m_{02})^{v_b}] = f(\omega)$; (4) $[\ln D_{2/1} - \ln (a_{01}/a_{02})^{v_b}] = f(\omega)$;
 $[\ln D_{2/1} - \ln (a_{01}/a_{02})^{1/b} \cdot (\gamma_2/\gamma_{01})^{v_b}] = f(\omega)$; $\omega = \{\Delta n, \Delta \epsilon, \Delta h, \Delta s\}$;
 - wytuszczonym drukiem zaznaczono istotne współczynniki korelacji liniowej (na poziomie $\alpha_1 = 0,05$),
 * - wszystkie badane układy; ** - układy nie zawierające Ag^+ .

69

4.2.3.3. Wpływ czynnika geometrycznego

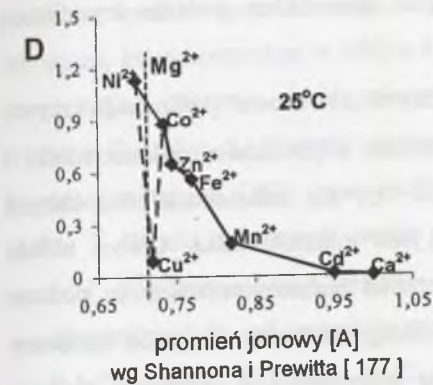
Wpływ czynnika geometrycznego na współczynniki D_{211} omówiony został w punkcie 3.4.2. Oceniany był początkowo w sposób jakościowy na podstawie względnej różnicy promieni jonowych ($\Delta r/r$). Podejście takie zostało zakwestionowane przez Urusova [58], który postulował branie pod uwagę względnych różnic odległości międzyjonowych w dwóch związkach ($\Delta R/R$), jako cechy zdefiniowanej przez układ krystalograficzny i parametry komórki elementarnej kryształów danego związku chemicznego. Autor ten zastosował parametr ($\Delta R/R$) przy badaniu wpływu czynnika geometrycznego na D_{211} w przypadku współkrystalizacji halogenków litowców, tworzących typowo jonowe kryształy o wysokiej symetrii (układ regularny). Odległości międzyjonowe są wówczas jednoznaczne. Jednak w przypadku bardziej skomplikowanych struktur heterodesmicznych o niskiej symetrii odległości te stają niejednoznaczne, gdyż dla danego związku jest ich kilka, na ogół różnych, w różnych kierunkach dla układów krystalograficznych innych niż regularny. W związku z tym pożądane jest znalezienie jakiegoś parametru liniowego, który reprezentowałby rozmiary komórki elementarnej i jednocześnie byłby pewną miarą średnich odległości międzyjonowych w kryształach, za pomocą którego można by było ocenić wpływ parametrów geometrycznych w przypadku kryształów należących do różnych układów krystalograficznych, różniących się grupą przestrzenną i szczegółowym położeniem konkretnych elementów składowych w komórce elementarnej. Zaproponowałem tutaj dwa takie parametry:

a) $\delta = d/Z$, gdzie $d = \sqrt{a^2 + b^2 + c^2 + 2ab \cos \gamma + 2ac \cos \beta + 2bc \cos \alpha}$ – najdłuższa przekątna komórki elementarnej (w najmniej symetrycznym układzie trójskośnym); $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$ – parametry komórki elementarnej, Z – liczba formalnych cząsteczek przypadających na jedną komórkę elementarną sieci. Wzór ten upraszcza się ze wzrostem symetrii kryształu,

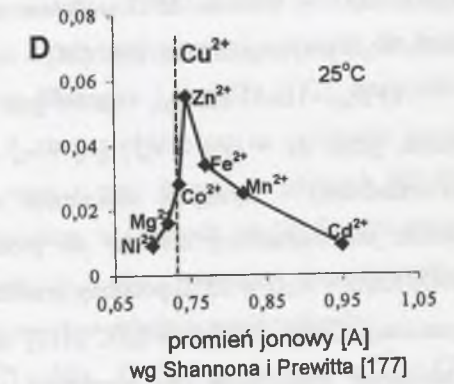
b) $\sigma = \sqrt[3]{\frac{M}{D_x N}}$, gdzie M – masa molowa związku krystalicznego, D_x – jego gęstość, N – liczba Avogadro.

Tak zdefiniowane parametry związane z rozmiarami komórki elementarnej, zastępujące całą złożoność jej budowy posłużyły mi wraz z promieniami jonowymi: makroskładnika (r_M) i mikroskładnika (r_m) do oceny wpływu czynnika geometrycznego na współczynniki współkrystalizacji. Miarą wpływu tych parametrów na współczynniki

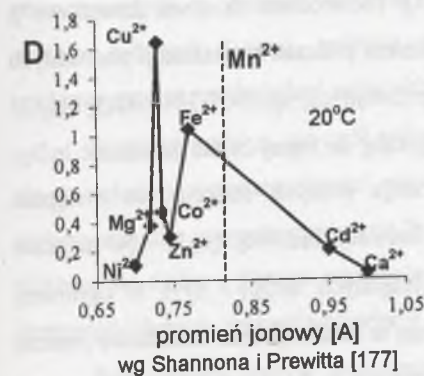
współkrystalizacji były współczynniki korelacji (ρ_{xy}) dla różnych typów zależności $\ln D_{211}$ od parametrów δ , oraz σ , które zostały porównane z współczynnikami korelacji dla takich samych zależności $\ln D_{211}$ od promieni jonowych. Najczęściej wyznaczane przeze mnie zależności współczynników współkrystalizacji D_{211} od promienia jonowego przedstawiłem na rysunkach 5–8.



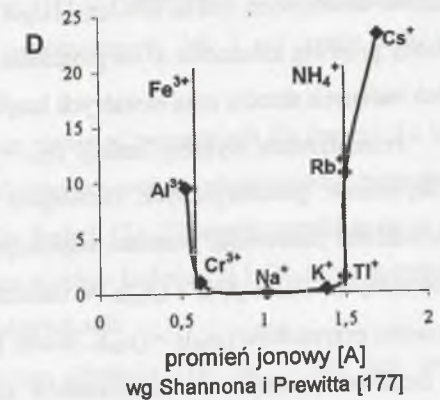
Rys. 5. Wpływ promienia jonowego na współczynniki D podczas krystalizacji $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w 25°C [34]
Fig. 5. Effect of ionic radius on coefficient D during the crystallization of $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at 25°C



Rys. 6. Wpływ promienia jonowego na współczynniki D podczas krystalizacji $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 25°C [29]
Fig. 6. Effect of ionic radius on coefficient D during the crystallization of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 25°C



Rys. 7. Wpływ promienia jonowego na współczynniki D podczas krystalizacji $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 20°C [31]
Fig. 7. Effect of ionic radius on coefficient D during the crystallization of $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ at 25°C



Rys. 8. Wpływ promienia jonowego na współczynniki D podczas krystalizacji $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ w 20°C [125]
Fig. 8. Effect of ionic radius on coefficient D during the crystallization of $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ at 25°C

Można tutaj zauważyć kilka typów zależności $D_{2/1} = f(r)$, niekiedy zdeformowanych przez wpływy innych czynników:

a) $D_{2/1} \sim 1/r$, (rys. 5) – monotoniczny (hiperbola) spadek współczynnika $D_{2/1}$ ze wzrostem promienia jonowego mikroskładnika (jeśli pominąć trójskośny $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ o najbardziej odbiegającej strukturze od pozostałych hydratów siarczanów). Oprócz układu $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ w 25°C podobne zależności stwierdziłem podczas krystalizacji $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [69] oraz $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ [24].

b) $D_{2/1} \sim |\Delta r/r|$ lub $D_{2/1} \sim (\Delta r/r)^2$ (rys. 6) – krzywa „dzwonowa” (zbliżona do krzywej Gaussa, gdzie $\Delta r = |r_M - r_m|$, (r_M i r_m – promienie odpowiednio: makroskładnika i mikroskładnika) – występuje maksimum wartości $D_{2/1}$ dla mikroskładników, których promień jest najbardziej zbliżony do promienia jonu makroskładnika. Oprócz układu $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$ w 25°C podobny przebieg zależności zaobserwowałem m. in. podczas krystalizacji $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ w 22°C [115] oraz przebieg zależności w sposób zakłócony (przesunięcie maksimum $D_{2/1}$ względem r_M oraz nieregularności przebiegu) podczas krystalizacji $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 20°C (rys. 7), $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w 2°C [31], $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w 20°C [107] oraz $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w 5°C i 50°C [183],

c) występują dwa obszary wyższych wartości $D_{2/1}$ w pobliżu r_M , które odpowiadają promieniom jonowym dwóch makroskładników soli podwójnej, np. NH_4^+ i Fe^{3+} w ałunie żelazowo-amonowym ($\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) (rys. 8). (odwrócona „krzywa dzwonowa”). Podobny przebieg zależności D od promienia stwierdziłem podczas krystalizacji pozostałych dwóch badanych ałunów oraz niektórych innych soli podwójnych, np. $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Przedstawione wykresy funkcji $D_{2/1} = f(r)$ sugerują, że lepiej badać zależność $\ln D_{2/1}$ od czynników geometrycznych (łatwiejsza linearyzacja różnych funkcji), co wstępnie potwierdziłem porównując wartości współczynników korelacji liniowej: $(\rho_{xy})_1$ – (w układzie współrzędnych: $D_{2/1} - f(r)$) i $(\rho_{xy})_2$ (w układzie współrzędnych: $\ln D_{2/1} - f(r)$). W ogromnej większości przypadków $(\rho_{xy})_2 > (\rho_{xy})_1$. Biorąc pod uwagę te ustalenia oraz dodatkowo jeszcze inne możliwe sposoby wpływu czynników geometrycznych ϑ $\{r, \delta, \sigma\}$ na współczynniki współkrystalizacji, wybrałem do rozważenia kilka najbardziej prawdopodobnych zależności $\ln D_{2/1}$ od tych czynników:

– od wielkości ϑ (bezwzględnego rozmiaru), – od jego odwrotności (np. $1/r_m$ jest proporcjonalne do potencjału jonowego Cartledge’a), – od kwadratu jego odwrotności

(np. $1/r^2$ jest proporcjonalne do pola elektrycznego wytwarzanego przez dany jon), – od sześciangu ϑ (proporcjonalnego do objętości jonów lub objętości komórki elementarnej) oraz względnej różnicy czynnika geometrycznego makro- i mikroskładnika ($|\Delta\vartheta/\vartheta_M|$, $(\Delta\vartheta/\vartheta_M)^2$, $(\Delta\vartheta^3/\vartheta_M^3)$).

Dla tych zależności wyznaczyłem współczynniki korelacji liniowej. Analizie poddałem wyniki własne dotyczące współkrystalizacji mikroskładników oraz dostępne w literaturze, które zestawilem w tablicy I aneksu 2. Wartości promieni jonowych dla liczby koordynacji 6 (w stanie wysokospinowym) wg Shannona i Prewitta [177] zamieściłem w tablicy II aneksu 3. Wartości parametrów δ oraz σ obliczyłem na podstawie danych krystalochemicznych [182] i zamieściłem je wraz z tymi danymi w tablicach XII–XVI aneksu 7. Wyniki dokonanych analiz przedstawiłem w tablicach 10–14. Są tam podane wartości współczynników korelacji liniowej ρ_{xy} dla zależności współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ od czynników geometrycznych w układach współrzędnych:

$$(1) \ln D_{2/1} = f(\vartheta); \quad (2) [\ln D_{2/1} - \ln(C_{01}/C_{02})^{v/b}] = f(\vartheta); \quad (3) [\ln D_{2/1} - \ln(m_{01}/m_{02})^{v/b}] = f(\vartheta);$$

$$(4) [\ln D_{2/1} - \ln(a_{01}/a_{02})^{1/b}] = f(\vartheta); \quad (5) [\ln D_{2/1} - \ln(a_{01}/a_{02})^{1/b} \cdot (\gamma_{m2}/\gamma_{m01})^{v/b}] = f(\vartheta);$$

przy czym $f(\vartheta) = \{\vartheta_m, (\Delta\vartheta/\vartheta_M)^2, |\Delta r/r_M|, \Delta(1/r_m), \Delta(1/r_m^2)\}$, a w kolumnach „MAX” w innych jeszcze badanych układach, w których współczynniki ρ_{xy} były największe.

Wskazują one, że ścisłość przedstawienia realnych zależności $\ln D_{2/1}$ od czynników geometrycznych za pomocą wybranych funkcji: (1)–(5) jest różna i zależy zarówno od rodzaju wybranej funkcji, rodzaju układu współrzędnych, jak i od grupy soli oraz konkretnego makroskładnika i mikroskładników.

Współczynniki ρ_{xy} na ogół najbardziej się różnią od pozostałych dla funkcji (1), która nie uwzględnia rozpuszczalności współkrystalizujących soli, a odzwierciedla bezpośredni wpływ czynnika geometrycznego na $\ln D_{2/1}$. Dla funkcji (2)–(5) współczynniki te są na ogół zbliżone do siebie i dlatego wystarczy analizować tylko funkcje (2) i (3), które z uwagi na dostępność danych obejmują najwięcej grup badanych soli.

Bezpośredni wpływ promienia jonowego (funkcja (1): $\pi_0 = f(r)$ jest istotny (wszystkie ρ_{xy} są istotne na poziomie $\alpha_i = 0,05$) dla siarczanów M(II) ($N=100$), azotanów M(II) i soli podwójnych (współkrystalizacja jonów M^{2+}); w przypadku chlorków M(II) i ałunów większość współczynników ρ_{xy} jest istotna; dla azotanów M(I) i chromianów M(I) w pojedynczych przypadkach, natomiast w przypadku siarczanów M(I), soli podwójnych

$M_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (współkrystalizacja jonów M^+), chloranów(V) i chloranów(VII) litowców, octanów i mrówczanów M(II) współczynniki ρ_{xy} zawsze są nieistotne.

Jeśli porównać poziom wartości ρ_{xy} takich samych zależności $f(\vartheta)$ dla r , δ i σ oraz dla zbiorów takich samych soli o jednakowej liczebności, można stwierdzić, że odpowiednie zależności są bardziej istotne (ρ_{xy} większe) w przypadku promienia jonowego dla wszystkich siarczanów M(II), azotanów M(II), chlorków M(II), ałunów, soli podwójnych $M_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (podczas współkrystalizacji jonów M^{2+}). Wyższe współczynniki ρ_{xy} dla parametrów σ , i δ występują jedynie dla grupy halogenków litowców. W przypadku pozostałych grup soli współczynniki korelacji są nieistotne i dlatego trudno rozstrzygnąć, który z parametrów: r , σ , i δ jest najlepszy do badania zależności $\ln D_{2/1}$ od czynników geometrycznych w tych układach.

Porównanie współczynników ρ_{xy} dla badanych zależności $\ln D_{2/1}$ od $\ln(C_{01}/C_{02})$, ($\ln(m_{01}/m_{02})$) oraz od $f(\vartheta)$ pozwala stwierdzić, że współczynniki te są znacznie wyższe dla zależności od $f(\vartheta)$ w przypadku siarczanów M(II), azotanów M(II), chlorków M(II), a dla ałunów, soli podwójnych $M_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, octanów i mrówczanów M(II) – znacznie niższe. W przypadku pozostałych grup soli współczynniki te na ogół niewiele się różnią od siebie lub są nieistotne. Świadczy to o tym, że większy bezpośredni wpływ rozpuszczalności na $\ln D_{2/1}$ występuje na ogół w grupach soli, które mają bardzo podobną strukturę, a największy wpływ czynnika geometrycznego – w grupach soli o zróżnicowanej strukturze.

Wpływ struktury na zależność $\ln D_{2/1}$ od czynnika geometrycznego można jeszcze dokładniej prześledzić w najliczniejszej i najbardziej zróżnicowanej pod tym względem grupie siarczanów M(II), porównując w układach krystalizacyjnych związanych z niektórymi hydratami siarczanów współczynniki korelacji $\ln D_{2/1}$ i $(\Delta r/r_M)^2$ (lub $|\Delta r/r_M|$) dla wszystkich mikroskładników oraz dla tych z nich, które tworzą hydraty soli należące do tego samego (np. jednoskośnego) układu krystalograficznego. Przedstawiłem to w tabelicy 18.

Jak widać, następuje niekiedy wyraźny wzrost współczynników korelacji liniowej. Umożliwia to oszacowanie za pomocą empirycznych wzorów wynikających z analizy regresji współczynników współkrystalizacji mikroskładników z niewielkimi średnimi błędami względnymi, na podstawie znajomości ich promieni jonowych. Jeden z przykładów równań pozwalających na obliczenie takich współczynników dla współkrystalizacji jonów

Współczynniki korelacji (ρ_{xy}) $\ln D_{2/1}$ i $(\Delta r/r_M)^2$ (lub $|\Delta r/r_M|$) dla wszystkich i tylko jednoskośnych mikroskładników w niektórych siarczanowych układach krystalizacyjnych

Lp.	Makro-składnik	Mikroskładniki (M^{2+})	Współczynniki korelacji ρ_{xy} w układach:	
			$\ln D_{2/1} - \Delta r/r_M $	$\ln D_{2/1} - (\Delta r/r_M)^2$
1.	MgSO ₄ ·7H ₂ O romb.	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ca ²⁺	-0,9061*	
		Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ca ²⁺ (jsk.)	-0,9992	
2.	MnSO ₄ ·5H ₂ O tsk.	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ca ²⁺		-0,8353
		Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Cd ²⁺ , Ca ²⁺ (jsk.)		-0,9948
3.	CuSO ₄ ·5H ₂ O tsk. (25°)	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ca ²⁺		-0,6659
		Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺ , Ca ²⁺ (jsk.)		-0,9949

* – wytuszczonym drukiem zaznaczono istotne współczynniki korelacji (na poziomie $\alpha_1 = 0,05$).

tworzących jednoskośne hydraty siarczanów (Co²⁺, Fe²⁺, Cd²⁺, Ca²⁺ i Mn²⁺) z CuSO₄·5H₂O (w temp. 25°C) ze średnim względnym błędem $\Delta[\%] = 5,6\%$ przestawiłem poniżej:

$$D_{2/1} = 10^{-5,8436 \left(\frac{\Delta r}{r_M}\right)^3 - 1,5067}$$

Współczynniki korelacji liniowej dla różnych zależności $\ln D_{2/1}$ od $f(r_M)$ zależą również od liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej makroskładnika, jego układu krystalograficznego oraz promienia jonu makroskładnika. Przykłady takiej zależności dla niektórych siarczanowych układów krystalizacyjnych przedstawiłem w tabelicy 19.

Z zawartych tam danych wynika, że najistotniejszy wpływ promienia jonowego na współczynniki $D_{2/1}$ (najwyższe średnie współczynniki ρ_{xy}) występuje:

- w przypadku makroskładników rombówych i maleje ze zmniejszeniem symetrii układu krystalograficznego makroskładnika;
- w przypadku heptahydratów siarczanów jako makroskładników i maleje ze zmniejszeniem liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej makroskładnika.

Na współczynniki korelacji liniowej ρ_{xy} w tych układach krystalizacyjnych wpływa również promień jonowy makroskładnika (r_M). Jednak gdy $f(r) = |\Delta r/r_M|$ (lub $(\Delta r/r_M)^2$)

Tablica 19

Wpływ właściwości makroskładnika na współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy}) dla różnych zależności $D_{2/1} = D = f(r_m)$ w układach krystalizacyjnych $\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

Właściwość makroskładnika		Rodzaj zależności $\ln D_{2/1} = f(r_m)$				
		$\ln D - \ln r_m$	$\ln D - 1/r_m$	$\ln D - r_m$	$\ln D - \Delta r/r $	$\ln D - (\Delta r/r)^2$
Promień jonowy r_M	ρ_{xy} – współczynnik korelacji liniowej ρ_{xy} i r_M	0,8758	-0,8752	0,8757	0,3100	0,3114
Układ krystalograficzny						
rombowy (Ni, Mg, Zn)	$ \rho_{xy} $ śr.	0,9157	0,9110	0,9188	0,9063	0,9066
jednoskośny (Fe, Co, Mn, Cd)	$ \rho_{xy} $ śr.	0,7019	0,6999	0,7029	0,7980	0,8004
trójskośny (Cu, Mn)	$ \rho_{xy} $ śr.	0,5123	0,4862	0,5369	0,7423	0,7554
Ilość cząsteczek wody krystalizacyjnej						
7 (Ni, Mg, Zn, Co, Fe, Mn)	$ \rho_{xy} $ śr.	0,8486	0,8329	0,8565	0,8892	0,8954
5 (Mn, Cu)	$ \rho_{xy} $ śr.	0,5123	0,4862	0,5369	0,7423	0,7554
<3 (Cd, Mn)	$ \rho_{xy} $ śr.	0,5735	0,5970	0,5484	0,6724	0,6553

współczynniki korelacji liniowej ρ_{xy} i r_M nie są istotne ($\rho_i < 0,32$), co oznacza, że współczynniki ρ_{xy} wyznaczone dla takich funkcji r_m są praktycznie niezależne od promienia jonowego samego makroskładnika.

Znak ujemny ρ_{xy} w dużej liczbie układów krystalizacyjnych w przypadku zależności $\ln D_{2/1} - r$ wskazuje, że współczynniki mają tendencję do obniżania swoich wartości ze wzrostem promienia jonowego. Byłoby to zgodne z regułą Goldschmidta sformułowaną dla układów krzemianowych: stop – kryształ mieszany, gdzie jon o mniejszym promieniu zagęszcza się w fazie stałej. Jednak szczegółowe rozpatrzenie tych zależności wskazuje, że reguła ta jest jednak znacznie rzadziej spełniana z dwóch powodów:

- w przypadku makroskładników o dużym promieniu jonowym (np. $\text{r}_{\text{Cd}^{2+}}$) znak ρ_{xy} jest dodatni, co przeczy regule;
- współczynniki podziału dużej ilości rozważanych mikroskładników są mniejsze od jedności, mimo że promienie ich jonów są mniejsze od promienia jonu makroskładnika.

Ciekawe może być także ustalenie, czy współczynniki $D_{2/1}$ zależą od podobieństwa promieni jonowych makroskładnika (r_M) i mikroskładnika (r_m), czy tylko od samego promienia mikroskładnika. Odpowiedzi na te pytania może udzielić badanie współczynnika korelacji $\ln D_{2/1}$ i $|\Delta r/r_M| = (r_M - r_m)/r_M$ lub $\ln D_{2/1}$ i $[(\Delta r/r_M)^2 = (r_M - r_m)^2/r_M^2]$. Jeśli ze zmniejszeniem $|\Delta r/r_M|$ lub $(\Delta r/r_M)^2$ wzrasta $D_{2/1}$ ($\ln D_{2/1}$), czyli, gdy $\rho_{xy} < 0$, możemy mówić, że podobieństwo promieni makroskładnika i mikroskładnika wpływa na wzrost współczynnika współkrystalizacji. Na podstawie wartości zamieszczonych w tablicach 10–13 można stwierdzić, że dzieje się tak w przypadku wszystkich siarczanów M(II), azotanów M(II), halogenków litowców (MX) oraz soli podwójnych $\text{M}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (w przypadku współkrystalizacji jonów M^{2+}). W pozostałych grupach soli wartości ρ_{xy} są nieistotne i dlatego trudno w tych przypadkach przesądzić o wspomnianym powyżej wpływie podobieństwa promieni na współczynniki $D_{2/1}$.

Oprócz danych dotyczących bezpośredniego wpływu czynników geometrycznych na współczynniki $D_{2/1}$ (analiza zależności $\ln D_{2/1} = f(\vartheta)$), tablice 10–13 dostarczają również wielu informacji na temat wpływu tych czynników na wartości powstałe po uwzględnieniu rozpuszczalności współkrystalizujących soli (analiza zależności funkcji (2) i (3) od $f(\vartheta)$). Można stwierdzić, że funkcje te zależą w większym stopniu od promienia jonowego niż od wielkości związanych z parametrami komórki elementarnej kryształów odpowiednich soli (δ , czy σ) w przypadku wszystkich siarczanów, azotanów i chlorków M(II), dla chloranów(VII) i halogenków M(I) oraz dla soli podwójnych $\text{M}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (współkrystalizacja jonów M^{2+}). Dla aluminów oraz octanów M(II) bardziej istotne są zależności od δ , a w przypadku pozostałych soli brak zdecydowanej przewagi jednego z powyższych czynników geometrycznych lub odpowiednie współczynniki korelacji liniowej ρ_{xy} są nieistotne, co nie potwierdza postulowanych zależności funkcji (2) i (3) od czynników geometrycznych.

4.2.3.4. Wpływ elektroujemności pierwiastków

Oprócz czynnika geometrycznego na współczynniki podziału może mieć wpływ charakter (polarność) wiązań chemicznych zastępujących się składników. Za miarę polarności wielu autorów [58, 62–64] przyjmuje różnicę elektroujemności atomów. Nie został jednak jednoznacznie określony rodzaj zależności współczynników podziału $D_{2/1}$ od elektroujemności (rodzaj funkcji $\Phi(\epsilon)$), która jest ważna przy rozstrzygnięciu, czy występuje jednostronny izomorfizm [65] w przypadku krystalizacji hydratów z niskotemperaturowych

roztworów wodnych, mimo „buforującego” działania hydratacyjnej otoczki współkryształizujących jonów [5]. Interesujące jest również, czy na współczynniki $D_{2/1}$ bardziej wpływa podobieństwo elektroujemności makroskładnika i mikroskładnika (istotne i mniejsze od zera współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy}) $\ln D_{2/1}$ i $(\Delta\epsilon)^2$ lub $|\Delta\epsilon|$), czy elektroujemność samego mikroskładnika (istotna korelacja $\ln D_{2/1}$ i $\Delta\epsilon$).

W tablicach 14–17 zamieściłem współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy}) różnych funkcji ((1)–(5)) i kwadratu różnicy elektroujemności makroskładnika (ϵ_{MAKR}) i mikroskładnika (ϵ_{mikr}). Ponadto w kolumnie „MAX” zostały podane wartości ρ_{xy} dla innych funkcji elektroujemności ($|\Delta\epsilon|$ lub $\Delta\epsilon$), o ile współczynniki korelacji były dla nich wyższe niż w przypadku $(\Delta\epsilon)^2$.

Na podstawie przedstawionych danych dla funkcji (1) można stwierdzić, że elektroujemność wpływa bezpośrednio na współczynniki współkryształizacji w sposób zależny zarówno od rodzaju soli, jak i rodzaju funkcji $\Phi(\epsilon)$. Współczynniki korelacji liniowej $\ln D_{2/1}$ i $(\Delta\epsilon)^2$ są na ogół ujemne, a najwyższe, istotne ich bezwzględne wartości występują w grupie halogenków MX. Oznacza to, że średnio współczynniki $D_{2/1}$ wzrastają tutaj ze zwiększeniem podobieństwa elektroujemności makroskładnika i mikroskładnika. W pozostałych grupach soli współczynniki korelacji $\ln D_{2/1}$ i $(\Delta\epsilon)^2$ są istotne, lecz mniejsze lub w ogóle nieistotne.

Dla wszystkich siarczanów M(II) (pominięcie w tej grupie soli jonów Ca^{2+} i Sr^{2+} jako mikroskładników powoduje obniżenie ρ_{xy} do wartości, które nie są już istotne), dla azotanów, chlorków M(II), alunów (M(III)), soli podwójnych $\text{M}^I\text{M}^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (współkryształizacja jonów M^{2+}), octanów i mrówczanów M(II) najbardziej istotne okazują się współczynniki korelacji $\ln D_{2/1}$ i $\Delta\epsilon$. Są one na ogół ujemne i świadczą w tym przypadku, że współczynniki $D_{2/1}$ średnio wzrastają w tych grupach soli, ze wzrostem elektroujemności mikroskładnika.

Badanie zależności funkcji (2) i (3) od $\Phi(\epsilon)$ pozwoliło mi stwierdzić, jak elektroujemność wpływa na współczynniki współkryształizacji po wstępnym uwzględnieniu wpływu na nie rozpuszczalności współkryształizujących soli. Dane z tablic 14–17 wskazują, że najwyższe co do bezwzględnej wartości współczynniki korelacji liniowej funkcji (2) oraz (3) i $(\Delta\epsilon)^2$ lub $|\Delta\epsilon|$ występują w grupach siarczanów M(II), chloranów(VII) i halogenków M(I) oraz soli podwójnych $\text{M}^I\text{M}^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (współkryształizacja jonów M^{2+}). Są one istotne i ujemne, co świadczy o wpływie podobieństwa elektroujemności na wzrost funkcji

(2) i (3) w tych grupach soli. W przypadku azotanów, chlorków i mrówczanów M(II), chromianów(VI) i siarczanów M(I) najistotniejsze są współczynniki korelacji liniowej funkcji (2) oraz (3) i $\Delta\epsilon$. W przypadku $\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ i $\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ są one ujemne, a w grupach chromianów(VI) i siarczanów M(I) oraz mrówczanów M(II) – dodatnie. Świadczy to przeciwstawnych tendencjach wpływu wzrostu elektroujemności na wzrost współczynników współkryształizacji odpowiednich mikroskładników w tych grupach.

Porównanie współczynników korelacji liniowej funkcji (2) oraz (3) i $f(\vartheta)$ oraz $\Phi(\epsilon)$ pozwala ocenić, wpływ której właściwości (czynnika geometrycznego czy elektroujemności) na współczynniki współkryształizacji jest większy, jeśli wstępnie uwzględnimy się rozpuszczalności współkryształizujących soli. Przedstawiłem je w tablicy 20.

Tablica 20
Porównanie bezwzględnych, maksymalnych współczynników korelacji liniowej funkcji (2) oraz (3) i $f(\vartheta)$ oraz $\Phi(\epsilon)$ w badanych grupach soli

Grupa badanych soli	Najwyższe współczynniki korelacji liniowej $ \rho_{xy} $ funkcji (2) lub (3)	
	i $f(\vartheta)$	i $\Phi(\epsilon)$
$\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,7309	0,6377
$\text{M}(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,9421	0,6502
$\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,6258	0,7328
$\text{M}^I\text{M}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, M(I)	0,9188	nieistotne
$\text{M}^I\text{M}^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, M(III)	0,7651	nieistotne
$\text{M}^I\text{M}^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, M(II)	0,4921	0,3358
$\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,5951	nieistotne
$\text{M}(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	nieistotne	0,7604
$\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$	0,8005	0,6900
M_2CrO_4	0,9984	0,9975
MClO_4	0,9219	0,8883
MClO_3	0,9999	nieistotne
MX	0,8749	0,8745

Na podstawie zamieszczonych tam danych stwierdziłem, że funkcje (2) i (3) są bardziej skorelowane z $f(\vartheta)$ w przypadku siarczanów M(II), azotanów M(II), soli podwójnych $\text{M}^I\text{M}^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (współkryształizacja M^{2+}), alunów, octanów M(II) oraz siarczanów, chloranów(V) i chloranów(VII) M(I), a dla chlorków i mrówczanów M(II) obserwuje się silniejsze skorelowanie π_{1C} (π_{1m}) z $\Phi(\epsilon)$. W przypadku pozostałych grup soli odpowiednie współczynniki korelacji liniowej są bardzo zbliżone do siebie. Bardziej istotne

współczynniki korelacji funkcji (2) oraz (3) i elektroujemności pojawiają się w przypadku, gdy w otoczeniu koordynacyjnym odpowiednich kationów M^{2+} w fazie stałej, pojawia się średnio mniejsza liczba cząsteczek wody, lub inne ligandy (np. chlorkowe).

Aby ocenić, czy podczas krystalizacji niskotemperaturowej z roztworów wodnych spotykany jest jednostronny izomorfizm (zgodnie z regułą znaną od dawna w geologii [184], że pierwiastki litofilne podstawiane są w fazie stałej przez pierwiastki chalkofilne i syderofilne, a nie na odwrót), zastosowałem cztery kryteria:

a) jeśli pierwiastek bardziej elektrododatni (ε_2) współkrystalizuje w jakimkolwiek stopniu z bardziej elektroujemnym (ε_1) ($D_{2/1}$ są wyraźnie większe od zera, a konkretnie większe od jakiejś przyjętej wielkości np. 0,05) – brak jest jednostronnego izomorfizmu,

b) wstępnie obliczałem $(D_{2/1})_{cal} = (m_{01}/m_{02})^{v/b}$, a następnie wielkość: $\theta_{2/1} = \frac{(D_{2/1})_{exp}}{(D_{2/1})_{cal}}$, która

jest miarą zwiększenia (lub zmniejszenia) doświadczalnego współczynnika współkrystalizacji $(D_{2/1})_{exp}$ w stosunku do $(D_{2/1})_{cal}$, które może być spowodowane wpływem elektroujemności (ze względu na rozważanie soli izomorficznych nie ma tutaj wpływu na $D_{2/1}$ struktura, która jest podobna, a wpływ wielkości promienia jonowego w takim przypadku jest raczej niewielki, jak wykazano w punkcie 4.2.3.3). Przyjąłem, że niższa o np. 30% wartość $(D_{2/1})_{exp}$ w stosunku do $(D_{2/1})_{cal}$ świadczy już o wyraźnym wpływie niższej elektroujemności (ε_2) pierwiastka (2) na mniejszą współkrystalizację jego soli z solą pierwiastka (1) o wyższej elektroujemności (ε_1), czyli o występowaniu

jednostronnego izomorfizmu (czyli $\frac{(D_{2/1})_{exp} - (D_{2/1})_{cal}}{(D_{2/1})_{cal}} \cdot 100\% = \{\theta_{2/1} - 1\} \cdot 100\% = -30\%$).

Wtedy $\theta_{2/1} = 0,70$ i po odpowiednich przekształceniach otrzymałem kryterium:

$$(*) = \ln\theta_{2/1} = [\ln(D_{2/1})_{exp} - \ln(m_{01}/m_{02})^{v/b}] < -0,36,$$

c) porównywałem współczynniki współkrystalizacji $D_{2/1}$ i $D_{1/2}$ i przyjąłem, że gdy $D_{1/2}/D_{2/1} > 3$ (w przypadku $\varepsilon_1 > \varepsilon_2$) świadczy to o występowaniu jednostronnego izomorfizmu,

d) porównywałem wielkość $\theta_{1/2} = \frac{(D_{1/2})_{exp}}{(D_{1/2})_{cal}}$ z powyżej zdefiniowaną $\theta_{2/1}$ i utworzyłem

stosunek: $\Theta = \frac{\theta_{1/2}}{\theta_{2/1}}$, który wskazuje ile razy zwiększenie wielkości współczynnika

$(D_{1/2})_{exp}$ w porównaniu z obliczonym $(D_{1/2})_{cal} = (m_{02}/m_{01})^{v/b}$ w przypadku współkrystalizacji pierwiastka bardziej elektroujemnego jest większe od analogicznego zwiększenia współczynnika $D_{2/1}$ w przypadku współkrystalizacji pierwiastka mniej elektroujemnego. Współczynniki $\theta_{1/2}$ i $\theta_{2/1}$ uwzględniające rozpuszczalność odpowiednich soli nie są zależne od struktury oraz czynnika geometrycznego. Dlatego stanowią bardziej odpowiedni parametr do oceny występowania jednostronnego izomorfizmu niż wcześniej wymienione. Po przyjęciu, że dla $\Theta > 3$, jednostronny izomorfizm występuje, otrzymałem po przekształceniu następujący wzór na warunek jednostronnego izomorfizmu:

$$\ln\Theta = \ln\theta_{1/2} - \ln\theta_{2/1} = [\ln(D_{1/2})_{exp} - \ln(m_{02}/m_{01})^{v/b}] - [\ln(D_{2/1})_{exp} - \ln(m_{01}/m_{02})^{v/b}] = (B) - (A) > 1.1.$$

Wyniki przeprowadzonej przeze mnie analizy współczynników współkrystalizacji wszystkich izomorficznych soli tworzących hydraty, dla których były dostępne wartości $D_{2/1}$ i $D_{1/2}$ zostały podane w tabelicy 21.

Na podstawie przedstawionych wyników można stwierdzić, że liczba przypadków jednostronnego izomorfizmu w rozpatrywanych układach krystalizacyjnych jest różna w zależności od przyjętego kryterium. Jednak według najściślejszego z nich (d), tzn. uwzględniającego wcześniej wpływ rozpuszczalności współkrystalizujących soli oraz przyjmującego: $\Theta = \frac{\theta_{1/2}}{\theta_{2/1}} > 3$, brak jest w tych układach przykładu jednostronnego izomorfizmu.

4.2.3.5. Wpływ twardości kationów

Pojęcie twardości kationów i anionów wprowadzone przez Pearsona [174] w celu scharakteryzowania nukleofilowych reakcji wymiany w związkach kompleksowych zostało wykorzystane przez Balarewa i współpracowników [175] do rozwiązania niektórych problemów krystalochemicznych. Opierając się na ilościowym określeniu twardości zdefiniowanym przez Klopmana [176] i stosując jego procedurę wyznaczyli oni twardości dla kilku kationów „open shell” (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} i Cu^{2+}), które wraz z wartościami podanymi przez Klopmana dla anionów i innych kationów, wykorzystali do przewidywania rodzajów wielościanów koordynacyjnych w tych związkach i ich struktury. Twardości dla kilku dalszych kationów (Na^+ , K^+ , Rb^+ i Cs^+) zostały podane w pracy Tepavičarovej i wsp. [178].

Występowanie jednostronnego izomorfizmu w badanych układach krystalizacyjnych zawierających hydraty różnych soli

Tablica 21

Rodzaj soli	Jon		Elektro- ujemność		$D_{2/1}$	$D_{1/2}$	A	B	Obecność (+) jednostronnego izomorfizmu wg kryterium				
	M ₁	M ₂	ϵ_1	ϵ_2					a	b	c	d	
MSO ₄ ·7H ₂ O	Ni	Mg	1,75	1,23	0,64	1,14	-0,14	-0,16					
	Ni	Zn	1,75	1,66	0,51	1,57	-0,08	-0,14					
	Zn	Mg	1,66	1,23	1,36	0,68	-0,01	-0,09				+	
	Co	Fe	1,70	1,64	1,20	0,94	-0,32	0,44					
MSO ₄ ·5H ₂ O	Cu	Mn	1,75	1,60	0,025	1,64	-1,34	-1,89	+	+	+		
M(NO ₂) ₂ ·6H ₂ O	Co	Mg	1,70	1,23	1,22	0,39	-0,31	-0,46					
	Zn	Mn	1,66	1,60	0,70	1,42	0,14	-0,45					
MCl ₂ ·6H ₂ O	Ni	Co	1,75	1,70	2,4	0,17	0,35	-1,24					
	Ni	Mg	1,75	1,23	0,06	33	3,48	-2,80				+	
M(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	Ni	Co	1,75	1,70	1,28	1,63	0,67	0,07				+	
	Ni	Zn	1,75	1,66	0,59	8,86	2,22	-0,57				+	
	Ni	Fe	1,75	1,64	1,09	2,13	2,26	-1,41				+	
	Ni	Mn	1,75	1,60	0,25	4,0	2,07	-2,07				+	
	Co	Mg	1,70	1,23	0,02	50	1,96	-1,96	+			+	
	Co	Zn	1,70	1,66	0,49	2,0	1,61	-1,63				+	
	Co	Fe	1,70	1,64	0,52	1,9	1,10	-1,11				+	
	Co	Mn	1,70	1,60	0,25	4,0	1,65	-1,65				+	
	Zn	Mg	1,66	1,23	0,08	12,5	1,02	-1,02				+	
	Zn	Fe	1,66	1,64	1,05	0,95	-0,53	0,53			+		
	Zn	Mn	1,66	1,60	0,67	1,5	0,31	-0,30				+	
	Fe	Mg	1,64	1,23	0,05	20	1,13	-1,13	+			+	
	Fe	Mn	1,64	1,60	0,54	1,85	0,67	-0,67				+	
	Mn	Mg	1,60	1,23	0,12	8,3	0,72	-0,72				+	
	Fe	Cd	1,64	1,46	0,45	2,22	1,74	-1,74				+	
	Zn	Cd	1,66	1,46	0,48	1,50	1,22	-1,55				+	
	Cd	Mg	1,46	1,23	0,08	1,62	-0,94	-1,10			+	+	
	M ¹ M ^{II} (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	Ni	Mg	1,75	1,23	0,06	8,75	-0,05	-0,53				+
		Ni	Co	1,75	1,70	0,20	4,0	0,07	-0,26				+
		Ni	Zn	1,75	1,66	0,24	4,3	0,01	-0,06				+
Ni		Fe	1,75	1,64	0,05	12,5	0,49	-1,05	+			+	
Ni		Mn	1,75	1,60	0,015	26,8	-0,09	-0,56	+			+	
Cu		Co	1,75	1,70	1,50	0,37	-0,55	-0,05			+		
Cu		Zn	1,75	1,66	2,4	0,41	-0,32	0,22				+	
Co		Zn	1,70	1,66	1,33	0,77	0,16	-0,11					
Co		Fe	1,70	1,64	0,24	3,1	0,35	-0,71				+	
Zn		Fe	1,66	1,64	0,28	4,4	0,72	-0,51				+	
Fe		Mg	1,64	1,23	1,62	0,63	-0,23	0,24					
Mn		Mg	1,60	1,23	3,5	0,29	-0,36	0,38					
Ni		Zn	1,75	1,66	0,22	4,6	0,03	-0,02				+	
Cu		Zn	1,75	1,66	1,1	0,63	0,32	-0,68					
M ¹ M ^{III} (SO ₄) ₂ ·12H ₂ O		Fe	Al	1,64	1,47	50	0,04	0,36	0,33				
		Fe	Cr	1,64	1,56	6,7	0,15	-0,32	0,32				
	Cr	Al	1,56	1,47	4,17	0,25	0,10	-0,05					
M(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Ni	Mg	1,75	1,23	0,02	50	0,85	-0,85	+			+	
	Co	Mg	1,70	1,23	0,04	25	0,24	-0,24				+	

Zamieszczone są one wraz z innymi danymi fizykochemicznymi w tablicy II aneksu 3. Twardość kationów wpływając na ich otoczenie koordynacyjne w przypadku obecności kilku ligandów o różnej twardości anionowej może wpłynąć na strukturę krystaliczną odpowiednich hydratów oraz na fakt tworzenia czystych soli prostych, roztworów stałych, lub soli podwójnych [32]), a przez to na wartości współczynników współkrystalizacji. W związku z tym, że bezpośredni wpływ tego czynnika na współczynniki $D_{2/1}$ nie był dotąd analizowany, postanowiłem go zbadać wykorzystując znane wartości twardości kationowych oraz wyznaczone przez siebie i literaturowe współczynniki $D_{2/1}$. Badałem różne zależności tych współczynników od twardości (h). Z powodu braku danych dotyczących twardości jonu NH_4^+ , w układach, gdzie występuje on jako makroskładnik, ustalałem zależność $D_{2/1}$ wyłącznie od twardości jonu mikroskładnika. Wyniki przedstawiłem w tablicach 14–17.

Na ich podstawie można stwierdzić, że współczynniki korelacji liniowej $\ln D_{2/1}$ i $H(h)$ są istotne tylko w przypadku nielicznych grup soli: siarczany M(II), chlorki M(II), chlorany(VII) M(I), halogenki M(I) (obecność Ti^+) oraz octany M(II), mrówczany M(II) i ałuny (współkrystalizacja M(III)). Jednak ich wartości są na ogół niskie, co oznacza, że niewielka część zmienności $\ln D_{2/1}$ może być wytłumaczona zmiennością $H(h)$. Po wstępnym uwzględnieniu wpływu rozpuszczalności współkrystalizujących soli (funkcja (2) i (3)), wpływ twardości pozostaje istotny jedynie dla siarczanów M(II) i M(I), chlorków M(II) i halogenków M(I) (obecność Ti^+). Bezwzględne wartości współczynników korelacji liniowej $\pi_{1m} = \ln D_{2/1} - \ln(m_{01}/m_{02})$ i $H(|\Delta h|)$ są największe ($|\rho_{xy}|_{st} > 0,80$) w układach chlorkowych ($\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) i halogenkowych (MX). Oba są ujemne, co świadczy to o tym, że ze wzrostem podobieństwa twardości jonów makro- i mikroskładnika wartości funkcji π_{1m} w tych grupach soli na ogół wzrastają.

Tak więc niskie wartości ρ_{xy} występują w grupach soli, w których otoczenie koordynacyjne kationów jest jednolite. Stanowią je na ogół cząsteczki wody, będące ligandem twardym, a występujące w tych solach aniony (NO_3^- , SO_4^{2-} , CH_3COO^-) zaliczane są do twardych zasad. W układach chlorkowych ($\text{MCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) jako ligandy mogą wystąpić aniony Cl^- , których twardość jest mniejsza od twardości cząsteczek wody, a w układach halogenkowych (MX), otoczenie kationów w fazie stałej składa się wyłącznie z anionów chlorkowych, bromkowych i jodkowych, z których jodkowe zaliczane są do zdecydowanie miękkich zasad. Tutaj pojawia się największy wpływ twardości kationowej na współczynniki

współkryształizacji, zwłaszcza w obecności jonów Tl^+ , znacznie różniących się twardością od kationów litowców.

4.2.3.6. Wpływ konfiguracji elektronowej jonów M^{n+} i energii stabilizacji pola krystalicznego (CFSE) w oktaedrycznych kompleksach wysokospinowych $[ML_6]$

Konfiguracja elektronowa jonów M^{n+} i energia stabilizacji pola krystalicznego w oktaedrycznych kompleksach wysokospinowych $[ML_6]$ może mieć wpływ na strukturę krystaliczną współkryształizujących soli. Omówiłem to w punkcie 3.4.4 przeglądu literaturowego. Jednak bezpośredni wpływ faktu, czy jony mają całkowicie („closed shell”), czy niecałkowicie („open-shell”) zapełnioną podpowłokę d na wartości współczynników $D_{2/1}$, nie był dotąd analizowany. Wpływ ten przedstawiłem w tablicach 22 – 24.

Tablica 22

Wpływ konfiguracji elektronowej **mikroskładników** na współczynniki ich współkryształizacji $D_{2/1}$ w badanych grupach soli prostych

Lp.	Grupa soli	Wartość dostępna – κ anionu (x)	Średnie współczynniki współkryształizacji mikroskładników ($D_{2/1}$) _{exp} dla jonów:		$\kappa = \frac{D_{sr}}{D_{sr}}$ (y)	Średnie wartości $\theta_{2/1} = \frac{(D_{2/1})_{exp}}{(D_{2/1})_{cal}}$ dla mikroskładników		$\kappa' = \frac{\theta_{sr}}{\theta_{sr}}$ (y)
			„closed shell” D_{sr}	„open shell” D_{sr}		„closed shell” θ_{sr}	„open shell” θ_{sr}	
1.	$MSO_4 \cdot nH_2O$	0,50	0,28	0,50	1,79	0,41	0,50	0,82
2.	$M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	0,33	0,48	0,75	1,56	0,57	1,00	0,57
3.	$MCl_2 \cdot nH_2O$	1,0	0,02	0,37	18,5	0,68	0,34	0,50
4.	$M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$	0,50	1,43	6,48	4,53	1,59	5,09	0,31
5.	$M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$	0,55	1,26	8,07	6,40	0,78	7,52	0,104
					$\rho_{xy} = 0,9723$	$\rho_{xy} = -0,0618$		

Na podstawie podanych tam wyników można stwierdzić:

– bezpośredni wpływ konfiguracji elektronowej jonów **mikroskładnika** na współczynniki ich współkryształizacji $D_{2/1}$ jest najbardziej zaznaczony w chlorkowych, mrówczanowych oraz octanowych układach krystalizacyjnych, w których współczynniki $D_{2/1}$ jonów „open shell” są średnio kilka do kilkunastu razy większe od współczynników współkryształizacji jonów „closed shell”: $(\kappa_{sr})_{chlorki} = 18,5$, $(\kappa_{sr})_{octany} = 6,40$, $(\kappa_{sr})_{mrówczany} = 4,53$. Wpływ ten jest niewielki w układach siarczanowych ($\kappa_{sr} = 1,79$) i jeszcze mniejszy w układach azotanowych ($\kappa_{sr} = 1,56$),

Tablica 23

Wpływ konfiguracji elektronowej **makroskładników** na współczynniki współkryształizacji mikroskładników $D_{2/1}$ w badanych grupach soli prostych

Lp.	Grupa soli	Wartość dostępna – κ anionu (x)	Średnie współczynniki współkryształizacji mikroskładników ($D_{2/1}$) _{exp} w przypadku makroskładników:		$\kappa = \frac{D_{sr}}{D_{sr}}$ (y)	Średnie wartości $\theta_{2/1} = \frac{(D_{2/1})_{exp}}{(D_{2/1})_{cal}}$ w przypadku makroskładników		$\kappa' = \frac{\theta_{sr}}{\theta_{sr}}$ (y)
			„closed shell” D_{sr}	„open shell” D_{sr}		„closed shell” θ_{sr}	„open shell” θ_{sr}	
1.	$MSO_4 \cdot nH_2O$	0,50	0,38	0,39	1,03	0,30	0,49	1,63
2.	$M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	0,33	0,73	0,51	0,70	1,86	0,28	0,15
3.	$MCl_2 \cdot nH_2O$	1,0	0,02	0,34	17,0	0,31	0,68	1,51
4.	$M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$	0,50	9,09	1,13	0,12	0,54	4,73	8,76
5.	$M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$	0,55	9,92	1,15	0,12	1,02	5,99	5,87
					$\rho_{xy} = 0,9347$ (N=5)	$\rho_{xy} = -0,0143$ (N=5)		

Tablica 24

Wpływ podobieństwa konfiguracji elektronowej (EC) **makroskładnika** i **mikroskładnika** na współczynniki współkryształizacji $D_{2/1}$ w badanych grupach soli prostych

Lp.	Grupa soli	Wartość dostępna – κ anionu (x)	Średnie współczynniki współkryształizacji ($D_{2/1}$) _{exp} w przypadku		$\kappa = \frac{D_{sr}}{D_{sr}}$ (y)	Średnie wartości $\theta_{2/1} = \frac{(D_{2/1})_{exp}}{(D_{2/1})_{cal}}$ w przypadku		$\kappa' = \frac{\theta_{sr}}{\theta_{sr}}$ (y)
			różnicy EC	podobieństwa EC		różnicy EC	podobieństwa EC	
1.	$MSO_4 \cdot nH_2O$	0,50	0,31	0,46	1,48	0,45	0,44	0,98
2.	$M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	0,33	0,58	0,61	1,05	0,45	1,39	3,09
3.	$MCl_2 \cdot nH_2O$	1,0	0,03	0,38	12,7	0,41	0,62	1,51
4.	$M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$	0,50	6,69	2,07	0,31	3,59	2,12	0,59
5.	$M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$	0,55	7,41	0,05	0,12	5,07	1,19	0,23
					$\rho_{xy} = 0,9229$	$\rho_{xy} = -0,2183$		

– bezpośredni wpływ konfiguracji elektronowej jonów **makroskładnika** na współczynniki współkryształizacji $D_{2/1}$ pozostaje największy (choć w różnych kierunkach) dla chlorków ($\kappa_{sr} = 17,0$) oraz mrówczanów ($\kappa_{sr} = 0,12$) i octanów ($\kappa_{sr} = 0,12$), natomiast jest najmniejszy dla siarczanów ($\kappa_{sr} = 1,03$) i azotanów ($\kappa_{sr} = 0,70$),

– podobieństwo konfiguracji elektronowej makroskładnika i mikroskładnika ma największy wpływ (choć w różnych kierunkach) dla chlorków ($\kappa_{sr} = 12,7$) oraz octanów ($\kappa_{sr} = 0,12$), a najmniejszy dla siarczanów ($\kappa_{sr} = 1,48$) i azotanów ($\kappa_{sr} = 1,05$).

Bezpośredni wpływ konfiguracji jonów zależy więc od rodzaju anionu krystalizującej soli. Jest on mało zauważalny w przypadku azotanów i siarczanów, w których obok cząsteczek wody występują oksoaniony NO_3^- i SO_4^{2-} . Wartościowość dostępna dla wiązania pomiędzy jonami tlenkowymi tych anionów a jonem metalu (κ), będąca miarą ich zasadowości wynosi odpowiednio: 0,33 oraz 0,50 i jest bardzo zbliżona do wartościowości dostępnej dla wiązania pomiędzy tlenem cząsteczek wody a jonem metalu (0,40) [32]. Wobec dużego nadmiaru wody zarówno w fazie ciekłej, jak i stałej (zwłaszcza w hepta- i heksahydratach), aniony te nie mogą konkurować z cząsteczkami wody w zajmowaniu miejsc koordynacyjnych wokół jonu metalu. Miejsca te są obsadzone wyłącznie cząsteczkami wody.

Siła zasadowości anionów, występujących w układach chlorkowych, mrówczanowych i octanowych, jako zasad Lewisa jest większa niż dla cząsteczek wody i wynosi: 1,00 dla Cl^- , 0,55 dla CH_3COO^- i 0,50 dla HCOO^- [32]. Dzięki temu oraz dzięki mniejszemu nadmiarowi wody w fazie stałej w stosunku do CH_3COO^- i HCOO^- , aniony te mogą konkurować z cząsteczkami wody w otoczeniu koordynacyjnym kationów makroskładnika i mikroskładnika. Wynikiem tego jest obecność w otoczeniu koordynacyjnym tych kationów dwóch rodzajów ligandów, o różnych rozmiarach i ładunkach (obojętnej cząsteczki H_2O i ujemnie naładowanych jonów Cl^- , CH_3COO^- lub HCOO^-). Powoduje to silniejszą deformację otoczenia oktaedrycznego tych kationów w porównaniu z obecnością tylko jednego rodzaju ligandów. Stopień tej deformacji zależy od konfiguracji elektronowej kationów makroskładnika i mikroskładnika (pkt 3.4.4). Stąd czynnik ten może wpływać na zdolność wzajemnego podstawiania (zastępowania) się tych, w różnym stopniu zdeformowanych oktaedrów w sieci krystalicznej, czego pewną miarą jest współczynnik współkrystalizacji $D_{2/1}$.

Przedstawione w tablicach 22 – 24 zależności współczynników κ_{sr} od stopnia zasadowości anionów (x) występujących w badanych grupach soli pozwalają stwierdzić, że maleją one na ogół ze zmniejszeniem stopnia zasadowości ligandów, przy stosunkowo wysokim, istotnym ($\alpha_i = 0,05$) współczynniku korelacji liniowej w przypadku trzech rozważanych zależności od: konfiguracji elektronowej mikroskładnika ($\rho_{xy} = 0,9723$),

konfiguracji elektronowej makroskładnika ($\rho_{xy} = 0,9347$) i podobieństwa konfiguracji elektronowych mikroskładnika i makroskładnika ($\rho_{xy} = 0,9229$).

Po wstępnym uwzględnieniu rozpuszczalności współkrystalizujących soli (badanie zależności $\pi_{1m} = \ln D_{2/1} - \ln (m_{01}/m_{02}) = \ln \theta_{2/1} = f(\text{EC})$ wpływ konfiguracji elektronowej znacznie się zmniejsza (współczynnik κ'_{sr} jest bliższy jedności w porównaniu z κ_{sr} w większości przypadków), a ponadto zależność κ'_{sr} od zasadowości anionów (x) nie występuje ($|\rho_{xy}| < 0,2200$ we wszystkich przypadkach) (tablice 22–24).

Z analizą zależności wartości współczynników $D_{2/1}$ od konfiguracji elektronowej współkrystalizujących kationów związana była analiza tych wartości od energii stabilizacji pola krystalicznego. Wartości te przedstawiono w tablicy II aneksu 3 dla wysokospinowych oktaedrycznych kompleksów $[\text{ML}_6]$, jakie spotyka się najczęściej w strukturach badanych przeze mnie soli. Wyrażone są one w kJ/mol [32] lub w jednostkach $10Dq$ (gdzie $10Dq$ stanowi różnicę między poziomami energetycznymi orbitali e_g i t_{2g} i nazywa się rozszczepieniem w polu krystalicznym [173]).

Zależności różnych funkcji ((1)–(5)) od różnicy energii stabilizacji pola krystalicznego (CFSE) makroskładnika i mikroskładnika Δs zamieściłem w tablicach 14–17.

Na podstawie przedstawionych tam wyników można stwierdzić, że bezpośredni wpływ różnicy CFSE na $\ln D_{2/1}$ jest nieznaczny. Tylko w przypadku siarczanów, azotanów, chlorków, octanów i mrówczanów M(II) oraz soli podwójnych $\text{M}_2^{\text{II}}\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (współkrystalizacja jonów M^{2+}) odpowiednie współczynniki korelacji liniowej $\ln D_{2/1}$ i Δs są istotne ($\alpha_i = 0,05$) i w przypadku większości grup soli ujemne (zmniejszenie $D_{2/1}$ ze zmniejszeniem s_{mikr}). Są one jednak niskie, co świadczy o tym, że bardzo niewielka część zmienności $\ln D_{2/1}$ może być wytłumaczona zmiennością Δs . Ponadto wartości ρ_{xy} są tutaj na ogół znacznie niższe niż w przypadku zależności $\ln D$ od promienia jonowego, czy elektroujemności, co oznacza, że energia stabilizacji pola krystalicznego na ogół w znacznie niższym stopniu wpływa bezpośrednio na współczynniki współkrystalizacji. Można to wytłumaczyć faktem, że CFSE stanowi zaledwie 5–10% całkowitej energii kryształu [32, 185] i jej ewentualne subtelne wpływy mogą się pojawić dopiero po wcześniejszym uwzględnieniu innych czynników na współczynniki $D_{2/1}$.

Badanie zależności funkcji (3) $\pi_{1m} = \ln D_{2/1} - \ln (m_{01}/m_{02})^{v/b} = \Psi(\Delta s)$ pozwoliło mi na ustalenie wpływu różnicy CFSE na współczynniki współkrystalizacji po wstępnym

uwzględnieniu rozpuszczalności współkrystalizujących soli. W tym przypadku współczynniki korelacji liniowej π_{1m} i Δs były istotne tylko dla czterech grup soli (azotanów, octanów i mrówczanów M(II) oraz soli podwójnych $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$), ale stosunkowo wysokie ($\rho_{xy} = 0,8486$) jedynie dla mrówczanów. W tej grupie soli korelacja π_{1m} i Δs jest najściślejsza ze wszystkich dotychczas przebadanych dla innych czynników (czynnik geometryczny, elektroujemność, konfiguracja elektronowa, twardość kationów). Pokrywa się to ze spostrzeżeniem Balarewa [32], który prezentując kilka przykładów współkrystalizacji mrówczanów M(II) przewidywał duże znaczenie wpływu tego czynnika na współczynniki $D_{2/1}$.

Współczynniki ρ_{xy} są w przypadku zależności: $\pi_{1m} = \Psi(\Delta s)$ na ogół dodatnie, co oznacza, że π_{1m} jest malejącą funkcją s_{mikr} . W żadnej z grup soli nie występują istotne współczynniki korelacji π_{1m} i $|\Delta s|$ lub $(\Delta s)^2$, co oznacza, że π_{1m} na ogół nie zależy od podobieństwa CFSE jonów makroskładnika i mikroskładnika.

4.2.3.7. Wpływ liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej w hydratách soli

Podczas porównywania dwóch współkrystalizujących substancji pierwszą obserwowaną różnicą może być różnica w stechiometrii (np. liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej – n). Wpływ tego czynnika na wartości $D_{2/1}$ praktycznie nigdy nie był szczegółowo analizowany. Jedynie Kirkova [5], na podstawie prac Balarewa i współpr. [95] oraz Karnachova i współpr. [96] zauważają, że brak wyższych hydratów siarczanu kadmu jest przyczyną niezdolności tworzenia przez niego roztworów stałych z hydratami siarczanów magnezu, wapnia, żelaza(II), kobaltu(II), niklu(II) i cynku.

Ocenę wpływu liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej na współczynniki podziału mogłem przeprowadzić w grupach soli, które tworzą hydraty i to o różnej liczbie cząsteczek wody krystalizacyjnej. Uzyskane wyniki zamieściłem w tablicach 14 – 17. Wskazują one, że $\pi_0 = \ln D_{2/1}$ zależy od $|\Delta n| = |n_{MAKR} - n_{mikr}|$ jedynie w grupach siarczanów i azotanów M(II). Istotna i ujemna wartość ρ_{xy} w tym przypadku świadczy, że $\ln D_{2/1}$ zależy od podobieństwa liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej odpowiedniej soli makro- i mikroskładnika. Wpływ ten wyraźniej się uwidocznił, gdy rozpatrzyłem zależność współczynników $D_{2/1}$ od Δn w poszczególnych układach krystalizacyjnych. Przedstawiłem to w tablicy 25.

Tablica 25

Zależność współczynników $D_{2/1}$ od liczby różnicy cząsteczek wody krystalizacyjnej soli: makroskładnika (n_M) i mikroskładnika (n_m): $|\Delta n| = |n_M - n_m|$

Makroskładnik		Średni współczynnik współkrystalizacji*		$\Pi = \frac{(D_{2/1})_A}{(D_{2/1})_B}$	$[\Pi]_{sr}$
		dla $ \Delta n = 0$	dla $ \Delta n \neq 0$		
		$(D_{2/1})_A$	$(D_{2/1})_B$		
Rombowy	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,82	0,078	10,5	13,3
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1,22	0,091	13,4	
	NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,53	0,033	16,1	
Jednoskośny	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,51	0,28	1,8	1,8
	MnSO ₄ ·7H ₂ O	1,41	0,71	2,0	
	CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,56	0,31	1,8	
	MnSO ₄ ·H ₂ O	0,35	0,22	1,6	
Trójskośny	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,024	0,020	1,2	2,9
	MnSO ₄ ·5H ₂ O	1,63	0,36	4,5	
Trójskośny	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,21	0,014	15	15
Jednoskośny	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,29	0,046	6,3	17,2
	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	0,48	0,017	28	
Regularny	Ba(NO ₃) ₂	0,11	0,003	36,7	36,7

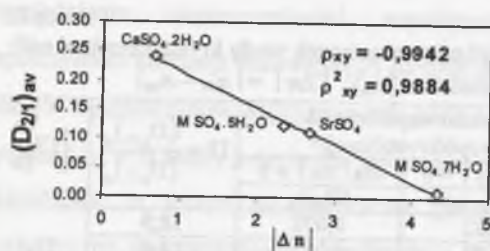
* – wziąłem pod uwagę górną granicę D_{Ca}

Wyniki wskazują, że w każdym układzie krystalizacyjnym średni współczynnik podziału mikroskładników, dla których $n_{mikr} = n_{MAKR}$, jest większy od średniego $D_{2/1}$ dla pozostałych mikroskładników. W przypadku siarczanów największe różnice występują dla makroskładników rombów (10 < Π < 16), najmniejsze dla makroskładników jednoskośnych ($\Pi \approx 1,8$). W przypadku azotanów różnice te są jeszcze większe (od $\Pi \approx$ ok. 15 dla makroskładników trójskośnych i jednoskośnych do $\Pi = 36,7$ dla makroskładnika regularnego), choć liczba dostępnych danych, umożliwiające takie porównanie jest mniejsza.

W przypadku krystalizacji CdSO₄·8/3₂O średni współczynnik współkrystalizacji dla mikroskładników o takiej samej bezwzględnej wartości różnicy liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej wzrasta monotonicznie, gdy $|\Delta n|$ maleje, czyli ze wzrostem podobieństwa makro- i mikroskładnika pod tym względem, jak na rys. 9.

Podobne liniowe zależności $D_{2/1}$ lub $\ln D_{2/1}$ od $|\Delta n|$ pojawiają się w innych układach krystalizacyjnych i w wielu przypadkach współczynniki korelacji $D_{2/1}$ ($\ln D_{2/1}$) i $|\Delta n|$ są istotne ($\alpha_i = 0,05$) (tablica 26).

Związane jest to ze strukturami odpowiednich hydratów soli. W przypadku hydratów bogatych w wodę (heptahydratów siarczanów czy heksahydratów azotanów) otoczenie koordynacyjne jonów metali składa się tylko z cząsteczek wody, a wielościany koordynacyjne powiązane są ze sobą tylko słabymi wiązaniami wodorowymi. Ze zmniejszeniem zawartości wody w hydratách jony tlenkowe należące do oksoanionów



Rys.9. Zależność współczynników $D_{2/1}$ od różnicy ilości cząsteczek wody krystalizacyjnej makro- i mikroskładnika $\Delta n = |n_{\text{MAKR}} - n_{\text{MIKR}}|$ podczas krystalizacji $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ w 22°C [115]

Fig. 9. The dependence of coefficients $D_{2/1}$ on the difference of the number of molecules of water of macrocomponent and microcomponent $\Delta n = |n_{\text{MAKR}} - n_{\text{MIKR}}|$ during crystallization $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ at 22°C

wchodzą w otoczenie koordynacyjne jonów metali, co powoduje utworzenie łańcuchów, zamkniętych pierścieni, sieci płaszczyznowych i przestrzennych przez łączące się wierzchołkami wielościany koordynacyjne [32]. Wywołane różnicą liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej zmiany są tutaj największe i dlatego powodują największe obniżenie średnich wartości współczynników $D_{2/1}$.

Tablica 26

Współczynniki korelacji $(D_{2/1})_{av} [\ln (D_{2/1})_{av}] | \Delta n |$ podczas krystalizacji różnych hydratów siarczanów ($\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)

Makroskładniki		Liczba punktów krzywej $D_{2/1} = f(\Delta n)$	Współczynnik korelacji ρ_{xy}	
			$(D_{2/1})_{av} \Delta n $	$\ln (D_{2/1})_{av} \Delta n $
Heptahydraty	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4	-0,9087	-0,9976*
	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4	-0,8884	-0,9875
	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4	-0,8932	-0,9945
	$\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4	-0,9617	-0,8645
	$\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	3	-0,9970	-0,9738
Pentahydraty	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	4	-0,9220	-0,9030
	$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4	-0,9912	-0,9395
Monohydraty	$\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	4	-0,7211	-0,7526
	$\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$	5	0,2334	0,2238
8/3 hydraty	$\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$	4	-0,9942	-0,9396

* - istotne wartości ρ_{xy} na poziomie $\alpha_i = 0,05$

Natomiast w większości badanych hydratów chlorków i octanów otoczenie koordynacyjne jonów metali zawsze jest mieszane (składa się z cząsteczek wody i atomów tlenu pochodzących z grup octanowych lub jonów chlorkowych), a różnice struktur przy zmniejszającej się liczbie cząsteczek wody krystalizacyjnej mniejsze niż w poprzednim przypadku [32]. Dlatego też brak jest wyraźnego wpływu tego czynnika na współczynniki $D_{2/1}$ w tych układach (ρ_{xy} - nieistotne).

Wyniki badania zależności funkcji (3): $\pi_{1m} = \ln D_{2/1} - \ln (m_{01}/m_{02})^{v/b}$ uwzględniającej wstępnie wpływ rozpuszczalności współkrystalizujących soli od Δn , zawarte w tablicach 14 - 17 wskazują, że współczynniki korelacji liniowej π_{1m} i Δn są istotne jedynie w grupach siarczanów M(II) i M(I) (w przypadku obecności Ag^+) oraz azotanów M(II). Jednak są one dla układów siarczanowych stosunkowo niskie i niewielka część zmienności π_{1m} może być wytłumaczona zmiennością Δn . W przypadku azotanów współczynnik ρ_{xy} jest znacznie wyższy, ale dotyczy mniejszej ilości układów krystalizacyjnych, dla których dostępne były odpowiednie dane eksperymentalne pozwalające na dokonanie takiej analizy.

4.2.3.8. Wpływ podobieństwa struktury współkrystalizujących soli

Obok stechiometrii związków stosunkowo łatwo dostępne są dane dotyczące ich struktury krystalicznej, tzn. ich przynależności do określonego układu krystalograficznego i parametrów komórki elementarnej (długości: a, b, c [Å] oraz odpowiednie kąty α , β , γ). Zamieszczone są one w tablicach XIII-XVI aneksu 7.

Struktura, jeśli nie jest identyczna (rzeczywisty izomorfizm), może wykazywać różny stopień podobieństwa. Jakościowym kryterium podobieństwa, mającym jednak pewną gradację, jest przynależność do różnych układów krystalograficznych. Układy te różnią się stopniem symetrii, która wzrasta w szeregu: trójskośny, jednoskośny, rombowy, tetragonalny, regularny oraz drugim krótszym: heksagonalny (trygonalny), regularny. Innym kryterium podobieństwa struktur może być entalpia swobodna ($\Delta \mu^{\circ}_{II \rightarrow I}$) przejścia danej substancji ze stabilnej struktury (II) do metastabilnej struktury (I) (w innym układzie krystalograficznym), identycznej ze strukturą substancji, z którą dochodzi do współkrystalizacji. Jak już wspomniano o tym w punkcie 3.4.5, istnieją na ten temat bardzo ograniczone i niekiedy mało wiarygodne dane eksperymentalne.

Zależność współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ mikroskładników od struktury makroskładnika i mikroskładnika jest widoczna w tablicy 8, gdzie względne różnice pomiędzy współczynnikami $D_{2/1}$: eksperymentalnymi i obliczonymi ze stosunku rozpuszczalności współkrystalizujących soli były najmniejsze (<100%) w przypadku niektórych aluinów oraz soli podwójnych $\text{M}^I_2\text{M}^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, które są związkami izomorficznymi (o identycznej strukturze).

Jednak w przypadku pozostałych soli, oprócz informacji, że różnica struktur jest źródłem dużych rozbieżności $(D_{2/1})_{exp}$ i $(D_{2/1})_{cal}$, tablica 8 nie dostarcza żadnych szczegóło-

wych danych. Chodzi o to, jak podobieństwo struktury wpływa na poziom współczynników $D_{2/1}$ oraz czy można spotkać jakieś prawidłowości w tej dziedzinie w poszczególnych układach krystalizacyjnych. Szereg danych na ten temat przedstawiłem w tablicach 27–28.

Tablica 27

Zależność współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ mikroskładników M^{2+} od podobieństwa układów krystalograficznych makroskładnika (CS_M) i mikroskładnika (CS_m) ($MSO_4 \cdot nH_2O$)

Makroskładniki		Średni współczynnik współkrystalizacji mikroskładników		$\Gamma = \frac{(D_{2/1})_A}{(D_{2/1})_B}$	$[\Gamma]_{sr}$
		o $CS_m = CS_M$	o $CS_m \neq CS_M$		
		$(D_{2/1})_A$	$(D_{2/1})_B$		
Rombowy	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	0,91	0,30	3,0	3,3
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	1,47	0,39	3,8	
	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	0,58	0,19	3,1	
Jednoskośny	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	0,39	0,40	1,0	1,4
	$MnSO_4 \cdot 7H_2O$	1,57	0,94	1,7	
	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	0,42	0,44	0,95	
	$MnSO_4 \cdot H_2O$	0,29	0,17	1,7	
Trójskośny	$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	0,094	0,055	1,7	2,8
	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	1,63	0,36	4,5	
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	0,025	0,020	1,2	

Tablica 28

Zależność współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ mikroskładników M^{2+} od podobieństwa układów krystalograficznych makroskładnika (CS_M) i mikroskładnika (CS_m)

Makroskładniki		Średni współczynnik współkrystalizacji mikroskładników $D_{2/1}$		$\Gamma = \frac{(D_{2/1})_A}{(D_{2/1})_B}$	$[\Gamma]_{sr}$
		dla $CS_M = CS_m$	dla $CS_M \neq CS_m$		
		$(D_{2/1})_A$	$(D_{2/1})_B$		
Rombowy	$Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	1,42	2,10	0,68	0,50
	$Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,70	2,20	0,32	
Jednoskośny	$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,22	0,24	0,92	1,36
	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,42	0,24	1,80	
Trójskośny	$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	0,08	0,116	0,69	0,69
Regularny	$Ba(NO_3)_2$	0,11	0,003	37	37
Jednoskośny	$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	1,10	0,021	52	47
	$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	0,22	0,025	8,8	
	$MnCl_2 \cdot 6H_2O$	0,56	0,007	80	
Rombowy	$Na_2SO_4^*$	6,5*	0,032**	203	203

* – układ rombowy, grupa przestrzenna Fddd (Ag_2SO_4)

** – układ rombowy, grupa przestrzenna Pmna (K_2SO_4 , Rb_2SO_4 , Cs_2SO_4 , Tl_2SO_4)

Na podstawie zamieszczonych tam wyników można stwierdzić, że na ogół średnie współczynniki współkrystalizacji mikroskładników należących do tego samego układu krystalograficznego, co makroskładnik, są wyższe od średnich współczynników $D_{2/1}$ mikroskładników należących do innych niż makroskładnik układów krystalograficznych. ($\Gamma > 1$). Reguła ta jest szczególnie wyraźnie zaznaczona w przypadku chlorkowych układów krystalizacyjnych oraz w mniejszym stopniu w układach siarczanowych. W układach azotanowych brak jest natomiast zdecydowanego wpływu tego czynnika (wartości Γ dla części tych układów są wyższe od jedności, a w pozostałych układach niższe).

W przypadku makroskładnika Na_2SO_4 (temp. $50^\circ C$) występuje duża różnica współczynników $D_{2/1}$ pomiędzy mikroskładnikami $M^{2+}SO_4$, mimo że wszystkie z nich należą do tego samego, rombowego układu krystalograficznego. Dla jednego z nich (Ag_2SO_4) posiadającego taką samą grupę przestrzenną (Fddd), jak makroskładnik, współczynnik podziału jest ponad 200 razy większy od pozostałych mikroskładników o grupie przestrzennej (Pnma). Dla makroskładników $MSO_4 \cdot nH_2O$ (tablica 27) ponadto wartości Γ_{sr} są największe dla krystalohydratów rombów, nieco mniejsze dla trójskośnych, a najmniejsze dla krystalohydratów jednoskośnych (o pośredniej symetrii między oboma powyższymi układami krystalograficznymi). Natomiast średnio współczynniki podziału $D_{2/1}$ są na ogół tym mniejsze, im większa jest różnica symetrii między układami krystalograficznymi, do których należą makroskładnik i mikroskładnik. Przedstawiłem to w tablicy 29.

Dane zawarte w tej tablicy wskazują, że na ogół średnia wartość $D_{2/1}$ mikroskładników o takiej samej strukturze rośnie, gdy struktura staje się bardziej podobna do struktury makroskładnika. Jest to szczególnie widoczne w przypadku makroskładników rombów: $(D_{2/1})_{tsk}$ jest najniższe dla mikroskładników trójskośnych (o największej różnicy symetrii między układami krystalograficznymi), wzrasta dla mikroskładników jednoskośnych (dla układu o pośredniej symetrii) i staje się największe dla mikroskładników rombów (o takiej samej symetrii jak makroskładnik). Podobna tendencja może być zaobserwowana dla trójskośnego $MnSO_4 \cdot 5H_2O$; największy współczynnik $(D_{2/1})_{tsk}$ trójskośnego mikroskładnika pentahydratu siarczanu miedzi(II) i najniższy dla siarczanów rombów. Jednak w przypadku pozostałych makroskładników powyższe trendy nie są tak wyraźnie widoczne.

Tablica 29
Zależność współczynników $D_{2/1}$ mikroskładników M^{2+} od podobieństwa układów krystalograficznych makroskładnika (CS_M) i mikroskładnika (CS_m)

Makroskładnik		Średni współczynnik współkryształizacji mikroskładników należących do tego samego układu krystalograficznego		
		rombowy	jednoskośny	trójskośny
		$(D_{2/1})_{romb.}$	$(D_{2/1})_{jsk.}$	$(D_{2/1})_{tsk.}$
Rombowy	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0,91	0,37	0,15
	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1,47	0,50	0,17
	NiSO ₄ ·7H ₂ O	0,58	0,24	0,074
Jednoskośny	FeSO ₄ ·7H ₂ O	0,37	0,39	0,45
	MnSO ₄ ·7H ₂ O	0,92	1,57	1,02
	CoSO ₄ ·7H ₂ O	0,34	0,42	0,58
	MnSO ₄ ·H ₂ O	0,18	0,29	0,15
	CdSO ₄ ·8/3H ₂ O	0,034	0,094	0,124
Trójskośny	MnSO ₄ ·5H ₂ O	0,26	0,44	1,63
	CuSO ₄ ·5H ₂ O	0,025	0,016	0,025

4.3.2.9. Wpływ wzajemnej rozpuszczalności substancji w fazie stałej

Jak zazaczyłem w punkcie 3.4.6 wstępu, w niektórych przypadkach krystalizacji metali istnieje ścisła zależność między wysokością współczynnika podziału jakiegoś mikroskładnika a jego rozpuszczalnością w fazie stałej makroskładnika. W przypadku krystalizacji soli z roztworów wodnych podobna zależność nie była dotąd analizowana. Przy ustalaniu wpływu rozpuszczalności w fazie stałej na współczynniki $D_{2/1}$ posłużyłem się danymi literaturowymi dotyczącymi rozpuszczalności wzajemnej różnych soli (głównie hydratów) w fazie stałej oraz własnymi danymi dotyczącymi współczynników $D_{2/1}$ dla mikroilości odpowiednich jonów. Za rozpuszczalność maksymalną danego krystalohydratu w fazie stałej [% mol.] przyjąłem takie jego stężenie, które nie powoduje zmiany struktury wyjściowego makroskładnika. W niektórych przypadkach, bowiem, rozpuszczalność wzajemna w fazie stałej jest znacznie większa dzięki utworzeniu roztworów stałych o strukturze pośredniej pomiędzy strukturami mieszających się krystalohydratów (np. współkryształizacja mikroilości trójskośnego CuSO₄·5H₂O i rombowego ZnSO₄·7H₂O daje roztwory stałe (Zn,Cu)SO₄·5H₂O o strukturze jednoskośnej, w których CuSO₄·5H₂O

rozpuszcza się w znacznym stopniu, podczas gdy rozpuszczalność tego hydratu w rombowym ZnSO₄·7H₂O (bez zaburzenia jego struktury) jest znacznie mniejsza [25]; podobnie jest m.inn. w przypadku trójskośnego Ni(NO₃)₂·6H₂O i rombowego Zn(NO₃)₂·6H₂O [193]). Wyniki przeprowadzonej analizy w postaci współczynników korelacji liniowej (ρ_{xy}) pomiędzy współczynnikami $D_{2/1}$ i maksymalną rozpuszczalnością w fazie stałej C_{MAX}^s [%] oraz regresji liniowej $D_{2/1}$ względem C_{MAX}^s (ζ_{xy}) w przypadku istotnych współczynników ρ_{xy} przedstawiłem w tablicy 30.

Na podstawie danych w tablicy 12 można stwierdzić, że istnieje pewna współzależność pomiędzy współczynnikami podziału D mikroskładników a ich rozpuszczalnością w fazie stałej makroskładnika. Najwyższe współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy}) występują dla heksahydratów azotanu nikiel (bez uwzględnienia Zn²⁺), chlorku nikiel (II) oraz MnSO₄·5H₂O i związane są z nimi zbliżone wartości współczynników regresji liniowej (średnio $\zeta_{xy} = 0,0250$). W przypadku NiSO₄·7H₂O, MgSO₄·7H₂O, ZnSO₄·7H₂O, FeSO₄·7H₂O i CoSO₄·7H₂O współczynniki ρ_{xy} są niższe, ale istotne ($\alpha_1 = 0,05$), a w przypadku pentahydratu siarczanu miedzi i bezwodnego siarczanu potasu ρ_{xy} jest nieistotne. Świadczy to o braku liniowej zależności między C_{MAX}^s a $D_{2/1}$ w tych układach krystalizacyjnych. Dodatni znak współczynnika ρ_{xy} wskazuje, że współczynniki $D_{2/1}$ rosną ze wzrostem rozpuszczalności w fazie stałej, co wydaje się oczywiste. Jednak występujące w kilku przypadkach niskie wartości ρ_{xy} świadczą, że nie zawsze tak jest, gdyż o wysokości współczynnika $D_{2/1}$ mogą decydować także inne czynniki (np. współczynnik $D_{Cu/MnSO_4 \cdot 5H_2O} = 1,63$ [31], przy maksymalnej rozpuszczalności CuSO₄·5H₂O w MnSO₄·5H₂O wynoszącej 50,3% mol. [102], podczas gdy przy maksymalnej rozpuszczalności MnSO₄·5H₂O w CuSO₄·5H₂O równej 25,2% mol. [102] współczynnik $D_{Mn/CuSO_4 \cdot 5H_2O}$ wynosi zaledwie 0,025 [29]). O takich wartościach $D_{2/1}$ decyduje w tym przypadku trzykrotnie większa rozpuszczalność w wodzie siarczanu manganu(II) od rozpuszczalności siarczanu miedzi(II).

Tablica 30

Zależność współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ podczas krystalizacji składników z roztworów wodnych od wzajemnej ich rozpuszczalności w fazie stałej C_{MAX}^* [% mol.]

Lp.	Makroskładnik	Mikroskładniki	ρ_{xy}	ζ_{xy}
1.	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺	0,7635**	
2.	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Mg ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺	0,8608	
3.	NiSO ₄ ·7H ₂ O	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mg ²⁺ , Cd ²⁺	0,8455	
4.	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺ , Mg ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Cd ²⁺	0,9172	0,0100
5.	MnSO ₄ ·5H ₂ O	Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Mg ²⁺	0,9971	0,0285
6.	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺ , Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Mg ²⁺ , Cd ²⁺	0,7983	
7.	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺ , Mg ²⁺	-0,1336	
8.	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O*	Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Mn ²⁺ , Mg ²⁺	0,7022	
9.	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Co ²⁺ , Mn ²⁺ , Mg ²⁺	0,9970	0,0216
10.	NiCl ₂ ·6H ₂ O	Cu ²⁺ , Co ²⁺ , Zn ²⁺ , Fe ²⁺ , Mn ²⁺	0,9974	0,0236
11.	K ₂ SO ₄	Cs ⁺ , Tl ⁺ , Rb ⁺	0,1041	

* - z powodu braku danych dotyczących rozpuszczalności romboidalnego Zn(NO₃)₂·6H₂O w trójskośnym Ni(NO₃)₂·6H₂O ρ_{xy} został wyznaczony dla roztworów stałych (Ni,Zn)(NO₃)₂·6H₂O o pośredniej strukturze jednoskośnej.

** - wytłuszczonym drukiem zaznaczono istotne współczynniki korelacji liniowej - ρ_{xy} na poziomie ($\alpha_1 = 0,05$).

4.3. Próby obliczenia współczynników współkrystalizacji śladowych ilości jonów metali $D_{2/1}$ na podstawie ustalonych ich zależności od właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli

Na podstawie ustalonych zależności funkcji $\pi_0(1)$, $\pi_{1C}(2)$, $\pi_{1m}(3)$, $\pi_2(4)$, $\pi_3(5)$ od różnych właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych dla różnych grup soli, które są przedstawione w tablicach 10-17, dokonałem prób oszacowania współczynników $D_{2/1}$ za pomocą poniższych równań:

$$\ln(D_{2/1})_{obl.} = \xi_0(Z_j) \quad (8a); \quad \ln(D_{2/1})_{obl.} = \ln(m_{01}/m_{02})^{v/b} + \xi_{1m}(Z_j) \quad (8b);$$

$$\ln(D_{2/1})_{obl.} = \ln(C_{01}/C_{02})^{v/b} + \xi_{1C}(Z_j) \quad (8c); \quad \ln(D_{2/1})_{obl.} = \ln(a_{01}/a_{02})^{1/b} + \xi_2(Z_j) \quad (8d);$$

$$\ln(D_{2/1})_{obl.} = \ln(a_{01}/a_{02})^{1/b} + \ln(\gamma_{m2}/\gamma_{m01})^{v/b} + \xi_3(Z_j) \quad (8e)$$

gdzie funkcje ξ_0 , ξ_{1m} , ξ_{1C} , ξ_2 , ξ_3 są funkcjami złożonymi typu:

$$\xi_i = w_0 + w_{1r} f_{1r}(r) + w_{2r} f_{2r}(r) + w_\sigma \Sigma(\sigma, \delta) + w_n \Xi(\Delta n) + w_\epsilon \Phi(\Delta \epsilon) + w_h H(\Delta h) + w_\psi \Psi(\Delta s) - \frac{\Delta \mu_{II \rightarrow I}^0}{b \cdot RT}$$

* - W rozważanych grupach soli: b = 1; jedynie dla M₂SO₄·nH₂O i M₂CrO₄: b = 2. Jednak wartości $\Delta \mu_{II \rightarrow I}^0$ dla siarczanów i chromianów(VI) M(I) nie są znane i dlatego w przypadku tych soli wyraz ten nie występuje w równaniach służących do oszacowania współczynników $D_{2/1}$.

i różnią się między sobą konkretnymi funkcjami składowymi ($f_{1r}(r)$, $f_{2r}(r)$, $\Sigma(\sigma, \delta)$, $\Xi(\Delta n)$, $\Phi(\epsilon)$, $H(\Delta h)$, $\Psi(\Delta s)$) oraz współczynnikami: ($w_0, w_{1r}, w_{2r}, w_\sigma, w_n, w_\epsilon, w_h, w_s$).

Poszukiwałem takiego rodzaju funkcji związanych z właściwościami współkrystalizujących soli lub jonów ($f_{1r}(r)$, $f_{2r}(r)$, $\Sigma(\sigma, \delta)$, $\Xi(\Delta n)$, $\Phi(\epsilon)$, $H(\Delta h)$, $\Psi(\Delta s)$) oraz takich współczynników ($w_0, w_{1r}, w_{2r}, w_\sigma, w_n, w_\epsilon, w_h, w_s$) w tych równaniach, które powodują minimalizację średnich błędów względnych oszacowania współczynników $D_{2/1}$ bądź w danej grupie soli, bądź w układach krystalizacyjnych (makroskładnik - mikroskładniki).

Błąd względny oszacowania zdefiniowałem w poniższy sposób:

$$\Delta[\%] = \frac{|D_{eksp} - D_{obl}|}{D_{eksp}} \cdot 100\%, \quad \text{a średni błąd względny: } \Delta_{sr} = \frac{\sum |\Delta_i|}{N}$$

Błąd względny oszacowania obliczałem z następującego wzoru:

$$\frac{\Delta[\%]}{100\%} = \frac{|D_{eksp} - D_{obl}|}{D_{eksp}} = \left| 1 - \frac{D_{obl}}{D_{eksp}} \right| = \left| 1 - e^{-\frac{\ln D_{eksp}}{D_{obl}}} \right| = \left| 1 - e^{-[\ln D_{eksp} - \ln D_{obl}]} \right|$$

gdzie $\left| 1 - e^{-[\ln D_{eksp} - \ln D_{obl}]} \right|$ w zależności od rodzaju funkcji π_i znajdowałem z poniższych

wzorów:

$$\left| 1 - e^{-[\ln D_{eksp} - \ln D_{obl}]} \right| = \left| 1 - e^{-[\ln D_{2/1} - \xi_0(Z_j)]} \right| = \left| 1 - e^{-\pi_0 + \xi_0(Z_j)} \right| = \left| 1 - e^{-r_0} \right|$$

$$\left| 1 - e^{-[\ln D_{eksp} - \ln D_{obl}]} \right| = \left| 1 - e^{-\left[\ln D_{2/1} - \ln \left(\frac{m_{01}}{m_{02}} \right)^{\frac{v}{b}} - \xi_{1m}(Z_j) \right]} \right| = \left| 1 - e^{-\pi_{1m} + \xi_{1m}(Z_j)} \right| = \left| 1 - e^{-r_m} \right|$$

$$\left| 1 - e^{-[\ln D_{eksp} - \ln D_{obl}]} \right| = \left| 1 - e^{-\left[\ln D_{2/1} - \ln \left(\frac{C_{01}}{C_{02}} \right)^{\frac{v}{b}} - \xi_{1C}(Z_j) \right]} \right| = \left| 1 - e^{-\pi_{1C} + \xi_{1C}(Z_j)} \right| = \left| 1 - e^{-r_C} \right|$$

$$\left| 1 - e^{-[\ln D_{eksp} - \ln D_{obl}]} \right| = \left| 1 - e^{-\left[\ln D_{2/1} - \ln \left(\frac{a_{01}}{a_{02}} \right)^{\frac{1}{b}} - \xi_2(Z_j) \right]} \right| = \left| 1 - e^{-\pi_2 + \xi_2(Z_j)} \right| = \left| 1 - e^{-r_2} \right|$$

$$\left| 1 - e^{-[\ln D_{\text{exp}} - \ln D_{\text{obs}}]} \right| = \left| 1 - e^{-\left[\ln D_{2/1} - \ln \left(\frac{a_{01}}{a_{02}} \right)^{\frac{1}{\delta}} - \ln \left(\frac{r_{m2}}{r_{m01}} \right)^{\frac{r}{\delta}} - \xi_3(z_j) \right]} \right| = \left| 1 - e^{-\pi_3 + \xi_3(z_j)} \right| = \left| 1 - e^{-r_3} \right|$$

Przykład takiego oszacowania współczynników $D_{2/1}$ dla rombów $\text{MSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ przy wykorzystaniu funkcji $\pi_{1m} = (\ln D_{2/1})_{\text{exp}} - \ln(m_{01}/m_{02})^2$ przedstawiłem na załączonym poniżej arkuszu kalkulacyjnym. Początkowy średni błąd oszacowania współczynników $D_{2/1}$ za pomocą stosunku rozpuszczalności (m_{01}/m_{02}) wynoszący ok. 1400%, został po wprowadzeniu ustalonych we własnym zakresie wartości $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{\circ}$ obniżony do 234%. Po uwzględnieniu liniowej zależności sum $[(\pi_{1m})_i + (\Delta\mu_{II \rightarrow I}^{\circ}/RT)_i]$ od funkcji promienia jonowego $-(\Delta r/r_M)^2$ (współczynnik korelacji liniowej był w tym przypadku największy z rozważanych wszystkich zależności: $\rho_{xy} = -0,9568$) i wykorzystaniu współczynników prostej regresji (nachylenie: $-25,95$ oraz odcięta: $0,0072$) uzyskałem dalsze jego obniżenie. Ustalenia te umożliwiły mi wyprowadzenie przedstawionego poniżej równania (B) pozwalającego na obliczenie współczynników współkryształizacji $D_{2/1}$ śladowych ilości 21 jonów metali M^{2+} z $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ze średnim względnym błędem wynoszącym 21,6%.

$$D_{2/1} = \left(\frac{m_{01}}{m_{02}} \right)^2 \cdot \Lambda_i \cdot e^{\left[-25,95 \left(\frac{r_m - r_M}{r_M} \right)^2 + 0,0072 \right]} \quad (\text{B})$$

gdzie: m_{01} (m_{02}) – molalność nasyconego roztworu soli makroskładnika (mikroskładnika),
 r_M (r_m) – promień jonowy makroskładnika (mikroskładnika),
wartości Λ_i zależą od układu krystalograficznego, do którego należy sól danego mikroskładnika i przedstawione są w tabelicy 31.

W podobny sposób dokonałem oszacowań współczynników współkryształizacji $D_{2/1}$ w różnych grupach rozważanych soli. Rodzaje znalezionych funkcji składowych dla funkcji ξ_{1m} , ξ_{1c} , ξ_2 , ξ_3 , odpowiednie współczynniki w_i oraz średnie względne błędy na początku estymacji i po jej zakończeniu w kilku (k) krokach przedstawiłem w tablicach 32–38.

Tablica 31

Wartości Λ_i do obliczania D_{21} dla różnych mikroskładników za pomocą równania (B)

Rodzaj mikroskładników	Wartość Λ_i
$\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Cd}^{2+}$	$\Lambda_1 = e^{-\frac{\Delta\mu_{\text{fak} \rightarrow \text{romb}}^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{600[\text{cal/mol}]}{1,987[\text{cal/mol}\cdot\text{K}]\cdot 297,15\text{K}}} = e^{-1,016} = 0,362$
Cu^{2+}	$\Lambda_2 = e^{-\frac{\Delta\mu_{\text{fak} \rightarrow \text{romb}}^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{2300[\text{cal/mol}]}{1,987[\text{cal/mol}\cdot\text{K}]\cdot 297,15\text{K}}} = e^{-3,895} = 0,0203$
$\text{Ni}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$\Lambda_3 = e^{-\frac{\Delta\mu_{\text{romb} \rightarrow \text{romb}}^{\circ}}{RT}} = e^{-\frac{0[\text{cal/mol}]}{1,987[\text{cal/mol}\cdot\text{K}]\cdot 297,15\text{K}}} = e^{-0} = 1$

Zestawienie funkcji składowych i współczynników W; funkcji: $\xi_{1m}(Z_j)$, $\xi_{1c}(Z_j)$, $\xi_2(Z_j)$ i $\xi_3(Z_j)$ oraz popełnianych średnich względnych błędów oszacowania współczynników $D_{2/1}$ za pomocą równań (8b) – (8e)

Grupa soli	Funkcja π	N	k	$\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0}{RT}$	W_0	Funkcje $f(r)$		Funkcje $\Sigma(\sigma, \delta)$		Funkcje $\Xi(\Delta n)$		Funkcje $\Phi(\Delta \epsilon)$		Funkcje $H(\Delta h)$		Funkcje $\Psi(\Delta s)$		Δ_{sr} [%]			
						rodzaj	W_{r1}	rodzaj	W_{r2}	rodzaj	W_σ	rodzaj	W_n	rodzaj	W_ϵ	rodzaj	W_h	rodzaj	W_s	pocz.	końc.
Siarczany $MSO_4 \cdot nH_2O$	(x) π_{1m}	100	3	**	5,951	r_m^3	-13,73					$(\Delta \epsilon)^2$	-6,183	Δh	0,752			1,23 · 10 ¹⁰	1480		
	π_{1m}	90	1	*														3077	1714 ^(a)		
	π_{1C}	90	1	*														3077	1625 ^(b)		
	π_2	90	1	*														2812	1572		
	π_{1m}	90	1	*														3216	1614		
	π_{1C}	90	1	**														3077	205		
	π_2	90	1	**														2812	199		
	π_{1m}	90	4	*	0,0631	$\Delta r/r_M$	-4,912	$(\Delta r/r_M)^2$	-37,75		$ \Delta n $	-0,199							1714 ^(c)	99	
	π_{1C}	90	3	*	-0,143			$(\Delta 1/r_m)^2$	-33,82		Δn	0,128							1572 ^(c)	95	
	π_2	90	3	*	-0,126			$(\Delta 1/r_m)^2$	-35,32							Δs	1,176		1614 ^(c)	104	
	π_{1m}	90	2	**	0,297			$ \Delta 1/r_m $	-6,692										205 ^(c)	66,0	
	π_{1C}	90	3	**	-0,163	$\Delta r/r_M$	-1,717	$(\Delta r/r_M)^2$	-22,93										199 ^(c)	65,1	
	π_2	90	3	**	0,276	$ \Delta r/r_M $	-8,541									Δs	1,048		376 ^(c)	91,9	
	π_{1m}	62	4	*	-0,084	$\Delta r/r_M$	-5,555	$(\Delta r/r_M)^2$	-42,25		$ \Delta n $	-0,013							4177	94,0	
	π_{1C}	62	5	*	-0,105			$(\Delta 1/r_m)^2$	-36,41		Δn	0,149	$\Delta \epsilon$	1,013	Δh	0,133			3788	68,6	
	π_2	62	3	*	-0,151			$(\Delta 1/r_m)^2$	-36,75							Δs	1,126		4330	96,0	
	π_3	62	3	*	-0,106			$(\Delta 1/r_m)^2$	-37,36							Δs	1,039		4827	112	
	π_{1m}	62	3	**	-0,089			$(\Delta r/r_M)^2$	-26,29		Δn	0,131							4177	45,1	
	π_{1C}	62	3	**	-0,084			$(\Delta r/r_M)^2$	-26,45		Δn	0,126							3788	44,3	
	π_2	62	3	**	-0,109			$(\Delta r/r_M)^2$	-28,14							Δs	1,013		4330	82,0	
	π_3	62	3	**	-0,054			$(\Delta r/r_M)^2$	-23,11							Δs	0,731		4827	53,5	

N – ilość układów krystalizacyjnych (par makroskładnik – mikroskładnik); k – ilość kroków wykonanych w celu oszacowania $D_{2/1}$; * – $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0$ literaturowe (kolumna (2) [5] w tablicy XVII, aneksu 8); ^(a) wyniki dla literaturowego $\Delta\mu_{romb \rightarrow jsk}^0 = 837$ [J/mol], ^(b) - wyniki dla literaturowego $\Delta\mu_{romb \rightarrow jsk}^0 = 1555$ [J/mol]; ** – wartości $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0$ wyznaczone na podstawie badań własnych (kolumna (4) w tablicy XVII aneksu 8);

^(c) – po wstępnym uwzględnieniu $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0/RT$; $\Delta_i = \frac{|D_{eksp} - D_{obl}|}{D_{eksp}} \cdot 100\%$; $\Delta_{sr} = \frac{\sum_{i=1}^N |\Delta_i|}{N}$; (x) – wszystkie badane mikroskładniki.

Zestawienie funkcji składowych i współczynników W; funkcji: $\xi_{1m}(Z_j)$, $\xi_{1c}(Z_j)$, $\xi_2(Z_j)$ i $\xi_3(Z_j)$ oraz popełnianych średnich względnych błędów oszacowania współczynników $D_{2/1}$ za pomocą równań (8b) – (8e)

Grupa soli	Funkcja π	N	k	$\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0}{RT}$	W_0	Funkcje $f(r)$		Funkcje $\Sigma(\sigma, \delta)$		Funkcje $\Xi(\Delta n)$		Funkcje $\Phi(\Delta \epsilon)$		Funkcje $H(\Delta h)$		Funkcje $\Psi(\Delta s)$		Δ_{sr} [%]						
						rodzaj	W_{r1}	rodzaj	W_{r2}	rodzaj	W_σ	rodzaj	W_n	rodzaj	W_ϵ	rodzaj	W_h	rodzaj	W_s	pocz.	końc.			
Siarczany $MSO_4 \cdot nH_2O$	rombowe	π_{1m}	21	3	*	-0,667		$(\Delta r/r_M)^2$	-27,86								$(\Delta s)^2$	0,308	1406	33,7				
		π_{1C}	21	2	*	2,059		r_m^3	-6,339								Δs	0,723	2663	55,0				
		π_2	21	3	*	2,006		r_m^3	-6,637								Δs	0,511	1787	47,2				
		π_3	21	4	*	-0,909		$(\Delta r/r_M)^2$	-26,90				$ \Delta \epsilon $	1,196			Δs	0,511	1406	21,6				
		π_{1m}	21	2	**	0,0072		$(\Delta r/r_M)^2$	-25,95											1397	21,7			
		π_{1C}	21	2	**	0,0162		$(\Delta r/r_M)^2$	-26,83											7746	77,3			
	jednoskośne	π_{1m}	28	3	*	0,199	$\Delta r/r_M$	-8,792	$(\Delta r/r_M)^2$	-61,70										6891	86,2			
		π_{1C}	28	4	*	1,303	$ \Delta 1/r_m $	-16,44			Δn	0,213			Δh	0,112			Δs	1,060	7016	102		
		π_2	28	3	*	0,991	$ \Delta 1/r_m $	-16,22												8889	110			
		π_3	28	3	*	1,560	$ \Delta 1/r_m $	-17,69			Δn	0,239								7746	40,4			
		π_{1m}	28	3	**	-0,104			$(\Delta r/r_M)^2$	-24,66		Δn	0,191							6891	39,2			
		π_{1C}	28	3	**	-0,113			$(\Delta r/r_M)^2$	-23,99		Δn	0,184							Δs	0,886	966	90,0	
	trójkośne	π_{1m}	13	3	*	-0,320	$\Delta r/r_M$	5,064											Δs	0,746	967	105		
		π_{1C}	13	2	*	-0,207														Δs	1,856	1237	95,7	
		π_2	13	3	*	7,154	r_m	-9,491												Δs	1,699	1364	93,3	
		π_3	13	3	*	5,205	r_m	-7,175													Δs	1,102	966	48,6
		π_{1m}	13	3	**	-0,714						$ \Delta n $	0,349							Δs	0,963	967	42,3	
		π_{1C}	13	4	**	-0,289						$ \Delta n $	0,306			$ \Delta h $	-0,286			Δs	0,963	967	42,3	

N – ilość układów krystalizacyjnych (par makroskładnik – mikroskładnik); k – ilość kroków wykonanych w celu oszacowania $D_{2/1}$; * – $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0$ literaturowe [5] (kolumna (2) [5] w tablicy XVII, aneksu 8); ** – wartości $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0$ wyznaczone na podstawie badań własnych (kolumna (4) w tablicy XVII, aneksu 8);

$\Delta_i = \frac{|D_{eksp} - D_{obl}|}{D_{eksp}} \cdot 100\%$; $\Delta_{sr} = \frac{\sum_{i=1}^N |\Delta_i|}{N}$

Zestawienie funkcji składowych i współczynników W, funkcji: $\xi_{1m}(Z_j)$, $\xi_{1c}(Z_j)$, $\xi_2(Z_j)$ i $\xi_3(Z_j)$ oraz popełnianych średnich względnych błędów oszacowania współczynników $D_{2/1}$ za pomocą równań (8b) – (8e)

Tablica 34

Grupa soli	Funkcja	π	N	k	$\frac{\Delta\mu_{\pi \rightarrow 1}^0}{RT}$	W_0	Funkcje $f(r)$				Funkcje $\Sigma(\sigma, \delta)$		Funkcje $\Xi(\Delta n)$		Funkcje $\Phi(\Delta \epsilon)$		Funkcje $H(\Delta h)$		Funkcje $\Psi(\Delta s)$		$\Delta_{\%}$ [%]					
							rodzaj		W_{r1}		rodzaj		W_{r2}		rodzaj	W_{σ}	rodzaj	W_n	rodzaj	W_{ϵ}	rodzaj	W_h	rodzaj	W_s	pocz.	kończ.
Siarczany $MSO_4 \cdot nH_2O$	$NiSO_4 \cdot 7H_2O$	π_{1m}	7	3	*	-0,082																				
		π_{1c}	7	2	*	0,030	$\Delta r/r_M$	10,30																		
		π_2	7	3	*	-1,296																				
		π_3	7	3	*	0,915																				
	$MgSO_4 \cdot 7H_2O$	π_{1m}	7	2	*	-0,443																				
		π_{1c}	7	2	*	-0,407																				
		π_2	7	2	*	-0,877																				
		π_3	7	2	*	-0,534																				
	$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	π_{1m}	7	3	*	-0,613																				
		π_{1c}	7	2	*	-0,585	$\Delta r/r_M$	8,822																		
		π_2	7	3	*	-1,762																				
		π_3	7	3	*	-1,531																				
	$CoSO_4 \cdot 7H_2O$	π_{1m}	7	2	*	-0,209																				
		π_{1c}	7	2	*	-0,185																				
		π_2	7	3	*	-0,275																				
		π_3	7	3	*	-0,106																				
	$FeSO_4 \cdot 7H_2O$	π_{1m}	7	2	**	-0,164																				
		π_{1c}	7	2	**	-0,140																				
		π_2	7	3	*	0,256																				
		π_{1m}	7	2	**	0,333																				

N – ilość układów krystalizacyjnych (par makroskładnik – mikroskładnik), k – ilość kroków wykonanych w celu oszacowania $D_{2/1}$;

* – $\Delta\mu_{\pi \rightarrow 1}^0$ literaturowe (kolumna (2) [5] w tablicy XVII, aneksu 8); ** – $\Delta\mu_{\pi \rightarrow 1}^0$ wyznaczone na podstawie badań własnych (kolumna (4) w tablicy XVII aneksu 8);

$$\Delta_1 = \frac{|D_{exp} - D_{obr}|}{D_{exp}} \cdot 100 \% ; \quad \Delta_p = \frac{\sum_{i=1}^N |A_i|}{N}$$

Zestawienie funkcji składowych i współczynników W, funkcji: $\xi_0(Z_j)$, $\xi_{1m}(Z_j)$, $\xi_{1c}(Z_j)$, $\xi_2(Z_j)$ i $\xi_3(Z_j)$ oraz popełnianych średnich względnych błędów oszacowania współczynników $D_{2/1}$ za pomocą równań (8a) – (8e)

Tablica 35

Grupa soli	Funkcja	π	N	k	$\frac{\Delta\mu_{\pi \rightarrow 1}^0}{RT}$	W_0	Funkcje $f(r)$				Funkcje $\Sigma(\sigma, \delta)$		Funkcje $\Phi(\Delta \epsilon)$		Funkcje $H(\Delta h)$		Funkcje $\Psi(\Delta s)$		$\Delta_{\%}$ [%]					
							rodzaj		W_{r1}		rodzaj		W_{r2}		rodzaj	W_{σ}	rodzaj	W_{ϵ}	rodzaj	W_h	rodzaj	W_s	pocz.	kończ.
Siarczany $MSO_4 \cdot nH_2O$	$MnSO_4 \cdot H_2O$	π_{1m}	7	3	*	-0,785																		
		π_{1c}	7	3	*	-0,821	$\Delta r/r_M$	-3,737																
		π_{1m}	7	3	**	-0,745																		
		π_{1c}	7	3	**	-0,786																		
	$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	π_{1m}	7	2	*	1,788	$\Delta r/r_M$	-30,87																
		π_{1c}	7	2	*	-12,37																		
		π_2	7	3	*	-13,10																		
		π_3	7	3	*	-13,70																		
	$CuSO_4 \cdot 5H_2O$	π_{1m}	7	2	**	-0,883																		
		π_{1c}	7	2	**	-0,827																		
		π_0	6	3	*	-3,492																		
		π_{1m}	6	3	*	-1,273																		
	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	π_{1c}	6	3	*	-1,317																		
		π_2	6	2	*	-1,349																		
		π_3	6	3	*	-1,968																		
		π_{1m}	6	3	**	0,295																		
	$MnSO_4 \cdot 5H_2O$	π_{1c}	6	4	**	0,217																		
		π_{1m}	7	3	*	-0,736																		
		π_{1c}	7	3	*	-0,658																		
		π_2	7	3	*	-1,368																		

N – ilość układów krystalizacyjnych (par makroskładnik – mikroskładnik), k – ilość kroków wykonanych w celu oszacowania $D_{2/1}$;

* – $\Delta\mu_{\pi \rightarrow 1}^0$ literaturowe [5] (kolumna (2) [5] w tablicy XVII, aneksu 8); ** – wartości $\Delta\mu_{\pi \rightarrow 1}^0$ wyznaczone na podstawie badań własnych (kolumna (4) w tablicy XVII aneksu 8);

$$\Delta_1 = \frac{|D_{exp} - D_{obr}|}{D_{exp}} \cdot 100 \% ; \quad \Delta_p = \frac{\sum_{i=1}^N |A_i|}{N}$$

Zestawienie funkcji składowych i współczynników W, funkcji: $\xi_0(Z_j)$, $\xi_{1m}(Z_j)$, $\xi_{1c}(Z_j)$, $\xi_2(Z_j)$ i $\xi_3(Z_j)$ oraz popelnianych średnich względnych błędów oszacowania współczynników D_{21} za pomocą równań (8a) – (8e)

Tablica 36

Grupa soli	Funkcja π	N	k	W_0	Funkcje $f(r)$		Funkcje $\Sigma(\sigma, \delta)$		Funkcje $\Xi(\Delta n)$		Funkcje $\Phi(\Delta \epsilon)$		Funkcje $H(\Delta h)$		Funkcje $\Psi(\Delta s)$		$\Delta_{fr} [\%]$				
					rodzaj	W_{r1}	rodzaj	W_{r2}	rodzaj	W_n	rodzaj	W_n	rodzaj	W_ϵ	rodzaj	W_h	rodzaj	W_s	pocz.	końc.	
Azotany $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	wszystkie	π_0	33	2	5,278	r_m	-8,100														
		π_{1m}	33	2	-0,433			$(\Delta r/r_m)^2$	-13,42							Δs	-0,595	3345	162		
		π_{1c}	33	2	-0,513			$(\Delta r/r_m)^2$	-12,90			$\Delta \epsilon$	-0,920					5,4 · 10 ⁵	115		
	tsk.	π_2	26	2	1,484	$ \Delta r/r_m $	-24,19									Δs	-0,527	3,0 · 10 ⁵	126		
		π_0	10	2	-5,789	$1/r_m^2$	2,336									$ \Delta s $	-1,382	8,5 · 10 ⁵	239		
		π_{1m}	10	1	-1,190			$(\Delta r/r_m)^2$	-12,18					$(\Delta h)^2$	-0,138			4017	50,0		
	jsk.	π_{1c}	10	1	-1,485			$(\Delta r/r_m)^2$	-11,24										1,8 · 10 ⁵	60,6	
		π_0	13	1	-10,09	$1/r_m$	6,483												9,8 · 10 ³	51,1	
		π_{1m}	13	2	-0,769			$(\Delta r/r_m)^2$	-13,86										2754	145	
	Co jsk.	π_{1c}	13	1	6,049	r_m	-9,482					$\Delta \epsilon$	-0,705						2441	129	
		π_0	8	2	-9,238	$1/r_m^2$	3,014												2712	126	
		π_{1m}	8	2	-21,07					σ_m^3	0,0813					$ \Delta s $	3,434	4083	118		
	Mg jsk.	π_{1c}	8	3	5,221	r_m	-10,37					$(\Delta \epsilon)^2$	-1,298						3905	52,5	
		π_0	5	1	-1,202			$(\Delta r/r_m)^2$	-12,48					$ \Delta h $	-0,584	$ \Delta s $	3,092	4247	57		
		π_{1m}	5	1	-0,320			$(\Delta r/r_m)^2$	-5,480									627	11,2		
	Romb	π_{1c}	5	1	-0,729			$(\Delta r/r_m)^2$	-9,265										100	29,1	
		π_0	8	2	6,589	r_m	-8,292												256	20,8	
		π_{1m}	8	1	0,143			$(\Delta r/r_m)^2$	-55,83			$\Delta \epsilon$	0,881						47,1	18,1	
	MCl ₂ · nH ₂ O	wszystkie	π_{1c}	8	1	0,399			$(\Delta r/r_m)^2$	-45,31										65,8	14,8
			π_0	42	2	-1,351	$ \Delta r/r_m $	-3,377												31,4	12,6
π_{1m}			42	2	-0,011	r_m^2	-2,195							$ \Delta h $	-0,845			5936	139		
Ni*		π_0	23	2	-0,233							$ \Delta \epsilon $	-2,940						4154	167	
		π_{1m}	23	2	-0,111					$ \Delta n $	-0,156			$ \Delta h $	-1,930				4060	87	
		π_{1c}	23	3	-0,331			$(\Delta r/r_m)^2$	-3,671			$ \Delta \epsilon $	-5,433	$(\Delta h)^2$	-0,148				2711	164	
Co*		π_0	23	2	-0,491			$\Delta r/r_m$	16,79					$ \Delta h $	-1,633	Δs	0,482	2978	88,2		
		π_0	9	3	1,017					$(\Delta \sigma/\sigma_M)^2$	-58,82		$(\Delta \epsilon)^2$	-1,017	$ \Delta h $	-2,358			1,3 · 10 ⁵	5833	
		π_{1m}	9	3	-0,812			$(\Delta r/r_m)^2$	-5,275					$ \Delta h $	-2,358			4850	43,2		
Mn*		π_0	9	3	-2,915					σ_m^3	0,0078			$(\Delta h)^2$	-0,812	$(\Delta s)^2$	1,109	4264	139		
		π_{1m}	9	3	-1,266							$ \Delta \epsilon $	-4,468	$ \Delta h $	-1,419	Δs	0,320	3843	27,0		
		π_0	5	2	-0,491					$(\Delta \sigma/\sigma_M)^2$	25,57		$(\Delta \epsilon)^2$	-14,82	$(\Delta h)^2$	-0,280	$ \Delta s $	2,108	1646	101	
Mg*		π_{1m}	5	1	-1,035							$(\Delta \epsilon)^2$	-10,24						3030	26,4	
		π_0	9	1	-4,251														1822	51	
		π_{1m}	9	2	-1,325	r_m^2	-2,591								$(\Delta s)^2$	1,576	6017	44,8			
Sr*		π_0	10	2	-3,932										Δs	1,192	8200	114			
		π_{1m}	10	2	-1,530	r_m^3	-1,158							$ \Delta h $	-0,323			10200	31,5		
															Δs	1,672	3831	87,6			

Zestawienie funkcji składowych i współczynników W, funkcji: $\xi_0(Z_j)$, $\xi_{1m}(Z_j)$, $\xi_{1c}(Z_j)$, $\xi_2(Z_j)$ i $\xi_3(Z_j)$ oraz popelnianych średnich względnych błędów oszacowania współczynników D_{21} za pomocą równań (8a) – (8e)

Tablica 37

Grupa soli	Funkcja π	N	k	W_0	Funkcje $f(r)$		Funkcje $\Sigma(\sigma, \delta)$		Funkcje $\Xi(\Delta n)$		Funkcje $\Phi(\Delta \epsilon)$		Funkcje $H(\Delta h)$		Funkcje $\Psi(\Delta s)$		$\Delta_{fr} [\%]$			
					rodzaj	W_{r1}	rodzaj	W_{r2}	rodzaj	W_n	rodzaj	W_n	rodzaj	W_ϵ	rodzaj	W_h	rodzaj	W_s	pocz.	końc.
Octany M(II)	π_0	18	2	-1,644							$\Delta \epsilon$	-5,977			$ \Delta s $	1,029	1022	195		
	π_{1m}	18	2	-0,246			$ \Delta 1/r_m $	-4,907							Δs	1,583	1291	214		
Mrówczany M(II)	π_0	37	2	0,179							$\Delta \epsilon$	-6,156	$(\Delta h)^4$	-0,056				371	60,0	
	π_{1m}	37	4	0,153					$\Delta \sigma^3/\sigma_M^3$	1,696		$\Delta \epsilon$	1,374	Δh	-0,057	Δs	1,651	207	31,0	
Ałuny	π_0	15	2	0,432	$\Delta r/r_m$	-16,48	$(\Delta r/r_m)$	-15,02										170	62,3	
	π_{1m}	15	1	80,81					σ^2	-0,177								2038	81,0	
	π_{1c}	15	1	96,12					σ^2	-0,210								4705	73,8	
	π_0	12	2	0,626	$\Delta r/r_m$	-19,72	$(\Delta r/r_m)$	-89,93										188	62,6	
	π_{1m}	12	1	37,02					σ^2	-0,081								66,7	47,1	
	π_{1c}	12	1	61,63					σ^2	-0,135								106	45,1	
	π_{1m}	9	3	-44,28					σ^2	0,095			$ \Delta \epsilon $	3,873	Δh	-0,084		51,1	15,5	
M ₂ M ^{II} (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	π_{1c}	9	2	-38,42					σ^2	0,083			Δh	-0,101			50,5	20,8		
	π_{1m}	7	1	0,117					$\Delta \sigma/\sigma_M$	-10,34								38,0	7,3	
	π_{1c}	7	1	0,056					$(\Delta \sigma/\sigma_M)^2$	-105,5								51,2	8,2	
	π_{1m}	6	1	0,105					$\Delta \sigma/\sigma_M$	-7,882								10,2	6,4	
	π_{1c}	6	0															9,2		
M ₂ SO ₄ · xH ₂ O	wszystkie	π_{1m}	43	1	-0,064										Δs	0,203	34,5	31,1		
		π_{1c}	43	0														27,0		
		π_0	24	2	-2,377					$ \Delta \sigma/\sigma_M $	-6,082		$\Delta \epsilon$	-2,845				7290	152	
	bez Ag	π_{1m}	24	3	-2,008					$ \Delta \sigma/\sigma_M $	-6,606	Δn	-0,117		Δh	-1,635			1,3 · 10 ⁵	177
		π_{1c}	24	3	-1,684			$ \Delta 1/r_m $	-7,344			Δn	-0,118		Δh	-1,572			1,2 · 10 ⁵	152
		π_2	19	2	-1,272					$ \Delta \sigma/\sigma_M $	-14,48				Δh	-0,487			1,2 · 10 ⁵	152
		π_0	19	2	-1,062					$ \Delta \sigma/\sigma_M $	-14,07	Δn	0,162						87997	92,2
		π_0	20	2	-2,213			$\Delta r/r_m$	-4,019					$\Delta \epsilon$	-2,576				8404	155
		π_{1m}	20	2	-1,726			$ \Delta 1/r_m^2 $	-4,463						Δh	-1,649			35627	196
		π_{1c}	20	3	-1,654			$ \Delta 1/r_m $	-7,487			Δn	-0,088		Δh	-1,587			33148	154
bez Ag	π_2	16	2	-1,494					$\Delta \sigma/\sigma_M$	-13,71				Δh	-0,837			1,1 · 10 ⁴	134	
	π_3	16	2	-1,158					$\Delta \sigma/\sigma_M$	-13,72	Δn	0,166						9204	98,4	

Tablica 38

Zestawienie funkcji składowych i współczynników W_i funkcji: $\xi_0(Z)$, $\xi_{1m}(Z)$, $\xi_{1C}(Z)$, $\xi_2(Z)$ i $\xi_3(Z)$ oraz popelnianych średnich względnych błędów oszacowania współczynników D_{21} za pomocą równań (8a) – (8e)

Grupa soli	Funkcja	N	k	W ₀	Funkcje f(r)			Funkcje Σ(σ, δ)		Funkcje Ξ(Δn)		Funkcje Φ(Δε)		Funkcje H(Δh)		Funkcje Ψ(Δs)		Δ _r [%]				
					rodzaj	W _{r1}	rodzaj	W _{r2}	rodzaj	W _e	rodzaj	W _n	rodzaj	W _e	rodzaj	W _h	rodzaj	W _s	rodzaj	W _s	pocz.	końc.
Halogenki M(I)	wszystkie	π ₀	17	2	0,679																	
		π _{1m}	17	3	-0,089																2430	102
		π _{1C}	17	2	-0,459																1,3·10 ⁷	69,9
		π ₂	17	2	-0,369																1,0·10 ⁷	86,4
		π ₃	17	2	-0,423																1,8·10 ⁷	127
wszystkie bez TI ⁺		π ₀	12	2	-0,545																5,3·10 ⁶	115
		π _{1m}	12	2	-1,935																3333	54,6
		π _{1C}	12	2	-1,904																4027	53,0
		π ₂	12	2	-1,625																4049	40,2
		π ₃	12	2	-1,640																9480	66,0
Pozostałe sole M(I)	MA**	π ₀	19	2	-0,594																6158	61,8
		π _{1m}	19	1	-3,100																923	107
		π ₀	5	2	9,209																579	150
		π _{1m}	5	1	-3,478																639	18,9
		π ₂	5	2	-2,890																773	133
MNO ₃		π _{1m}	3	1	4,074																531	36,4
		π _{1m}	5	2	-0,185																1259	5,3
		π ₂	5	2	-0,053																542	26,5
M ₂ CrO ₄		π _{1m}	4	1	-0,424																612	22,7
		π _{1m}	4	1	-7,967																141	5,1

MA** = {MNO₃, MClO₃, MClO₄, MMnO₄, M₂CrO₄}

$$\Delta_r = \frac{|D_{exp} - D_{obl}|}{D_{exp}} \cdot 100\%; \quad \Delta_r = \frac{\sum |\Delta_i|}{N}$$

Dane przedstawione w tablicach 32-38 wskazują, że w wyniku opisanego powyżej postępowania można w kilku przypadkach oszacować współczynniki współkrystalizacji na podstawie znajomości rozpuszczalności współkrystalizujących soli oraz niektórych ich właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych. Wykorzystuje się w tym celu funkcje złożone $\xi_0, \xi_{1m}, \xi_{1C}, \xi_2, \xi_3$, z tak dobranymi funkcjami składowymi: $(f_{1r}(r), f_{2r}(r), \Sigma(\sigma, \delta), \Xi(\Delta n), \Phi(\epsilon), H(\Delta h), \psi(\Delta s))$ oraz współczynnikami: $(W_0, W_{1r}, W_{2r}, W_\sigma, W_n, W_e, W_h, W_s)$, aby powodowały minimalizację różnic $\ln D_{eksp} - \ln D_{obl}$. Prowadzi to w wielu przypadkach do znacznego obniżenia ogromnych błędów oszacowania za pomocą najprostszych równań uwzględniających wyłącznie rozpuszczalność współkrystalizujących soli.

Ponadto wyniki nasuwają następujące szczegółowe wnioski:

- największe błędy oszacowania występują w przypadku mikroskładników, których rozpuszczalność jest o rząd lub kilka rzędów mniejsza od rozpuszczalności makroskładnika (współkrystalizacja: Ca²⁺ i Sr²⁺ z siarczanami MSO₄·nH₂O, Ag⁺ z siarczanami M₂SO₄·nH₂O, TI⁺ z halogenkami MX, a także Cs⁺ (Rb⁺) z różnymi alunami),
- zastosowanie do estymacji innych funkcji niż π_{1C} i π_{1m} , które uwzględniają niedoskonałość faz wodnych, przez wprowadzenie odpowiednich współczynników aktywności ($\gamma_{m01}, \gamma_{m02}, \gamma_{m1}, \gamma_{m2}$) – czyli funkcji π_2 i π_3 , nie powoduje na ogół obniżenia błędów oszacowań. W niektórych przypadkach przyczynia się nawet do ich wzrostu. Wynika stąd, że do oszacowania współczynników D_{21} nie zawsze jest konieczne wyznaczenie, czy poszukiwanie współczynników aktywności w fazie wodnej (zwłaszcza że w wielu przypadkach nie jest to możliwe lub dostępne dane dotyczące tych współczynników są mało wiarygodne),
- wykorzystanie wyznaczonych we własnym zakresie wartości $\Delta\mu^{\rho}_{II \rightarrow I}$ prowadzi na ogół do znacznie większego obniżenia błędów oszacowania niż w przypadku danych literaturowych;
- wielkość średnich końcowych błędów oszacowania jest różna dla różnych grup soli (tablica 39).

Z przedstawionych w tablicy 39 danych wynika, że:

- największe (>100%) średnie błędy końcowe estymacji występują w grupie azotanów, chlorków, octanów M(II) oraz siarczanów i azotanów M(I);

Tablica 39

Porównanie średnich końcowych błędów oszacowania $D_{2/1}$ dla różnych grup soli

Rodzaj soli	Mikroskładniki	N*	Średni końcowy błąd estymacji przy użyciu funkcji (k^{**})		
			π_0	π_{1m}	π_{1c}
$MSO_4 \cdot nH_2O$	M^{2+} (z Ca^{2+} i Sr^{2+})	100			
$MSO_4 \cdot nH_2O$	M^{2+} (bez Ca^{2+} i Sr^{2+})	90		1480	
$MSO_4 \cdot nH_2O$ (równowag.)	M^{2+} (bez Ca^{2+})	62	66,0 (2)		65,1 (3)
$MSO_4 \cdot nH_2O$ (romb.)	M^{2+} (bez Ca^{2+})	21	45,1 (3)		44,3 (3)
$MSO_4 \cdot nH_2O$ (isk.)	M^{2+} (bez Ca^{2+} i Sr^{2+})	28	21,6 (2)		21,7 (2)
$MSO_4 \cdot nH_2O$ (tsk.)	M^{2+} (bez Ca^{2+})	13	40,4 (3)		39,2 (3)
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (isk.)	M^{2+} (bez Ca^{2+})	7	48,6 (3)		42,3 (4)
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (isk.)	M^{2+} (bez Ca^{2+})	7	8,1 (2)		9,8 (2)
$MnSO_4 \cdot H_2O$ (fisk.)	M^{2+} (bez Ca^{2+})	7	18,7 (2)		14,9 (2)
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ (fisk.)	M^{2+} (bez Ca^{2+} i Sr^{2+})	7	9,6 (3)		13,1 (3)
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (tsk.)	M^{2+} (bez Ca^{2+})	6	26,3 (3)		23,8 (2)
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (tsk.)	M^{2+} (bez Ca^{2+})	7	21,7 (3)		20,9 (3)
$M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	M^{2+}	33	162 (2)	15,1 (2)	15,9 (2)
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (tsk.)	M^{2+}	10	50,0 (2)	115 (2)	126 (2)
$M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (fisk.)	M^{2+}	13	145 (1)	60,6 (1)	51,1 (1)
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (fisk.)	M^{2+}	7	118 (2)	129 (2)	126 (1)
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (fisk.)	M^{2+}	6	11,2 (1)	52,5 (3)	57 (3)
$M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (romb.)	M^{2+}	6	18,1 (2)	22,4 (1)	6,0 (1)
$MCl_2 \cdot nH_2O$	M^{2+}	42	139 (2)	14,8 (1)	12,6 (1)
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	M^{2+}	9	43,2 (3)	167 (2)	
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	M^{2+}	9	27,0 (3)	139 (3)	
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	M^{2+}	5	26,4 (2)	101 (3)	
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	M^{2+}	9	44,8 (1)	51 (1)	
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	M^{2+}	10	31,5 (1)	114 (2)	
$M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$	M^{2+}	18	195 (2)	87,6 (2)	
$M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$	M^{2+}	37	60,0 (2)	214 (2)	
$M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	M^I	15	62,3 (2)	31,0 (4)	
$M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	M^I (bez Ca^{2+})	12	62,6 (3)	81,0 (1)	73,8 (1)
$M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	M^{3+}	9		47,1 (1)	45,1 (1)
$M^I M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	M^I	7		15,5 (3)	20,8 (2)
$M^I M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	M^I (bez Na^+)	6		7,3 (1)	8,2 (1)
$M^I M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	M^{2+}	43		6,4 (1)	7,9 (0)
$MSO_4 \cdot nH_2O$	M^+	24	152 (2)	31,1 (1)	27 (0)
$MSO_4 \cdot nH_2O$	M^+ (bez Ag^+)	20	177 (3)	177 (3)	152 (3)
MX	M^+	17	155 (2)	196 (2)	154 (3)
MX	M^+ (bez Tl^+)	12	102 (2)	69,9 (3)	86,4 (2)
MA^{***}	M^+	19	54,6 (2)	53,0 (2)	40,2 (2)
MNO_3	M^+	5	107 (2)	150 (1)	
$MClO_3$	M^+	3	18,9 (2)	133 (1)	
$MClO_4$	M^+	5		5,3 (1)	
M_2CrO_4	M^+	4		26,5 (2)	
				5,1 (1)	

N* – ilość układów krystalizacyjnych w grupie równa ilości par makroskładnik – mikroskładnik; k^{**} – ilość kroków estymacji równa ilości współczynników w_i w funkcji $\xi_i - n$ (w przypadku wykorzystania do estymacji wartości $\Delta\mu_{n-1}^0$) lub $(n-1)$ w pozostałych przypadkach;
 *** – MA = {MNO₃, MClO₃, MClO₄, MMnO₄, M₂CrO₄}

– średnie końcowe błędy oszacowania współczynników $D_{2/1}$ zmniejszają się na ogół, jeśli grupa soli zostanie podzielona na podgrupy wg kryterium podobieństwa jakichś właściwości makroskładników (podobna struktura, podobna liczba cząsteczek wody krystalizacyjnej). Na przykład jeśli grupę siarczanów ($MSO_4 \cdot nH_2O$), podczas krystalizacji których wyznaczono równowagowe $D_{2/1}$ podzielić wg przynależności tych soli do układów krystalograficznych, to dla układów o najwyższej symetrii (rombowych) – $MSO_4 \cdot 7H_2O$ średnie błędy są najmniejsze (<22% dla N = 21), dla jednoskośnych średni błąd jest większy (ok. 40% dla N = 28), a dla układów o najniższej symetrii (trójskośnych) – największy (ok. 45% dla N = 13). Gdy w ramach podgrup składających się z makroskładników jednoskośnych i trójskośnych rozpatrywać dalej podgrupy złożone tylko z jednego makroskładnika i kilku mikroskładników średnie błędy oszacowania współczynników $D_{2/1}$ nie przekraczają 20% (dla $CoSO_4 \cdot 7H_2O$, $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, $MnSO_4 \cdot H_2O$ i $MnSO_4 \cdot 5H_2O$) oraz 30% (dla $CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ i $CuSO_4 \cdot 5H_2O$).

O ile możliwe jest zaproponowanie funkcji typu ξ_{1m} lub ξ_{1c} pozwalających na obliczenie współczynników współkrystalizacji mikroilości jonów metali dla poszczególnych siarczanów $MSO_4 \cdot nH_2O$ lub ich grup z błędami nie przekraczającymi 30%, o tyle jest to rzadko możliwe dla innych grup soli. Jak wskazują dane z tablicy 39, dotyczy to tylko ałunów (współkrystalizacja jonów M^{3+}), soli podwójnych $M^I M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (współkrystalizacja jonów zarówno M^{2+} , jak i M^+), mrówczanów M(II) (błąd ok. 31%), rombowych azotanów $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ i jednoskośnego $Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ oraz mało licznych grup $MClO_3$, $MClO_4$ i M_2CrO_4 .

W związku z tym warto przyjrzeć się innym zależnościom wielkości współczynników $D_{2/1}$ od właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli i jonów, zwłaszcza tym, które nie uwzględniają stosunku rozpuszczalności tych soli (zastosowanie funkcji $\ln D_{2/1} = \pi_0 = \xi_0(Z_j)$). Dane na ten temat, zwłaszcza w układach krystalizacyjnych, w których okazało się niemożliwe oszacowanie współczynników $D_{2/1}$ za pomocą funkcji ξ_{1m} (ξ_{1c}) z błędami < 30%, przedstawiłem w tablicy 39. Wynika z nich, że zastosowanie funkcji $\ln D_{2/1} = \pi_0 = \xi_0(Z_j)$ pozwala na oszacowanie wielkości $D_{2/1}$ w kilku jeszcze układach krystalizacyjnych, w których makroskładnikami są:

$CoCl_2 \cdot 6H_2O$, $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ oraz azotany M(I). W pozostałych grupach soli sposób ten, jeśli nawet prowadzi do zmniejszenia błędów estymacji, to i tak są one większe od 30%.

Największe błędy estymacji współczynników $D_{2/1}$ występują na ogół w przypadkach, gdy współczynniki te mają małe wartości ($D_{2/1} < 0,05$). Z drugiej strony, z praktycznego punktu widzenia, dokładne oszacowanie tak małych wartości współczynników nie jest konieczne, gdyż dokładna ich znajomość w tym przypadku nie ma żadnego wpływu na ewentualne decyzje co do zastosowania krystalizacji do wydzielania zanieczyszczeń z danego makroskładnika. Gdy $D_{2/1} < 0,05$, wydzielanie takie prawie zawsze jest wydajne i decyzja co do zastosowania krystalizacji zawsze słuszna. Dlatego celowe było przesłedzenie, jakie czynniki decydują w poszczególnych grupach soli (zwłaszcza tych, dla których próby estymacji współczynników $D_{2/1}$ nie powiodły się, tzn. błąd estymacji wynosił $> 31\%$) o tym, że współczynniki współkrystalizacji są mniejsze od 0,05. Jedną z przyczyn może być wielkość promienia jonowego.

W tabelicy 40 przedstawiłem próby oceny wielkości współczynników współkrystalizacji na podstawie wielkości promienia jonowego. Jako kryterium przynależności (*a priori*) do dwóch grup układów krystalizacyjnych przyjąłem jako wartość graniczną względną różnicy promienia jonowego makroskładnika i mikroskładnika: $\Delta r/r_M = 0,20$ (0,185 dla ałunów):

grupa (1) – $\Delta r/r_M > 0,20$ (0,185); grupa (2) – $\Delta r/r_M < 0,20$ (0,185)

W kolejnych kolumnach tabelicy 40 przedstawiłem liczbę układów krystalizacyjnych (N), które spełniają odpowiednie kryterium; liczbę wyjątków ($N^{(a)}$, $N^{(b)}$), tj. układów krystalizacyjnych, w których: $D_{2/1} > 0,05$ (0,06), gdy względna różnica promieni jonowych jest większa od wartości granicznej lub $0,05$ (0,06) $< D_{2/1}$ (lub $D_{2/1} > 20$), gdy różnica ta jest mniejsza od wartości granicznej; średnią wartość współczynnika współkrystalizacji w danej grupie $\{[(D_{2/1})'_{sr}, (D_{2/1})''_{sr}]\}$; średni względny błąd oszacowania $D_{2/1}$: początkowy $\{(\Delta\%)'_{sr}, [(\Delta\%)_{sr}]_p\}$ i końcowy $\{[(\Delta\%)_{sr}]_k\}$, osiągnięty w k – krokach estymacji przy wykorzystaniu funkcji złożonej ξ_i oraz funkcje składowe i współczynniki (W_i i W_0) tych funkcji złożonych.

Tablica 40

Ocena wielkości współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ na podstawie wielkości promienia jonowego

Sól (uwagi)	Kryterium $\Delta r/r_M > 0,20$				Kryterium $\Delta r/r_M < 0,20$				W_0	W_i	funkcja	W_0	funkcja	W_i	funkcja	W_0	funkcja	W_i	funkcja	$\xi_i^{(a)}$	$\xi_i^{(b)}$
	N	$N^{(a)}$	$N^{(b)}$	$(D_{2/1})''$	$[(\Delta\%)_{sr}]_p$	funkcja	W_i	funkcja													
$M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$	9	0	0,018	2,0·10 ⁶	190	T_m^3	2,077	$(\Delta h)^3$	0,0564	Δs	-0,342	Δs	-1,714	68,8	$\xi_{im}(3)$						
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (rek.)	5	0	0,014	3,6·10 ⁶	308			Δh	0,4063		-1,176		28,3	$\xi_{im}(1)$							
$M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (jsk.)	4	0	0,024	7353	259	σ_m	13,02			Δs	-0,574		34,3	$\xi_{im}(2)$							
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (jsk.)	3	0	0,017	9722	414	$(\Delta\sigma/\sigma_m)^2$	-7895	Δh	-0,1885		0,0098		21,0	$\xi_{im}(2)$							
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (jsk.)	1	0	0,046	247	64,3	$(\Delta r/r_M)^2$	48,14				-0,587		13,7	$\xi_{im}(1)$							
$M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (romb.) M = (Mn, Zn)	0	0			65,8	$(\Delta r/r_M)^2$	-55,83						0,1433	$\xi_{im}(1)$							
$MCl_2 \cdot nH_2O$	17	0	0,013	9300	3649	$\Delta\sigma/\sigma_m^3$	-2,328	Δh	-1,045	Δs	-1,515		-1,111	75,1	$\xi_0(3)$						
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	3	0	0,014	7649	3450	σ_m	1,663	Δh	-2,773		-8,722		22,3	$\xi_0(2)$							
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	3	0	0,021	5454	3037	σ_m	0,0085	Δh	-1,757		-2,669		25,6	$\xi_0(2)$							
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	1	0	0,007	14186	240	$(\Delta\sigma/\sigma_m)^2$	21,29	Δh	-1,049		-0,427		27,4	$\xi_0(2)$							
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	3	0	0,012	8856	4597	$\Delta\sigma/\sigma_m^3$	-4,645	$(\Delta h)^2$	0,042	Δs	0,3639		34,9	$\xi_0(3)$							
$M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$	2	2	0,14	961	1030	$ \Delta r/r_M $	-5,504			Δs	-5,974		0,380	$\xi_0(2)$							
$M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$	2	2	0,14	811	1351	$ \Delta(1/r) $	-12,25			Δs	1,583		0,324	$\xi_{im}(2)$							
	5**	0	0,015	29256	188	$\Delta r/r_M$	-20,47	$(\Delta r/r_M)^2$	-75,60				0,504	$\xi_0(2)$							
$M^m(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ mikroskładniki M(I)	3**	0	35,7	96,4	188	$\Delta r/r_M$	-19,72	$(\Delta r/r_M)^2$	-89,91				0,626	$\xi_0(2)$							
	3**	0	35,7	9925	66,7	σ_m^3	-0,0808				37,02		47,1	$\xi_{im}(1)$							
	3**	0	35,7	18822	106	σ_m^3	-0,1345				61,63		45,0	$\xi_{ic}(1)$							
	2**	0	43,5	27347	128	σ_m^3	-0,1113	Δh	-0,226		50,51		23,8	$\xi_{ic}(2)$							
$M_2SO_4 \cdot nH_2O$ (z Ag ⁺)	12*	0	0,023	8766	5814	$\Delta\sigma/\sigma_m^3$	-5,302			Δs	-3,496		-1,705	$\xi_0(2)$							
$M_2SO_4 \cdot nH_2O$ (bez Ag ⁺)	11*	0	0,020	9420	7163	$1/r_m$	12,88			Δs	-4,829		-7,684	$\xi_0(2)$							
MX (z Ti ³⁺)	5	3	0,096	4,6·10 ⁷	12	$ \Delta(1/r^2) $	-46,10			$ \Delta s $	-14,27		2,971	$\xi_{im}(2)$							
	3	1	0,047	11585	9	σ_m				$(\Delta s)^3$	-3131		0,582	$\xi_0(1)$							
	3	1	0,047	14636	9	$(\Delta r/r_M)^2$	-132,8	Δh	4,385		0,0719		29,3	$\xi_{im}(2)$							
MX (bez Ti ³⁺)	3	1	0,047	14843	9	$(\Delta r/r_M)^2$	-133,2	Δh	3,598		0,0869		18,3	$\xi_{ic}(2)$							
	2	1	0,085	2733	17	σ_m	0,0252	Δh	8,343		-3,958		102	$\xi_0(2)$							
MA***	2	1	0,085	824	17	σ_m	1,748	Δs	-16,39		-9,207		124	$\xi_{im}(2)$							

N – liczba układów krystalizacyjnych spełniających dane kryterium; $N^{(a)}$ – liczba wyjątków tj. liczba współczynników $D_{2/1} > 0,05$ (* – 0,06); $N^{(b)}$ – liczba wyjątków tj. liczba współczynników $D_{2/1} < 0,05$ (* – 0,06) lub $D_{2/1} > 20$; ** – $\Delta r/r_M > 0,185$; $\xi_i^{(a)}$ – rodzaj funkcji złożonej; $\xi_i^{(b)}$ – rodzaj funkcji złożonej; $k^{(a)}$ – ilość kroków estymacji równa; (ilość współczynników W_i w funkcji ξ_i) – 1.

Na podstawie wyników przedstawionych w tablicy 40 można stwierdzić, że w przypadku wielu soli (zwłaszcza azotanów i chlorków M(II)) zastosowane kryterium jest bardzo przydatne do oszacowania współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$. We wszystkich wspomnianych azotanowych i chlorkowych układach krystalizacyjnych współczynniki współkrystalizacji mikroskładników, których promienie jonowe różnią się o więcej niż 20% od promienia jonu makroskładnika, są mniejsze od 0,05. Jednocześnie istnieje możliwość oszacowania współczynników $D_{2/1}$ pozostałych mikroskładników (są one na ogół większe od 0,05) z błędami mniejszymi od 30%: w grupie rombów azotanów M(II) ($\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) oraz w układach krystalizacyjnych, w których makroskładnikami są $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ oraz $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. W przypadku $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ błąd ten wynosi ok. 35%, jednak związany jest z oszacowaniem niewielkich wartości $D_{2/1}$, których średnia jest mniejsza od 0,05.

Z pozostałych grup soli oszacowanie wartości $D_{2/1}$ w podobny sposób możliwe jest jeszcze dla mikroskładników M^+ w grupie siarczanów M(I) (z wyjątkiem Ag^+), w grupie halogenków litowców – MX (z wyjątkiem Tl^+) oraz w grupie ałunów amonowych (w tym przypadku dla mikroskładników, których promienie jonowe są o ponad 18,5% większe od promienia jonu makroskładnika – $D_{2/1} \geq 20$, a średni błąd oszacowania współczynników $D_{2/1}$ pozostałych mikroskładników wynosi ok. 24%).

W przypadku grup octanów M(II) oraz soli $\text{MA}(\text{M}_2\text{A})$ (azotanów(V), chloranów(V), chloranów(VII), chromianów(VI), manganianów(VII) niektórych litowców) powyższy sposób oszacowania współczynników $D_{2/1}$ nie jest przydatny, gdyż z jednej strony zbyt wiele (50–100%) jest wyjątków od reguły: „ $D_{2/1} < 0,05$ (0,06), gdy $\Delta r/r_M > 0,20$ ” i średni współczynnik $D_{2/1}$ jest tutaj nawet większy od 0,05, a ponadto średnie względne błędy oszacowania współczynników $D_{2/1}$ mikroskładników, dla których $\Delta r/r_M < 0,20$ wynoszą 102–180%. W grupie soli $\text{MA}(\text{M}_2\text{A})$ możliwe jest oszacowanie współczynników współkrystalizacji z mniejszymi błędami (<30%) po podzieleniu jej na kilka niezbyt licznych grup poszczególnych soli zawierających od 3–5 układów krystalizacyjnych (tablica 39). Podobnie po podzieleniu grupy octanów na kilka podgrup związanych z makroskładnikami: $\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, z których każda zawiera 3–5 mikroskładników uzyskuje się

dokładniejsze oszacowanie współczynników współkrystalizacji w tych układach krystalizacyjnych. Przedstawiłem to w tablicy 41.

Tablica 41

Zestawienie funkcji składowych i współczynników w₁ funkcji ξ_0 i ξ_{1m} oraz średnich względnych błędów (Δ_{sr} [%]) oszacowania współczynników $D_{2/1}$ w octanowych układach krystalizacyjnych

Sól	N	ξ_i (k)	w_0	Funkcja	W_1	Funkcja	W_2	Δ_{sr} [%]	
								pocz.	końc.
$\text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3	ξ_{1m} (1)	51,23	σ_m	-7,990			67,1	25,8
$\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3	ξ_{1m} (1)	-0,1147	$(\Delta\sigma/\sigma_M)^2$	-5973			253	0,8
$\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	3	ξ_{1m} (1)	0,3378	$(\Delta\sigma/\sigma_M)^2$	-24,95			56,2	6,3
$\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	5	ξ_0 (2)	-0,107	$ \Delta l/r $	4,848	$(\Delta h)^2$	-0,329	844	112
	5	ξ_{1m} (2)	0,627	$(\Delta r/r_M)^2$	-9,290	$(\Delta s)^2$	-1,989	1469	160
$\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	4	ξ_{1m} (1)	-3,450			$\Delta\epsilon$	3,828	3689	14,0

Jak widać z przedstawionych wyników, jedynie w przypadku układów krystalizacyjnych związanych z octanem cynku(II) jako makroskładnikiem, średnie błędy oszacowania współczynników współkrystalizacji są większe od 100%. W przypadku pozostałych octanów M(II) można je obniżyć do 0,8 – 26%.

Duże błędy oszacowania współczynników $D_{2/1}$ występują, jak już wcześniej wspomniałem, w obecności mikroskładników, które są bardzo słabo rozpuszczalne w wodzie. Są to przypadki współkrystalizacji Ca^{2+} i Sr^{2+} z siarczanami $\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Ag^+ z $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, Tl^+ z halogenkami litowców (MX), czy współkrystalizacja $\text{Cs}^+(\text{Rb}^+)$ z ałunami amonowymi czy potasowymi. Porównanie średnich błędów oszacowania podczas obecności i nieobecności tych mikroskładników przedstawiłem w tablicy 42.

Główną przyczyną tych błędów jest to, że w roztworze istnieje duża tendencja do przejścia tych mikroskładników do fazy stałej (wyrażająca się wysoką wartością stosunku rozpuszczalności makroskładnika i mikroskładnika, np. m_{01}/m_{02}), a z drugiej strony istnieją duże różnice właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych fazy

stałej makroskładnika i mikroskładnika nie pozwalające temu ostatniemu wbudowywać się w dostatecznym stopniu. Dlatego nie mogąc ze względu na niskie stężenie, utworzyć własnej fazy stałej, mikroskładnik tworzy względnie trwałe roztwory przesycone, a jego współczynnik współkrystalizacji jest z reguły znacznie niższy, niż by to wynikało z uproszczonej reguły Ruffa.

Tablica 42

Wpływ obecności trudno rozpuszczalnych mikroskładników na błędy oszacowania współczynników $D_{2/1}$ w różnych grupach soli

Makro-składniki	Mikro-składniki	Bezpośrednie oszacowanie $D_{2/1}$				Zastosowanie do oszacowania $D_{2/1}$ kryterium* $\Delta r/r_M < 0,20$ (0,185)					
		N	Δ_p [%]	k	Funkcja**	Δ_k [%]	N	Δ_p [%]	k	funkcja**	Δ_k [%]
MSO ₄ ·nH ₂ O	M ²⁺ (z Ca ²⁺ i Sr ²⁺)	100	1,23·10 ¹⁰	4	ξ_{1m}	1480					
	M ²⁺ (bez Ca ²⁺ i Sr ²⁺)	90	3077	1	ξ_{1m}	205					
ałuny	M ⁺ (z Cs ⁺)	15	2038	1	ξ_{1m}	81,0					
	M ⁺ (bez Cs ⁺)	12	66,7	1	ξ_{1m}	47,1					
M ₂ SO ₄ ·nH ₂ O	M ⁺ (z Ag ⁺)	24	1,28·10 ⁵	3	ξ_{1m}	177	12	5814	2	ξ_0	127
	M ⁺ (bez Ag ⁺)	20	3,6·10 ⁴	2	ξ_{1m}	196	9	7163	2	ξ_0	22,8
MX	M ⁺ (z Tl ⁺)	17	1,3·10 ⁷	3	ξ_{1m}	69,9	12	461	2	ξ_{1m}	38,3
	M ⁺ (bez Tl ⁺)	12	4028	2	ξ_{1m}	53,0	9	583	2	ξ_{1m}	29,3

N – liczba układów krystalizacyjnych; Δ_p i Δ_k – średni względny błąd oszacowania $D_{2/1}$: początkowy i końcowy osiągnięty w k – krokach estymacji; kryterium* – oszacowaniu podlegały współczynniki współkrystalizacji mikroskładników, dla których względna różnica promieni jonowych $\Delta r/r_M$ nie przekraczała 20% (lub 18,5% w przypadku ałunów); funkcja** – rodzaj funkcji ξ_i użytej do oszacowania współczynników $D_{2/1}$.

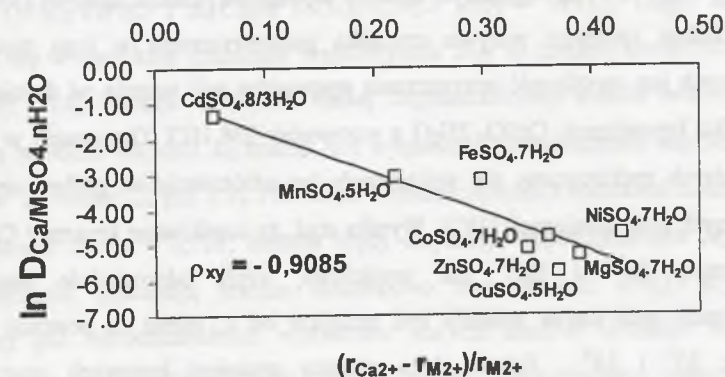
We wspomnianych układach krystalizacyjnych właściwościami chemicznymi, fizykochemicznymi i krystalochemicznymi, których różnica nie pozwala wbudowywać się mikroskładnikowi do fazy stałej makroskładnika, są: promienie jonowe (układy Ca²⁺, Sr²⁺/MSO₄·nH₂O oraz Cs⁺(Rb⁺)/KM^{III}(SO₄)₂·12H₂O(NH₄M^{III}(SO₄)₂·12H₂O)), elektroujemność lub twardość kationów (układy Ag⁺/M₂SO₄·nH₂O oraz Tl⁺/MX).

W przypadku wymienionej powyższej grupy układów krystalizacyjnych, dla której na ogół nie obowiązują przedstawione wcześniej przeze mnie ustalenia dotyczące

przewidywania współczynników współkrystalizacji (z którego to powodu układy te na ogół pomijałem we wcześniejszych rozważaniach), interesujące jest, czy istnieją jakiegokolwiek prawidłowości czy reguły, które w sposób choćby najbardziej ogólny pozwalałyby przewidywać tendencje zmian współczynników współkrystalizacji tych mikroskładników.

Wydaje się, że przy badaniu zależności tych współczynników od różnych czynników istotne jest, aby na ogół nie rozpatrywać funkcji π_{1m} , czy π_{1c} , a raczej π_0 , która nie bierze pod uwagę stosunku rozpuszczalności makroskładnika i mikroskładnika. W przeciwnym razie już na początku estymacji powstają duże błędy. Świadczy o tym porównanie początkowych średnich błędów względnych oszacowania w obecności i nieobecności tych mikroskładników dla tych samych makroskładników (tablica 42). Są one od 3,6 – 4·10⁶ razy większe w przypadku obecności tych mikroskładników i pozostają na ogół większe po wykonaniu kilku kroków estymacji.

Biorąc pod uwagę bezpośredni wpływ różnych funkcji promienia jonowego na $\ln D_{2/1}$ można niekiedy ustalić interesujące zależności pozwalające na ogólne przewidywanie tendencji zmian współczynników współkrystalizacji tych mikroskładników w różnych układach krystalizacyjnych. Przedstawiłem to na rys. 10.



Rys. 10. Zależność $\ln D_{Ca/MSO_4 \cdot nH_2O}$ od względnej różnicy promieni jonów Ca²⁺ i M²⁺ (do analizy wzięto górne granice współczynników $D_{Ca/MSO_4 \cdot nH_2O}$)

Fig. 10. The dependence of $\ln D_{Ca/MSO_4 \cdot nH_2O}$ on the relative difference of ionic radii of Ca²⁺ and M²⁺ (the upper limits of the coefficients $D_{Ca/MSO_4 \cdot nH_2O}$ have been taken into consideration)

Jak widać, zależność współczynników współkrystalizacji jonów Ca²⁺ z hydratami siarczanów różnych jonów M²⁺ ($\ln D_{Ca/MSO_4 \cdot nH_2O}$) od $[(r_{Ca^{2+}} - r_{M^{2+}})/r_{M^{2+}}]^2$ ma przebieg prostoliniowy, ze stosunkowo wysokim i istotnym współczynnikiem korelacji liniowej

$\rho_{xy} = -0,9085$. Z zależności tej wynika, że ze zmniejszeniem różnicy promieni jonowych Ca^{2+} i M^{2+} wzrastają współczynniki współkrystalizacji $D_{\text{Ca}/\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}}$.

Niektóre inne przykłady wskazują, że czynnik geometryczny ma o wiele istotniejsze znaczenie w tych układach od stosunku m_{01}/m_{02} . W układach krystalizacyjnych $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O} - \text{M}^{2+}$, gdzie $\text{M} = \{\text{Ni}, \text{Mg}, \text{Cu}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Fe}, \text{Mn}, \text{Ca}, \text{Sr}\}$, wykorzystanie do obliczenia tego stosunku prowadzi do początkowych średnich błędów oszacowania rzędu $10^{11}\%$, które w wyniku procedury estymacyjnej mogą być obniżone do $6,5 \cdot 10^8\%$ [115]. Natomiast jeśli pominąć zależność współczynników $D_{2/1}$ od rozpuszczalności i uwzględnić wpływ na nie promienia jonowego i innych czynników, można dokonać estymacji w następujący sposób:

- współczynniki współkrystalizacji jonów M^{2+} tworzących heptahydraty lub pentahydraty, których promienie jonowe spełniają zależność $[(r_{\text{Cd}^{2+}} - r_{\text{M}^{2+}})/r_{\text{Cd}^{2+}}] > 0,21$ (Ni^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+}) są bardzo małe ($D_{2/1} \leq 0,01$);
- współczynniki współkrystalizacji pozostałych jonów mogą być obliczone za pomocą

$$\text{równania: } D_M = e^{-17,7 \left(\frac{r_{\text{Cd}^{2+}} - r_{\text{M}^{2+}}}{r_{\text{Cd}^{2+}}} \right)^2 + 6,2 \Delta s - 1,2} \quad (\text{gdzie } \Delta s - \text{różnica energii stabilizacji pola krystalicznego } \text{Cd}^{2+} \text{ i } \text{M}^{2+}) \text{ ze względnym średnim błędem nie przekraczającym } 15\% [115].$$

Przykładem istotnego wpływu czynnika geometrycznego w tego typu układach krystalizacyjnych jest możliwość oczyszczania preparatów soli wapnia od domieszek Sr^{2+} i Ba^{2+} w wyniku krystalizacji $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ z roztworów 2M HCl. Otrzymano w ten sposób preparaty, których spektrogramy nie wykazywały (w odróżnieniu od próbek wyjściowych) linii spektralnych tych domieszek [192]. Wynika stąd, że uzyskiwane kryształy $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ zawierały mniej Sr^{2+} i Ba^{2+} niż wyjściowe, czyli odpowiednie współczynniki współkrystalizacji tych jonów musiały być mniejsze od 1, mimo że powinny być rzędu odpowiednio: 10^3 i 10^6 . Jednak duża różnica promieni jonowych oraz otoczenia koordynacyjnego jonów Ba^{2+} i Sr^{2+} (ich siarczany są bezwodne) utrudniała ich wbudowywanie się do fazy stałej dihydratu siarczanu wapnia. Z tych samych powodów współczynnik $D_{\text{Pb}/\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}} = 0,01$ (zamiast $1,1 \cdot 10^4$) [51].

W tych przypadkach duże znaczenie ma stężenie początkowe trudno rozpuszczalnych mikroskładników: np. współczynnik współkrystalizacji śladowych ilości Ca^{2+} z $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ jest mniejszy od 0,01, ale ze wzrostem początkowej zawartości wapnia wzrasta do 0,48–0,78 [93].

Podczas współkrystalizacji trudno rozpuszczalnych mikroskładników, oprócz różnicy promienia jonowego duży wpływ może mieć różnica liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej współkrystalizujących soli i wynikająca z niej często różnica struktur krystalicznych. Czynnikiem ten jest jedną z przyczyn wspomnianych powyżej, znacznie niższych od przewidywanych współczynników współkrystalizacji Ca^{2+} i Sr^{2+} z $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a także jest bardzo wyraźnie widoczny, gdy porówna się współczynniki $D_{\text{Ca}/\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0,046$ [31] i $D_{\text{Ca}/\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}} = 0,13$ [113], gdzie przy takiej samej w obu przypadkach wartości $[(r_{\text{Ca}^{2+}} - r_{\text{M}^{2+}})/r_{\text{M}^{2+}}]$, różnica liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej Δn wynosi 3 i 1, a odpowiednie krystalohydraty są trójskośne i jednoskośne. W przypadku monohydratu siarczanu manganu, który jest, podobnie jak $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, jednoskośny (dla którego ponadto różnica liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej makroskładnika i mikroskładnika jest mniejsza) współczynnik D_{Ca} jest blisko trzy razy większy niż w przypadku trójskośnego pentahydratu.

W przypadku ałunów (zwłaszcza potasowych i amonowych) współkrystalizacja Rb^+ , a szczególnie Cs^+ , zachodzi w znacznie mniejszym stopniu, niż by to wynikało ze stosunku rozpuszczalności odpowiednich soli (m_{01}/m_{02}). Przyczynami tego są: stosunkowo duża różnica promienia jonowego $\Delta r/r_M > 0,185$ oraz niedoskonałość roztworów stałych $\text{NH}_4(\text{Cs})\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ i $\text{K}(\text{Cs})\text{M}^{\text{III}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ($f_1/f_2 = \varphi(x_2)$), czego wyrazem jest zmieniający się w szerokich granicach współczynnik $D_{2/1}$ ze zmianą zawartości Cs^+ ($3,2 < D_{2/1} < 1020$) [124]. Ponadto z powodu słabej rozpuszczalności ałunów ceszowych, z którą związane są wysokie wartości λ_0 trudno jest wyznaczyć równowagowe współczynniki $D_{2/1}$ (wniosek „c” ze wzoru 22 pkt 2.3). Nawet po wyeliminowaniu z rozważań mikroskładników Cs^+ , dla których $\Delta r/r_M > 0,185$, średnie błędy estymacji współczynników $D_{2/1}$, mimo że ulegają obniżeniu, pozostają jeszcze stosunkowo wysokie (ok. 47%). Wynika to ze wspomnianej już niedoskonałości roztworów stałych ałunów. Ponadto w przypadku rozpatrywania współkrystalizacji jonów M^+ z ałunami dysponowałem znacznie mniejszą liczbą czynników chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych, których ewentualny wpływ na współczynniki $D_{2/1}$ można by było wykorzystać do estymacji tych wielkości (w tym przypadku Δn i Δs są zawsze równe zero, a wartości Δh i $\Delta \epsilon$ nie zawsze można obliczyć, gdyż elektryczność i twardość jonu amonowego nie są znane. Gdy jednak wziąłem pod uwagę współkrystalizację jonów M^+ (dla których $\Delta r/r_M < 0,185$) z ałunami

amonowymi, mogłem przyjąć zamiast Δh ($\Delta \epsilon$), wartości h_{M^+} (ϵ_{M^+}) i oszacować współczynniki $D_{2/1}$ tych jonów ze średnim błędem względnym mniejszym od 24% (tablica 40).

Znacznie mniejsze niż można by przewidywać na podstawie stosunku m_{01}/m_{02} współczynniki $D_{Ag/M_2SO_4 \cdot nH_2O}$ trudno przypisać różnicom odpowiednich promieni jonowych, które nie są w tym przypadku zbyt wielkie. Wynikają one raczej z dużej różnicy elektrojemności Ag i badanych litowców ($|\Delta \epsilon| > 0,40$). Dodatkowo mają wpływ na wysokość tych współczynników różnice struktury. W przypadku makroskładników: jednoskośnego $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ oraz rombów (lecz o innej grupie przestrzennej niż Ag_2SO_4) Tl_2SO_4 i K_2SO_4 współczynniki współkrystalizacji Ag^+ są mniejsze od 0,06, natomiast dla rombowego Na_2SO_4 o podobnej do Ag_2SO_4 grupie przestrzennej są one ponad 100 razy większe, choć i tak niższe od przewidywanych na podstawie stosunku rozpuszczalności.

Jony Tl^+ współkrystalizują z halogenkami litowców również w znacznie mniejszym stopniu niż by to wynikało ze stosunku m_{01}/m_{02} i dlatego oszacowanie ich współczynników $D_{2/1}$ za pomocą najprostszych wzorów prowadzi do dużych błędów (4,7.10⁷%). Gdy jednak uwzględniłem znaczną różnicę elektrojemności Tl i badanych litowców, mogłem za pomocą

wyprowadzonego przeze mnie wzoru empirycznego: $D_{Tl/MX} = \left(\frac{m_{0M}}{m_{0Tl}} \right)^2 \cdot e^{56,123(\epsilon_{Tl} - \epsilon_M)^2 - 24,306}$

(gdzie m_{0M} (m_{0Tl}) – molalność nasyconego roztworu halogenku litowca (tal(I)); ϵ_M (ϵ_{Tl}) – elektrojemność litowca (tal)) obliczyć współczynniki współkrystalizacji Tl^+ z halogenkami litowców ze średnim względnym błędem 21,7%.

4.4. Podsumowanie prób estymacji współczynników współkrystalizacji śladowych ilości jonów metali $D_{2/1}$ na podstawie właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli

Na podstawie przeprowadzonych przeze mnie prób oszacowania współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ śladowych ilości jonów metali w różnych grupach soli można wyciągnąć następujące wnioski ogólne:

1. Nie jest możliwe zaproponowanie jednego uniwersalnego wzoru, który pozwalałby na obliczenie współczynników $D_{2/1}$ we wszystkich rozważanych układach krystalizacyjnych z średnimi błędami względnymi mniejszymi od 31%.

2. W celu uzyskania niewielkich błędów oszacowania konieczne jest odrębne rozpatrywanie poszczególnych (branych pod uwagę) grup soli, a następnie podgrup wg wykazywanych podobnych właściwości przez kilka makroskładników (np. układ krystalograficzny), a najczęściej układów krystalizacyjnych związanych z tylko jednym makroskładnikiem.
3. Przy oszacowaniu współczynników współkrystalizacji w większej grupie układów krystalizacyjnych korzystnie jest rozpatrywać odrębnie układy krystalizacyjne, w których występują trudno rozpuszczalne mikroskładniki. Prowadzi to do łatwiejszego ustalenia ogólnych reguł dotyczących wartości współczynników $D_{2/1}$ dla tych mikroskładników oraz na ogół do znacznego obniżenia średniego względnego błędu oszacowania wartości $D_{2/1}$ dla pozostałych mikroskładników.
4. Do oszacowania wartości $D_{2/1}$ można wykorzystać funkcje złożone ξ_0 , ξ_{1m} , ξ_{1C} , ξ_2 , ξ_3 typu:

$$\xi_i = w_0 + w_{1r} \cdot f_{1r}(r) + w_{2r} \cdot f_{2r}(r) + w_\sigma \cdot \Sigma(\sigma, \delta) + w_n \cdot \Xi(\Delta n) + w_\epsilon \cdot \Phi(\Delta \epsilon) + w_h \cdot H(\Delta h) + w_\psi \cdot \Psi(\Delta s) - \frac{\Delta \mu_{II-I}^0}{b \cdot RT}$$

różniące się między sobą konkretnymi funkcjami składowymi ($f_{1r}(r)$, $f_{2r}(r)$, $\Sigma(\sigma, \delta)$, $\Xi(\Delta n)$, $\Phi(\epsilon)$, $H(\Delta h)$, $\Psi(\Delta s)$) oraz współczynnikami: ($w_0, w_{1r}, w_{2r}, w_\sigma, w_n, w_\epsilon, w_h, w_\psi$), które się wyznacza na podstawie ustalonych zależności funkcji π_0 , π_{1C} , π_{1m} , π_2 , π_3 od różnych właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych dla poszczególnych grup soli.

5. W większości przypadków zastosowanie funkcji złożonych ξ_2 , ξ_3 wyznaczonych na podstawie analizy zależności funkcji π_2 , π_3 od badanych czynników na ogół nie prowadzi do zmniejszenia błędów obliczenia współczynników współkrystalizacji, stąd w estymacji wartości $D_{2/1}$ można się ograniczyć do wykorzystywania funkcji ξ_0 , ξ_{1m} , ξ_{1C} , dla których nie jest niezbędna znajomość współczynników aktywności soli w nasyconych roztworach wodnych (dane te w wielu grupach soli nie są dostępne, a w niektórych układach krystalizacyjnych mało wiarygodne).
6. O ile zastosowanie funkcji ξ_{1m} , ξ_{1C} daje na ogół zbliżone efekty estymacji współczynników $D_{2/1}$ (zbliżone średnie końcowe błędy oszacowania, podobna ilość kroków estymacji), o tyle zastosowanie funkcji ξ_0 daje przeważnie inne wyniki. Szczególnie korzystne jest zastosowanie tej funkcji w przypadku trudno rozpuszczalnych mikroskładników, gdyż nie uwzględnia ona stosunku rozpuszczalności współkrystalizujących soli (m_{01}/m_{02}), przez co unika się dużych początkowych błędów estymacji.

7. Zestawienie wyników moich prób oszacowania współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ na podstawie właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli i ich jonów przedstawione w tablicach 43–44 wskazuje, że jest to możliwe w niemal wszystkich rozważanych grupach soli z względnym średnim błędem nie przekraczającym 31%, jeśli wstępnie pominie się mikroskładniki tworzące trudno rozpuszczalne sole i w przypadku niektórych makroskładników zastosuje wstępne kryterium względnej różnicy promieni jonowych makroskładnika i mikroskładnika ($\Delta r/r_M$).

8. Do oszacowania współczynników $D_{2/1}$ można zastosować proste równania empiryczne, typu:

$$D_{2/1} = \left(\frac{m_{01}}{m_{02}} \right)^{\frac{1}{b}} \cdot e^{\xi_{1m}} \cdot e^{-\frac{\mu_{01}^0 - \mu_{02}^0}{RT}}; \quad D_{2/1} = \left(\frac{C_{01}}{C_{02}} \right)^{\frac{1}{b}} \cdot e^{\xi_{1c}} \cdot e^{-\frac{\mu_{01}^0 - \mu_{02}^0}{RT}}; \quad D_{2/1} = e^{\xi_0},$$

dla których funkcje składowe ($f_{1r}(r)$, $f_{2r}(r)$, $\Sigma(\sigma, \delta)$, $\Xi(\Delta n)$, $\Phi(\epsilon)$, $H(\Delta h)$, $\psi(\Delta s)$) oraz współczynniki ($w_o, w_{1r}, w_{2r}, w_\sigma, w_n, w_\epsilon, w_h, w_s$) funkcji złożonych $\xi_0, \xi_{1m}, \xi_{1c}$ dla poszczególnych soli (lub ich grup) przedstawiłem w tablicach 32–38, 40–41.

4.5. Charakterystyka grup analizowanych soli pod względem sposobu oszacowania współczynników $D_{2/1}$

W poprzednim rozdziale podsumowałem próby oszacowania współczynników $D_{2/1}$ w różnych grupach soli. Z podsumowania tego wynika, że dla ogromnej większości badanych grup układów krystalizacyjnych składających się z jednego makroskładnika i 3-10 mikroskładników jest możliwe obliczenie tych współczynników na podstawie niektórych właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli i ich jonów ze stosunkowo niewielkimi średnimi błędami względnymi nie przekraczającymi na ogół 31%.

W oszacowaniu współczynników $D_{2/1}$ pomocna jest z jednej strony charakterystyka poszczególnych grup soli, a z drugiej znajomość specyfiki wpływu różnych czynników chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych w tych grupach. Dlatego rozważane przeze mnie w pracy grupy soli zostaną obecnie omówione pod tym względem.

Tablica 43
Zestawienie wyników moich prób bezpośredniego oszacowania współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ na podstawie właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli

Rodzaj soli	Mikroskładniki (M^{n+})	N	Wykorzystywana funkcja π_i, ξ_i	k	Średni końcowy błąd oszacowania $D_{2/1}$ Δ_{tr} [%]
$M^+SO_4 \cdot nH_2O$ (romb.) $M^+ = \{Ni, Mg, Zn\}$	$(Ni^{2+})^*, (Mg^{2+})^*, Cu^{2+}, Co^{2+}, (Zn^{2+})^*, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}$	21	π_{1m}, ξ_{1m}	2	21,6
$CoSO_4 \cdot 7H_2O$ (isk.)	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}$	7	π_{1m}, ξ_{1m}	2	8,1
$FeSO_4 \cdot 7H_2O$ (isk.)	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}$	7	π_{1m}, ξ_{1m}	2	18,7
$MnSO_4 \cdot H_2O$ (isk.)	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}$	7	π_{1m}, ξ_{1m}	3	9,6
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$ (isk.)	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}$	7	π_{1m}, ξ_{1m}	2	21,8
$CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (tsk.)	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$	6	π_{1m}, ξ_{1m}	3	21,7
$MnSO_4 \cdot 5H_2O$ (tsk.)	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Cd^{2+}$	7	π_{1m}, ξ_{1m}	2	15,1
$M^+(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (romb.) $M^+ = \{Zn, Mn\}$	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, (Zn^{2+})^*, Co^{2+}, (Mn^{2+})^*$	8	π_{1m}, ξ_{1m}	1	14,8
$SrCl_2 \cdot 6H_2O$	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Co^{2+}, Ca^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}, Ba^{2+}$	10	π_0, ξ_0	1	31,5
$Ni(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	$Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$	3	π_{1m}, ξ_{1m}	1	25,8
$Mg(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	$Ni^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}$	3	π_{1m}, ξ_{1m}	1	0,8
$Co(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	$Mg^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$	3	π_{1m}, ξ_{1m}	1	6,3
$Zn(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$	$Ni^{2+}, Pb^{2+}, Co^{2+}, Mn^{2+}, Cd^{2+}$	5	π_0, ξ_0	2	112,0
$Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}$	4	π_{1m}, ξ_{1m}	1	14,0
$M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$	$(Ni^{2+})^*, (Mg^{2+})^*, Cu^{2+}, (Co^{2+})^*, (Zn^{2+})^*, (Fe^{2+})^*, (Mn^{2+})^*, (Cd^{2+})^*$	37	π_{1m}, ξ_{1m}	4	31,0
$M^+ = \{Ni, Mg, Co, Zn, Fe, Mn, Cd\}$	$(Al^{3+})^*, (Fe^{3+})^*, (Cr^{3+})^*$	9	π_{1m}, ξ_{1m}	3	15,5
$M^+M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$; $M^{III} = \{Al, Fe, Cr\}$	$Na^+, K^+, (Rb^+)^*, Cs^+, Tl^+$	7	π_{1m}, ξ_{1m}	1	7,3
$M^+M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$; $M^+ = \{NH_4^+, Rb^+\}$	$(Ni^{2+})^*, (Mg^{2+})^*, (Cu^{2+})^*, (Co^{2+})^*, (Zn^{2+})^*, (Fe^{2+})^*, (Mn^{2+})^*, (Cd^{2+})^*$	43	π_{1c}	0	27,0
$M^+ = \{Ni, Mg, Co, Zn, Fe, Mn\}$	$(K^+)^*, (Rb^+)^*, (Cs)^*$	5	π_0, ξ_0	2	18,9
MNO_3 ; $M^+ = \{K, Rb, Cs\}$	$(K^+)^*, (Rb^+)^*, (Cs)^*$	3	π_{1m}, ξ_{1m}	1	5,3
$MClO_4$; $M^+ = \{K, Rb, Cs\}$	$(K^+)^*, (Rb^+)^*, (Cs)^*$	5	π_{1m}, ξ_{1m}	2	26,5
M_2CrO_4 ; $M^+ = \{K, Rb, Cs\}$	$(K^+)^*, (Rb^+)^*, (Cs)^*$	4	π_{1m}, ξ_{1m}	1	5,1

(M^{n+})^{*} – nie jest mikroskładnikiem, gdy $M^+ = M$; N – ilość układów krystalizacyjnych; k – ilość kroków estymacji.

Tablica 44
Zestawienie wyników moich prób oszacowania współczynników współkrystalizacji D_{21} na podstawie właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli z wykorzystaniem dodatkowego kryterium: $\Delta r/r_M$

Rodzaj soli	$\Delta r/r_M > 0,20$			$\Delta r/r_M < 0,20$			średni końcowy względny błąd oszacowania D_{21} Δ_{sr} [%]			
	mikroskładniki ($M^{(a)}$)*	N	$N^{(a)}$	$(D_{21})_{sr}$	mikroskładniki	N		$(D_{21})_{sr}$	wykorzystana funkcja π_i, ξ_i	$k^{(b)}$
$CdSO_4 \cdot 8/3H_2O$	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Co^{2+}$	5	0	0,008	$Fe^{2+}, Mn^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}$	4	0,16	π_0, ξ_0	2	13,0
$Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Pb^{2+}, Cd^{2+}$	5	0	0,014	$Co^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$	5	0,21	π_{1m}, ξ_{1m}	1	28,3
$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}$	3	0	0,017	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$	5	0,48	π_{1m}, ξ_{1m}	2	21,0
$Mg(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	Ca^{2+}	1	0	0,046	$Ni^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}, Mn^{2+}$	4	0,29	π_{1m}, ξ_{1m}	1	13,7
$NiCl_2 \cdot 6H_2O$	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}$	3	0	0,014	$Co^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$	6	0,74	π_0, ξ_0	2	22,3
$CoCl_2 \cdot 6H_2O$	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}$	3	0	0,021	$Ni^{2+}, Mg^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$	6	0,16	π_0, ξ_0	2	25,6
$MnCl_2 \cdot 4H_2O$	Ca^{2+}	1	0	0,007	$Co^{2+}, Mg^{2+}, Ni^{2+}, Fe^{2+}$	4	0,56	π_0, ξ_0	2	27,4
$MgCl_2 \cdot 6H_2O$	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Cd^{2+}$	3	0	0,012	$Ni^{2+}, Co^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}$	6	0,049	π_0, ξ_0	3	34,9
$NH_4M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$	Cs^+	2 ^(b)	0	43,5	Rb^+, Tl^+, K^+	9 ^(b)	5,2	π_{1c}, ξ_{1c}	2	23,8
$M^2SO_4 \cdot nH_2O$ $M^2 = \{Ti, Na, K\}$	$Cs^+, Rb^+, (Tl)^+, (Na)^+, (K)^+$	11 ^(c)	0	0,020	$Cs^+, Rb^+, (Tl)^+, (K)^+$	9 ^(c)	0,26	π_0, ξ_0	2	22,8
M^2X $M^2 = \{Na, K, Rb, Cs\}$ $X = \{Cl, Br, I\}$	$(Cs)^+, (Na)^+, (K)^+$	3	1	0,047	$(Cs)^+, (Rb)^+, (K)^+$	9	0,40	π_{1m}, ξ_{1m}	2	29,3

N – liczba układów krystalizacyjnych spełniających dane kryterium; $N^{(a)}$ – liczba wyjątków tj. liczba współczynników $D_{21} > 0,05$ ^(c) – 0,06;
^(b) – $\Delta r/r_M > 0,185$; $k^{(b)}$ – ilość kroków estymacji równa: (ilość współczynników w_i w funkcji ξ_i) – 1
 $(M^{(a)})^*$ – nie jest mikroskładnikiem, gdy $M^2 = M$

Sole nieorganiczne będące przedmiotem zainteresowania niniejszej pracy można podzielić na sole jednododatnich kationów M^+ (siarczany $M_2SO_4 \cdot xH_2O$, halogenki MX, inne sole MA), sole dwudodatnich kationów M^{2+} (siarczany $M_2SO_4 \cdot nH_2O$, azotany $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$, chlorki $MCl_2 \cdot nH_2O$, octany $M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$, mrówczany $M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$) oraz sole podwójne (afony, sole podwójne typu $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$).

1. Kationy jednododatnie, z uwagi na duże rozmiary (od 1,02 Å dla Na^+ do 1,70 Å dla Cs^+) oraz na małe elektroujemności pierwiastków, od których pochodzą (od 0,7 dla Cs do 1,44 dla Tl), w większości tworzą typowe związki jonowe z anionami prostymi (halogenki – MX) oraz anionami złożonymi (siarczany M_2SO_4 oraz MA: azotany(V) MNO_3 , chlorany(V) $MClO_3$, chlorany(VII) $MClO_4$, chromiany(VI) M_2CrO_4 , manganiany(VII) $MMnO_4$). Wielkość tych kationów (zwłaszcza K^+ , Rb^+ , Cs^+ i Tl^+) decyduje ponadto o małej ich zdolności do polaryzacji czynnej oraz o braku zdolności do tworzenia trwałych jonów kompleksowych i hydratów odpowiednich soli. Stąd podczas krystalizacji w tych układach (z wyjątkiem $Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$) brak jest buforującego działania otoczki hydratacyjnej oraz nie można wykorzystać podczas estymacji wpływu różnicy liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej makroskładnika i mikroskładnika (Δn). Ze względu na konfigurację elektronową jonów M^+ (typu: ns^2p^6 dla Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , $6s^2$ dla Tl^+ oraz $4d^{10}$ dla Ag^+) charakteryzującą się brakiem niesparowanych elektronów d oraz zerowymi wartościami energii stabilizacji pola krystalicznego (Δs), nie pojawia się także wpływ tych czynników na współczynniki współkrystalizacji. Kationy M^+ mają nie tylko duże rozmiary, ale zarazem ich rozmiary najbardziej różnią się pomiędzy sobą ze wszystkich rozważanych grup soli. Z tego względu różne funkcje promienia jonowego tych kationów występują w równaniach empirycznych na współczynniki D_{21} we wszystkich analizowanych grupach soli $M(I)$: M_2SO_4 , MX i MA, a ponadto w grupach halogenków litowców (MX) i siarczanów (M_2SO_4) wielkość względnej różnicy promienia jonowego makro- i mikroskładnika ($\Delta r/r_M > 0,20$) stanowi wstępne kryterium ustalania mikroskładników, dla których $D_{21} < 0,06$.

a) W grupie siarczanów $M^I_2SO_4 \cdot xH_2O$ zawierającej 24 układy krystalizacyjne (makroskładnik); – (mikroskładniki)_{ij}, odrębnej analizy zależności współczynników $D_{Ag+M_2SO_4 \cdot xH_2O}$ od różnych czynników wymagały cztery układy związane z Ag_2SO_4 jako trudno rozpuszczalnym mikroskładnikiem. Najistotniejszym czynnikiem okazała się struktura: jedynie podczas krystalizacji Na_2SO_4 , którego kryształy, podobnie jak kryształy

Ag_2SO_4 , są rombowe i należą do tej samej grupy przestrzennej, współczynniki te są wysokie ($D_{\text{Ag}^+/\text{Na}_2\text{SO}_4} = 6,5$); dla pozostałych makroskładników odpowiednie współczynniki współkrystalizacji Ag^+ są mniejsze od 0,06, mimo małej rozpuszczalności Ag_2SO_4 .

Współczynniki $D_{2/1}$ pozostałych mikroskładników, dla których $\Delta r/r_M < 0,20$ można oszacować wykorzystując funkcję ξ_0 (nie uwzględniającą rozpuszczalności współkrystalizujących siarczanów $\text{M}(\text{I})$), w której funkcjami składowymi są, obok funkcji promienia jonowego, funkcje elektroujemności współkrystalizujących jonów.

b) W grupie halogenków MX o bardzo podobnej strukturze (układ regularny, grupa przestrzenna $\text{Fm}\bar{3}\text{m}$), zawierającej 17 układów krystalizacyjnych, podobnie wyodrębniłem charakteryzujące się słabą rozpuszczalnością halogenki talu. Jednak Tl wykazuje znacznie większą elektroujemność od wszystkich rozważanych litowców, a jon Tl^+ ma znacznie mniejszą twardość. Dzięki tym właściwościom można było wyprowadzić wzór empiryczny pozwalający na obliczenie współczynników współkrystalizacji Tl^+ z halogenkami litowców.

Współczynniki $D_{2/1}$ pozostałych mikroskładników, dla których $\Delta r/r_M < 0,20$, można oszacować wykorzystując funkcję złożoną ξ_{1C} , której funkcją składową obok $(\Delta r/r_M)^2$ jest $H(\Delta h)$, ze względu na różnice twardości występujących w tej grupie anionów (Cl^- , Br^- , I^-).

c) W grupie $\text{MA}(\text{M}_2\text{A})$ obejmującej 19 układów krystalizacyjnych pozostałych soli $\text{M}(\text{I})$: azotany(V), chlorany(V), chlorany(VII), chromiany(VI) i manganiany(VII), ze względu na znaczne różnice właściwości poszczególnych rodzajów soli niemożliwe okazało się oszacowanie współczynników współkrystalizacji z błędami $< 31\%$. Obliczenia takie mogłem przeprowadzić po podzieleniu grupy MA na podgrupy ($N = 3+5$) obejmujące układy krystalizacyjne złożone z takich samych soli. W zastosowanych równaniach największe znaczenie obok funkcji promienia jonowego miały funkcje $-\Delta\epsilon$ dla MNO_3 , oraz Δh dla MClO_4 . Z uwagi jednak na małą liczebność powyższych grup soli trudno jest w tym przypadku dokonywać uogólnień.

2. Kationy dwudodatnie, z uwagi na mniejsze rozmiary (od 0,70 Å dla Ni^{2+} do 1,36 Å dla Ba^{2+}) wykazują większą, niż kationy M^+ , zdolność tworzenia związków kompleksowych oraz hydratów. Stąd ogromna większość soli tej grupy tworzy hydraty, bardzo często o różnej liczbie cząsteczek wody krystalizacyjnej. Ponadto kationy M^{2+} różnią się konfiguracją elektronową oraz energią stabilizacji pola krystalicznego w wysokospinowych kompleksach

oktaedrycznych. Dzięki temu podczas estymacji współczynników $D_{2/1}$ można się w tych grupach soli posługiwać dodatkowo funkcjami Δn i Δs .

a) Najliczniejsza grupa siarczanów $\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ składająca się ze stu układów krystalizacyjnych, jest jednocześnie grupą o największym zróżnicowaniu właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych zarówno soli, jak i odpowiednich jonów M^{2+} . Hydraty tych siarczanów mogą być traktowane jako związki kompleksowe złożone z oktaedrów $[\text{MO}_6]$ i tetraedrów $[\text{SO}_4]$ (w heptahydratach obecne są także pojedyncze cząsteczki wody). Jon metalu M^{2+} odgrywa rolę jonu centralnego, a atomy tlenu należące do cząsteczek wody lub grup siarczanowych budują jego otoczenie koordynacyjne. W zależności od konfiguracji elektronowej jonów M^{2+} oktaedry są w różnym stopniu zdeformowane (efekt Jahna-Tellera), co powoduje, że niektóre hydraty siarczanów M^{2+} nie mogą istnieć, gdyż ich struktura byłaby energetycznie niestabilna, w przypadku innych różny jest efekt upakowania tych w różnym stopniu zdeformowanych wielościanów koordynacyjnych, w wyniku czego tworzą się struktury o różnym stopniu symetrii [68].

W skład badanej grupy siarczanów wchodziły rombowe heptahydraty: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, jednoskośne heptahydraty: $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$; jednoskośne siarczany o innej ilości cząsteczek wody krystalizacyjnej: $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oraz trójskośne pentahydraty: $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Dla tych siarczanów jako makroskładników oszacowałem entalpie swobodne przejścia fazowego $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0$, mikroskładników o różnej od nich strukturze, które wykorzystałem w obliczeniach ich współczynników współkrystalizacji – $D_{2/1}$.

W przypadku heptahydratów i heksahydratów otoczenie koordynacyjne jonów M^{2+} składa się tylko z cząsteczek wody i wielościany koordynacyjne $[\text{MO}_6]$ i $[\text{SO}_4]$ połączone są słabymi wiązaniami wodorowymi [32]. Struktura ta jest czuła na zmiany wielkości promieni jonów M^{2+} . Świadczą o tym zarówno wysokie w przypadku heptahydratów średnie współczynniki korelacji liniowej $\ln D_{2/1}$ i $f(r) - \rho_{2y}$ (tablica 19), jak i fakt, że funkcje $-(\Delta r/r_M)^2$ są jedynymi składowymi funkcji złożonych ξ_{1m} , (ξ_{1C}) i są wystarczające (poza stosunkiem rozpuszczalności obu współkrystalizujących soli i wartościami entalpii swobodnej ($\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0$) do obliczenia współczynników $D_{2/1}$ (tablica 45). O ile w przypadku grupy złożonej z $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ o najwyższej, tutaj, rombowej symetrii kryształów wystarcza jeden współczynnik w_{1r} , o tyle w przypadku kryształów

$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ i $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ (o niższej symetrii jednoskośnej) konieczne są odrębne dwa współczynniki w_{1r} dla każdej z soli. Świadczy to o tym, że ze zmniejszeniem symetrii kryształów hydratów, które są makroskładnikami, wzrasta liczba współczynników niezbędnych do oszacowania współczynników $D_{2/1}$ z błędem nie przekraczającym założonego (30%).

Ze zmniejszeniem ilości cząsteczek wody krystalizacyjnej zmienia się otoczenie koordynacyjne oktaedrow [MO₆]. Atomy tlenu należące do tetraedrow [SO₄] wchodzą w otoczenie koordynacyjne jonów M^{2+} . Tworzą się łańcuchy, zamknięte pierścienie, sieci płaszczyznowe i przestrzenne przez wielościanny koordynacyjny o wspólnych wierzchołkach. Towarzyszy temu na ogół obniżenie symetrii struktury rombowej do jednoskośnej lub trójskośnej [68], a struktury stają się mniej wrażliwe na wielkość promieni jonów M^{2+} . Świadczą o tym zarówno mniejsze średnie współczynniki korelacji liniowej $\ln D_{2/1}$ i $f(r) - \rho_{2/1}$ w przypadku niższych hydratów siarczanów jako makroskładników oraz w przypadku kryształów siarczanów o niższej symetrii (tablica 19), jak i fakt, że funkcje promienia jonowego nie są już składowymi funkcji złożonych ξ_{1m} , (ξ_{1c}) służących do obliczenia $D_{2/1}$ (we wszystkich przypadkach pojawiają się w nich funkcje Δh i Δs , które nie występowały w przypadku wyższych hydratów jako makroskładników, co wskazuje, że konfiguracja elektronowa jonów i ich twardość zaczynają tutaj mieć większy wpływ od rozmiarów jonów na wielkość współczynników współkrystalizacji).

b) W grupie azotanów $M(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ zawierającej 33 układy krystalizacyjne ogromną większość stanowią heksahydraty. Mogą być one traktowane (podobnie jak powyższe hydraty siarczanów) jako związki kompleksowe złożone z oktaedrow [MO₆] i trójkątnych grup [NO₃] związanych razem tylko wiązaniami wodorowymi. Jon metalu M^{2+} odgrywa rolę jonu centralnego, a atomy tlenu należące do cząsteczek wody lub grup azotanowych budują jego otoczenie koordynacyjne. W zależności od konfiguracji elektronowej jonów M^{2+} oktaedry są w różnym stopniu zdeformowane. Jony M^{2+} , dla których energia stabilizacji pola krystalicznego jest równa zero (Mg^{2+} , Mn^{2+} , Zn^{2+}), tolerują stosunkowo znaczne deformacje, co wraz z tendencją do najściślejszego upakowania determinuje wyższą symetrię ich struktury krystalicznej: $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ są rombowe, a $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jest jednoskośny z bardzo słabym odchyleniem od symetrii rombowej ($\beta = 92,99^\circ$). Oktaedry koordynacyjne dookoła jonów o niecałkowicie

zapełnionych podpowłokach d (Co^{2+} , Ni^{2+}) są zdolne do znacznie mniejszej deformacji, czego wynikiem jest niższa symetria struktury kryształów tych soli: $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ jest jednoskośny ($\beta = 119,15^\circ$), a $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ trójskośny [193].

W przypadku heksahydratów azotanów bardziej symetryczne struktury $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ są (podobnie jak w przypadku rombowych heptahydratów siarczanów) czułe na zmiany wielkości promieni jonów M^{2+} . Świadczy o tym fakt, że funkcje $-(\Delta r/r_M)^2$ są jedynymi składowymi funkcji złożonych ξ_{1m} , (ξ_{1c}) i są wystarczające (poza stosunkiem rozpuszczalności obu współkrystalizujących soli) do obliczenia współczynników $D_{2/1}$ (tablica 45). W przypadku gdy makroskładnikami są heksahydraty azotanów o niższej symetrii struktury ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), konieczne jest (w celu ograniczenia błędów estymacji) wprowadzenie kryterium ($\Delta r/r_M > 0,20$), pozwalającego wstępnie oddzielić mikroskładniki, dla których $D_{2/1} < 0,05$, a następnie oszacować $D_{2/1}$ pozostałych mikroskładników z średnimi względnymi błędami $< 29\%$ przy użyciu funkcji złożonych, w których nie występują jako składowe funkcje promienia jonowego, a głównie twardości odpowiednich jonów. Funkcje te nie występowały w przypadku hydratów o wyższej symetrii jako makroskładników, co wskazuje, że twardość kationów, a także względna różnica „promieni krystalochemicznych” makro- i mikroskładnika zaczynają tutaj mieć większy wpływ od rozmiarów jonów na wielkość współczynników współkrystalizacji.

c) Struktury badanych chlorków $M\text{Cl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($N = 42$), w odróżnieniu od struktur siarczanów – $\text{MSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, czy azotanów – $M(\text{NO}_3)_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, złożone są wyłącznie z oktaedrow o różnym stopniu zdeformowania. W otoczeniu koordynacyjnym jonu M^{2+} znajdują się obojętne cząsteczki wody i ujemnie naładowane jony chlorkowe. Obecność dwóch rodzajów ligandów o różnych rozmiarach, ładunku i twardości powoduje silniejszą deformację otoczenia oktaedrycznego jonów M^{2+} niż w przypadku siarczanów czy azotanów, kiedy występował jeden rodzaj liganda (tlenkowy) [194]. Deformacja ta jest zależna od konfiguracji elektronowej kationów M^{2+} , ale również od ich twardości. Stąd wpływ tych czynników jest znaczący, a wielkość promieni jonowych (w odróżnieniu od siarczanów i azotanów) odgrywa bardzo małą rolę. Może ona służyć jedynie jako wstępne kryterium ($\Delta r/r_M > 0,20$), pozwalające oddzielić mikroskładniki, dla których $D_{2/1} < 0,05$. Współczynniki $D_{2/1}$ pozostałych mikroskładników można oszacować z średnimi względnymi

błędami < 35% przy użyciu funkcji złożonych, w których nie występują jako składowe funkcje promienia jonowego, a przede wszystkim funkcje twardości odpowiednich jonów i „promieni krystalochemicznych” makro- i mikroskładnika (tablica 45).

d) Grupa rozważanych octanów $M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ składająca się z 18 układów krystalizacyjnych zawiera zarówno monodentnie związane octany (tetrahydraty octanów Mg(II), Co(II), Ni(II)), jak i bidentnie związane octany (dihydrat octanu Zn(II)). W strukturach monodentnie związanych grup octanowych oktaedr tlenowy dokoła jonów metalu składa się z czterech atomów tlenu pochodzących od wody oraz dwóch atomów pochodzących od dwóch grup octanowych. Równe w przybliżeniu długości wiązań M – O oraz kąty O – M – O zbliżone do 90° decydują o względnie regularnym oktaedrycznym otoczeniu dokoła jonu metalu. W przypadku dihydratu octanu cynku tlenowe otoczenie oktaedryczne jonów Zn^{2+} składa się z dwóch atomów tlenu pochodzących od dwóch cząsteczek wody i czterech atomów tlenu z dwóch bidentnie związanych jonów octanowych. Długości wiązań Zn – O są równe, ale kąt wiązania O – Zn – O znacznie odbiega od 90° , co powoduje znaczne zniekształcenie oktaedru. Bidentnie związane ligandy octanowe spotykane są w strukturach octanów jonów metali o energii stabilizacji pola krystalicznego równej zeru (Cd^{2+} , Mn^{2+}) [32].

Z powodu powyższej różnicy struktur oszacowanie współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ mikroskładników we wszystkich rozważanych octanowych układach krystalizacyjnych prowadzi do znacznych błędów. Dopiero podzielenie tej grupy na układy złożone z jednego makroskładnika i kilku mikroskładników pozwoliło mi na obniżenie względnych błędów oszacowania współczynników $D_{2/1}$ poniżej 30%, z wyjątkiem dihydratu octanu cynku(II) różniącego się sposobem wiązania jonów octanowych z jonem centralnym (tablica 41). W zastosowanych do estymacji funkcjach złożonych największą rolę odgrywają funkcje promienia krystalochemicznego (tablica 45).

e) Mrówczany $M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ ($N = 37$) stanowią grupę soli krystalizujących z roztworów wodnych jako dihydraty, a ich sieci krystaliczne zbudowane są z dwóch rodzajów występujących na przemian oktaedrów tlenowych połączonych mostkującymi grupami mrówczanowymi. Struktury te są dodatkowo stabilizowane siecią wiązań wodorowych [32]. Dihydraty te są jednoskośne, o grupie przestrzennej $P2_1/c$ i posiadają niemal identyczne parametry sieci (tablica XIV, aneksu 7). Dzięki tym stosunkowo podobnym właściwościom dihydratów mrówczanów możliwe okazało się oszacowanie

współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ mikroskładników dla całej grupy ($N = 37$ układów krystalizacyjnych) z względnym średnim błędem nie przekraczającym 31%. Nie było tutaj konieczności podziału tej grupy na podgrupy składające się z jednego mrówczanu M(II) jako makroskładnika. Do oszacowania zastosowano funkcje: „promienia krystalochemicznego” (σ), twardości (h), elektrojemności (ϵ) i energii stabilizacji pola krystalicznego (s). Natomiast nie wykorzystałem w oszacowaniu żadnej funkcji promienia jonowego (r), podobnie jak w kilku innych grupach soli o podobnej strukturze.

3. Rozważane sole podwójne (ałuny oraz sole typu $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$) charakteryzują się dużym podobieństwem struktur, co zwykle ułatwia oszacowanie współczynników $D_{2/1}$. Jednak o ile w przypadku soli $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ różnice ich rozpuszczalności nie są duże (nie przekraczają jednego rzędu wielkości), a tworzące się roztwory stałe nieznacznie odbiegają od doskonałości, o tyle w przypadku ałunów (rubidowych, a zwłaszcza cezowych) różnice rozpuszczalności są znaczne (nawet dwa rzędy wielkości), a tworzące się wtedy roztwory stałe bardzo wyraźnie odbiegają od doskonałości. Dlatego w grupach tych soli stosowałem różne sposoby oszacowania wartości współczynników współkrystalizacji.

a) Sole typu $M^I_2M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ stanowią po grupie prostych siarczanów M^{2+} najliczniejszą analizowaną grupę soli. W ich przypadku badana była współkrystalizacja zarówno jonów M^+ ($N = 7$), jak i M^{2+} ($N = 43$). Struktury tych soli należą do układu jednoskośnego, a parametry ich komórek elementarnych są bardzo zbliżone do siebie (wyraźnie różnią się jedynie parametry $Na_2Ni(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$). Stąd sole te tworzą roztwory stałe, nieznacznie odbiegające od roztworów doskonałych ($f_1 = f_2 = 1$), o czym świadczy możliwość obliczenia współczynników współkrystalizacji za pomocą prostych wzorów: $D_{2/1} = (C_{01}/C_{02})^{2,5}$ (współkrystalizacja jonów M^{2+}) [129,132] lub $D_{2/1} = (C_{01}/C_{02})^{1,25}$ (współkrystalizacja jonów M^+) [127] z średnimi względnymi błędami < 27%. W przypadku współkrystalizacji jonów Na^+ z $(NH_4)_2Ni(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ z powodu różnic struktury musiałem jednak, w celu obniżenia błędów estymacji $D_{2/1}$, uwzględnić parametr $(\Delta\sigma/\sigma_M)^2$.

b) W przypadku ałunów $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ analizowałem także współkrystalizację zarówno jonów M^+ ($N = 15$), jak i M^{3+} ($N = 9$). Struktury tych soli należą do układu regularnego, a parametry ich komórek elementarnych są bardzo zbliżone do siebie (wyraźnie różnią się one jedynie w przypadku $KFe(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, który nie jest ałunem). Jednak roztwory stałe ałunów, zwłaszcza cezowych z amonowymi czy potasowymi znacznie

4.6. Podsumowanie pracy i wnioski

W realizacji celu niniejszej pracy – ustalenia możliwości apriorycznego przewidywania wartości współczynników $D_{2/1}$ – zastosowałem dwa sposoby. W pierwszym bazowałem na analizie ogólnych wzorów termodynamicznych (15 i 15a). W drugim oparłem się na założeniu, że wartości współczynników $D_{2/1}$ stanowią pewną miarę wzajemnego rozpuszczania się substancji w fazie stałej, według reguły: „Similia similibus solvuntur” (podobne są rozpuszczane w podobnych), czyli że najkorzystniejsze warunki wbudowywania się mikroskładnika do sieci krystalicznej makroskładnika wystąpią w przypadku podobieństwa struktury współkrystalizujących soli oraz podobieństwa wielościanów koordynacyjnych budujących ich atomów i jonów. Zakładając, że zależność ta może w znacznym stopniu od właściwości chemicznych, fizykochemicznych oraz krystalochemicznych współkrystalizujących substancji, określiłem wpływ tych czynników na wartości współczynników $D_{2/1}$.

Dążyłem do tego, aby w obu przypadkach analiza możliwości przewidywania wartości współczynników $D_{2/1}$ opierała się na jak najszerszej bazie danych, charakteryzującej się dużą różnorodnością grup związków nieorganicznych. Z punktu widzenia oceny przydatności krystalizacji do otrzymywania substancji wysokiej czystości, największe znaczenie miała dla mnie analiza takich wartości $D_{2/1}$, które dotyczyły ściśle zdefiniowanych układów krystalizacyjnych makroskładnik – mikroskładnik. Dane takie wyznaczyłem w ponad dwustu układach krystalizacyjnych. Związane są z tym moje prace, obejmujące wiele grup soli. Ich zestawienie przedstawiłem w aneksie 9. Ponadto wykorzystałem w analizie wartości $D_{2/1}$ z najliczniejszego, z istniejących w literaturze, zbioru tego rodzaju danych [7].

W wyniku dokonanych przeze mnie prób oceny możliwości apriorycznego przewidywania wartości współczynników $D_{2/1}$ bazujących na ogólnym wzorze termodynamicznym stwierdziłem, że stosunkowo dobrą zgodność współczynników obliczonych (D_{exp}) z eksperymentalnymi (D_{cal}) można uzyskać jedynie w bardzo nielicznych przypadkach tych soli izomorficznych, które tworzą doskonałe roztwory stałe i ciekłe. W pozostałych przypadkach rozbieżności między tymi wartościami są ogromne i nie udaje się ich wyraźnie zmniejszyć przez uwzględnienie współczynników aktywności współkrystalizujących soli w ich nasyconych roztworach binarnych (γ_{C01} , γ_{C02} , γ_{m01} , γ_{m02}) oraz w roztworze trójskładnikowym będącym w równowadze z kryształem mieszanym (γ_{C1} , γ_{C2} , γ_{m1} ,

γ_{m2}). Wykazałem, że główną przyczyną tych rozbieżności tkwi w różnicach struktur współkrystalizujących soli (wyrażonych formalnie przez wartości entalpii swobodnej przejścia fazowego ($\Delta\mu_{II \rightarrow I}$)) oraz w niedoskonałości ich roztworów stałych. (wyrażonych formalnie przez wartości współczynników aktywności w fazie stałej f_1 i f_2). Przedstawia to wyrażenie:

$$\frac{\Delta[\%]}{100} = \frac{|D_{exp} - D_{cal}|}{D_{exp}} = \left| 1 - \frac{f_2}{f_1} \cdot e^{\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}}{bRT}} \right|$$

Występujące w nim wartości f_1 i f_2 są na ogół nieznanne, a wartości $\Delta\mu_{II \rightarrow I}$ dostępne tylko dla niewielkiej grupy soli i nierzadko odmienne u różnych autorów. Dlatego uznałem, że na tym wyczerpują się możliwości pierwszego sposobu podejścia do przewidywania wartości współczynników $D_{2/1}$, opartego na analizie wzorów termodynamicznych.

Drugi zastosowany przeze mnie w niniejszej pracy sposób oceny możliwości przewidywania wartości współczynników $D_{2/1}$ oparty był na analizie zależności tych wartości od właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących substancji. Badałem zależność wartości $D_{2/1}$ od właściwości związanych:

– z **współkrystalizującymi substancjami**:

zgodność liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej (n); rodzaj anionu; rodzaj soli; podobieństwo struktury kryształów: entalpia swobodna przejścia fazowego ($\Delta\mu_{II \rightarrow I}$), „promienie krystalochemiczne” (δ , σ); rozpuszczalność w wodzie (C_{01}/C_{02} , m_{01}/m_{02}); wzajemna rozpuszczalność w fazie stałej (C_{MAX});

– z **rodzajem zastępujących się pierwiastków** (elektroujemność – ϵ);

– z **rodzajem zastępujących się jonów**:

ładunek (z^+); promień (r); twardość (h); konfiguracja elektronowa (EC); energia stabilizacji pola krystalicznego (CFSE) w wysokospinowych kompleksach oktaedrycznych (s).

Szczegółowo i systematycznie przeanalizowałem wpływ wymienionych czynników. W przypadku właściwości, które można było ująć ilościowo, wykorzystałem do tego celu odpowiednie współczynniki korelacji liniowej (ρ_{xy}), a dla pozostałych porównywałem średnie współczynniki $D_{2/1}$ w przypadku istnienia i nieistnienia danej właściwości.

Badaniami objąłem ponad 300 układów krystalizacyjnych (N) (w tym 208 własnych danych) z kilkunastu grup soli: siarczany $MSO_4 \cdot nH_2O$ (N = 100), azotany $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ (N = 34), chlorki $MCl_2 \cdot nH_2O$ (N = 42), octany $M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ (N = 18), mrówczany

$M(\text{HCOO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($N = 37$), ałuny $M^I M^{III}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$: – współkrystalizacja M^+ ($N = 15$), – współkrystalizacja M^{3+} ($N = 9$), sole podwójne $M^I_2 M^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$: – współkrystalizacja M^+ ($N = 7$), współkrystalizacja M^{2+} ($N = 43$), halogenki MX ($N = 17$), siarczany $\text{M}_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ($N = 24$) oraz azotany(V) MNO_3 , ($N = 5$), chlorany(V) MClO_3 ($N = 3$), chlorany(VII) MClO_4 , ($N = 5$), chromiany(VI) M_2CrO_4 ($N = 4$).

W celu określenia ilościowego wpływu różnych czynników na współczynniki współkrystalizacji wprowadziłem funkcje: $\pi_{1C} = \ln D_{2/1} - \ln(C_{01}/C_{02})^{v_b} = \xi_{1C}(Z_i)$, $\pi_{1m} = \ln D_{2/1} - \ln(m_{01}/m_{02})^{v_b} = \xi_{1m}(Z_i)$ i $\pi_0 = \ln D_{2/1} = \xi_0(Z_i)$,

gdzie $Z_j = \{\Xi(n), f(r), \Omega(\delta), \Sigma(\sigma), \Phi(\epsilon), H(h), \Psi(s)\}$, a $\Xi, f, \Omega, \Sigma, \Phi, H, \Psi$ – są funkcjami liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej (n), promienia jonowego (r), w różny sposób zdefiniowanych promieni krystalochemicznych (δ, σ), elektrojemności (ϵ), twardości (h), energii stabilizacji pola krystalicznego (s).

Na podstawie przeprowadzonych przeze mnie badań nad wpływem właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych stwierdziłem, że:

- z uwagi na bardzo zróżnicowaną budowę krystaliczną soli (różny charakter wiązań, różna budowa i skład wielościanów koordynacyjnych) dominujący wpływ na wartości współczynników $D_{2/1}$ w różnych grupach soli mają różne analizowane czynniki;
- w poszczególnych grupach soli istotne są, na ogół, wpływy kilku różnych czynników;
- istotne wpływy niektórych czynników na wartości współczynników $D_{2/1}$ pojawiają się dopiero po wstępnym uwzględnieniu wpływu stosunku rozpuszczalności współkrystalizujących soli (funkcje π_{1C} i π_{1m}).

Ponadto uzyskane wyniki badań pozwalają na przedstawienie następujących ważniejszych szczegółowych ustaleń:

- w większości grup soli, w których zauważalny jest wpływ promieni jonowych na współczynniki $D_{2/1}$, większy bezpośredni wpływ ma podobieństwo promieni jonowych mikroskładnika i makroskładnika niż promień jonowy samego mikroskładnika;
- największy bezpośredni wpływ rozpuszczalności na wartości $\ln D_{2/1}$ występuje na ogół w grupach soli, które mają bardzo podobną strukturę (ałuny, sole podwójne $M^I_2 M^{II}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mrówczany M(II)), a największy wpływ promienia jonowego – w grupach soli o najbardziej zróżnicowanej strukturze (siarczany M(II) , azotany M(II) i chlorki M(II));

- w najbardziej zróżnicowanej pod tym względem grupie siarczanów M(II) najistotniejszy wpływ promienia jonowego występuje w przypadku:
 - **makroskładników rombówch** (o najwyższej symetrii) i maleje ze zmniejszaniem się symetrii układu krystalograficznego kryształów makroskładnika;
 - **makroskładników – heptahydratów** i maleje ze zmniejszaniem się liczby cząsteczek ich wody krystalizacyjnej;
- stwierdziłem, że w większości grup soli istotniejszy wpływ na π_{1C} i π_{1m} mają – wbrew sugestii Urusova – funkcje promieni jonowych ($f(r)$) niż funkcje promieni krystalochemicznych ($\Omega(\delta), \Sigma(\sigma)$);
- stwierdziłem, że podczas krystalizacji izomorficznych krystalohydratów powłoka hydratacyjna otaczająca współkrystalizujące jony ma na tyle silny wpływ buforujący, że umożliwia także znaczącą współkrystalizację mikroskładników bardziej elektrododatnich z bardziej elektroujemnymi makroskładnikami, czyli, że – wbrew przypuszczeniom Kirkovej i współpr. – nie występuje jednostronny izomorfizm;
- wpływ twardości współkrystalizujących kationów na funkcje $\pi_0, \pi_{1m}, \pi_{1C}$ jest niewielki w grupach soli, w których otoczenie koordynacyjne kationów składa się wyłącznie z twardych ligandów ($\text{H}_2\text{O}, \text{NO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}, \text{CH}_3\text{COO}^-$). Wpływ ten wzrasta, gdy obok ligandów twardych, pojawiają się ligandy miękkie: Cl^- (w układach chlorkowych – $\text{MCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), czy $\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$ (w układach halogenkowych – MX);
- konfiguracja elektronowa jonów M^{2+} ma niewielki bezpośredni wpływ na współczynniki $D_{2/1}$ w przypadku soli, w których występują wieloatomowe aniony (MO_n^{m-}) o niskiej walencyjności dostępnej ($\aleph = m/n^1$) – w azotanowych i siarczanowych układach krystalizacyjnych. Wpływ konfiguracji elektronowej wzrasta ze wzrostem walencyjności dostępnej anionu rozważanych soli (grupy mrówczanów, octanów i chlorków). Średnie wartości współczynników współkrystalizacji jonów o niecałkowicie zapełnionej podpowłoce d są wtedy znacznie większe od średnich wartości współczynników współkrystalizacji jonów o całkowicie zapełnionej podpowłoce d ;
- wpływ energii stabilizacji pola krystalicznego jest na ogół niewielki. Jedynie w mrówczanowych układach krystalizacyjnych współczynniki korelacji liniowej funkcji π_{1m} i Δs są istotne i wysokie, co potwierdza przewidywania Balarewa;

¹ Dla innych oksoligandów podawane są [32] następujące wartości \aleph : 0,40 (H_2O), 0,50 (HCOO^-), 0,55 (CH_3COO^-), a dla Cl^- – 1,0.

- w grupach hydratów soli tego samego typu występuje istotny wpływ wartości bezwzględnej różnicy liczb cząsteczek wody krystalizacyjnej makroskładnika i mikroskładnika – $|\Delta n|$ na średnie współczynniki współkrystalizacji – $(D_{2/1})_{sr}$ (ze zmniejszeniem $|\Delta n|$ wzrasta $(D_{2/1})_{sr}$);
- w grupach siarczanów M(II) i chlorków M(II), w przeciwieństwie do grupy azotanów M(II), podobieństwo układu krystalograficznego, do którego należą kryształy makroskładnika i mikroskładnika, wpływa na zwiększenie średnich współczynników współkrystalizacji. Wpływ ten, największy w grupie chlorków, w grupie siarczanów zależy od układu krystalograficznego makroskładnika: największy jest w grupie siarczanów rombów oraz trójskośnych, najmniejszy w grupie siarczanów jednoskośnych, o pośredniej symetrii.

Na podstawie znalezionych korelacji funkcji π_0 (π_{1C} , π_{1m}) i $\Xi(\Delta n)$, $f(r)$, $\Omega(\delta)$, $\Sigma(\sigma)$, $\Phi(\varepsilon)$, $H(h)$, $\Psi(s)$ podjąłem próby oszacowania współczynników $D_{2/1}$ za pomocą równań:

$$D_{2/1} = e^{\xi_0}, \quad D_{2/1} = \left(\frac{C_{01}}{C_{02}}\right)^{\xi_{1C}} \cdot e^{\xi_{1C}} \cdot e^{\frac{\mu_{11}^{\xi_{1C}}}{RT}} \quad \text{i} \quad D_{2/1} = \left(\frac{m_{01}}{m_{02}}\right)^{\xi_{1m}} \cdot e^{\xi_{1m}} \cdot e^{\frac{\mu_{11}^{\xi_{1m}}}{RT}},$$

gdzie: ξ_0 , ξ_{1C} , ξ_{1m} są funkcjami złożonymi typu:

$\xi_i = w_0 + w_r \cdot f_r(r) + w_{2r} \cdot f_{2r}(r) + w_\sigma \cdot \Sigma(\sigma, \delta) + w_n \cdot \Xi(\Delta n) + w_\varepsilon \cdot \Phi(\Delta \varepsilon) + w_h \cdot H(\Delta h) + w_s \cdot \Psi(\Delta s)$, które różnią się między sobą funkcjami składowymi $\{f_{1r}(r), f_{2r}(r), \Sigma(\sigma, \delta), \Xi(\Delta n), \Phi(\varepsilon), H(\Delta h), \Psi(\Delta s)\}$ oraz współczynnikami ($w_0, w_r, w_{2r}, w_\sigma, w_n, w_\varepsilon, w_h, w_s$). Te funkcje składowe i współczynniki zostały tak dobrane, aby minimalizować względne średnie błędy estymacji współczynników w grupach kilku soli lub dla jednej soli i kilku mikroskładników. Względny średni błąd estymacji zdefiniowałem w następujący sposób:

$$\Delta_i [\%] = \frac{|D_{exp} - D_{cal}|}{D_{exp}} \cdot 100\%; \quad \Delta_{av} = \frac{\sum_1^N \Delta_i}{N}$$

Przeprowadzone próby wykazały, że w ogromnej większości rozważanych układów krystalizacyjnych możliwe jest oszacowanie współczynników współkrystalizacji, $D_{2/1}$ ze średnim względnym błędem nie przekraczającym 31% (lub 35% w przypadkach bardzo niskich średnich wartości współczynników współkrystalizacji: $D_{2/1} < 0,05$) za pomocą prostych równań empirycznych, wyprowadzonych na podstawie wyznaczonych zależności

współczynników $D_{2/1}$ od ogólnie znanych chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych właściwości zarówno współkrystalizujących soli, jak i jonów.

Ponadto próby estymacji oraz analiza stosowanych w obliczeniach równań empirycznych prowadzą do następujących ogólnych wniosków:

- Nie jest możliwe zaproponowanie jednego ogólnego wzoru, który pozwalałby na obliczenie współczynników $D_{2/1}$ we wszystkich rozważanych układach krystalizacyjnych z średnimi błędami względnymi mniejszymi od 31% (35%). W celu uzyskania niewielkich błędów oszacowania konieczne jest odrębne rozpatrywanie poszczególnych grup soli lub podgrup wg wykazywanych podobnych właściwości przez kilka makroskładników (np. układ krystalograficzny), a najczęściej układów krystalizacyjnych związanych z tylko jednym makroskładnikiem.
- Przy oszacowaniu współczynników współkrystalizacji w większej liczbie układów krystalizacyjnych danej grupy soli należy rozpatrywać odrębnie układy krystalizacyjne, w których występują trudno rozpuszczalne mikroskładniki. Prowadzi to do łatwiejszego ustalenia ogólnych prawidłowości dotyczących wartości współczynników $D_{2/1}$ dla tych mikroskładników oraz na ogół do znacznego obniżenia średniego względnego błędu oszacowania $D_{2/1}$ dla pozostałych mikroskładników.
- O ile zastosowanie funkcji ξ_{1m} , ξ_{1C} daje na ogół zbliżone efekty estymacji współczynników $D_{2/1}$ (zbliżone średnie końcowe błędy oszacowania, podobna liczba kroków estymacji), o tyle zastosowanie funkcji ξ_0 daje przeważnie inne wyniki. Szczególnie korzystne jest zastosowanie tej funkcji w przypadku trudno rozpuszczalnych mikroskładników, gdyż nie uwzględnia ona stosunku rozpuszczalności współkrystalizujących soli (m_{01}/m_{02}), przez co unika się dużych początkowych błędów estymacji.
- Chociaż z uwagi na dużą różnorodność właściwości poszczególnych grup soli nie jest możliwe podanie ogólnego równania pozwalającego na obliczanie współczynników $D_{2/1}$ i konieczne jest na ogół wyprowadzanie równań dla układów z jednym konkretnym makroskładnikiem i kilkoma mikroskładnikami, przeprowadzone badania pozwalają na sformułowanie następujących prawidłowości doboru funkcji składowych w stosowanych do estymacji w różnych grupach soli funkcjach złożonych:
 - a) w grupie siarczanów M(II) oraz azotanów M(II) używane są do estymacji funkcje $(\Delta r/r_M)^2$ promienia jonowego w przypadku makroskładników o najwyższej symetrii

- (na ogół rombowych) i o dużej liczbie cząsteczek wody krystalizacyjnej (hepta- i heksahydraty);
- b) z obniżeniem symetrii kryształów makroskładnika w obu grupach soli (oraz dodatkowo ze zmniejszeniem jego liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej w przypadku siarczanów M(II)), funkcje promienia jonowego nie występują, a pojawiają się funkcje elektroujemności, twardości lub energii stabilizacji pola krystalicznego oraz w przypadku $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, funkcja promienia krystalochemicznego. Dla azotanów M(II) o najmniejszej symetrii kryształów wielkość promienia jonowego ($\Delta r/r_M > 0,20$) stanowi jedynie wstępne kryterium do ustalenia mikroskładników, których współczynniki $D_{2/1}$ są małe ($< 0,05$);
- c) także w grupie chlorków M(II) wielkość promienia jonowego ($\Delta r/r_M > 0,20$) stanowi jedynie wstępne kryterium do ustalenia mikroskładników, których współczynniki $D_{2/1}$ są małe ($< 0,05$), a do estymacji współczynników współkrystalizacji wykorzystywane są zawsze funkcje twardości kationów oraz na ogół różne funkcje promienia krystalochemicznego;
- d) estymacja współczynników $D_{2/1}$ w grupie soli podwójnych typu $\text{M}^{\text{I}}_2\text{M}^{\text{II}}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ o bardzo podobnej strukturze możliwa jest za pomocą najprostszych wzorów uwzględniających jedynie stosunek rozpuszczalności współkrystalizujących soli: $D_{2/1} = (C_{01}/C_{02})^{2,5}$ (dla jonów M^{2+}) i $D_{2/1} = (C_{01}/C_{02})^{1,25}$ (dla jonów M^+);
- e) w przypadku ałunów, mimo podobnej struktury, estymacja współczynników współkrystalizacji jonów M^{3+} wymaga zastosowania dodatkowo funkcji „promieni krystalochemicznych” oraz elektroujemności i twardości kationów. Współczynniki współkrystalizacji jonów M^+ można oszacować tylko dla tych z nich, które spełniają kryterium, $\Delta r/r_M < 0,185$, i jedynie dla ałunów amonowych jako makroskładników;
- f) w grupie mrówczanów M(II) o bardzo podobnej strukturze możliwa jest estymacja współczynników współkrystalizacji jonów M^{2+} bez konieczności ich podziału na podgrupy związane z jednym makroskładnikiem i kilkoma mikroskładnikami. Wykorzystuje się do tego celu funkcje promienia krystalochemicznego (σ), elektroujemności ($\Delta\epsilon$), twardości kationów (Δh) i energii stabilizacji pola krystalicznego (Δs);

- g) w grupie octanów M(II) oszacowanie współczynników $D_{2/1}$ możliwe jest po jej podzieleniu na podgrupy związane z jednym makroskładnikiem, którym jest zawsze monodentny tetrahydrat, a funkcjami składowymi funkcji złożonych, używanych do oszacowań są na ogół funkcje promienia krystalochemicznego;
- h) podczas obliczania współczynników współkrystalizacji jonów M^+ , w grupach soli metali jednododatnich, w funkcjach złożonych wykorzystuje się funkcje promienia jonowego, a dla siarczanów M_2SO_4 i halogenków litowców kryterium $\Delta r/r_M > 0,20$ pozwala wstępnie ustalić mikroskładniki, dla których $D_{2/1} < 0,06$.

LITERATURA

1. Stepin B.D., Gorštejn G.I., Blum G.Z., Kurdiumow G.M., Oglobina I.P. Metody polučenia osobo čistych nieorganičeskich veščestv. *Chimia*, Leningrad 1969.
2. Mielichov I.V., Merkulowa M.S., Sokristalizacija. *Chimia*, Moskva 1975.
3. Kirkova E., Veščestva s visoka čistota. Metody na polučavanie. Univ. Izd. sv. Kliment Ochridski, Sofia 1994.
4. Rossmanith K., *Monatsh. Chem.* **126**, 293 (1995).
5. Kirkova E., Djarova M., Donkova B., *Prog. Crystal Growth and Charact.* **32**, 111 (1996).
6. Rossmanith K., *Monatsh. Chem.* **125**, 1027 (1994).
7. Kirkova E., Djarova M., Ivanova G., *God. Sof. Univ. Sv. Kliment Ochridski. Chim. Fak.* **90**, 125 (1998).
8. Rossmanith K., *Monatsh. Chem.* **125**, 691 (1994).
9. Chamskij E.V., *Industrial crystallization 6th (Usti n/Laba)* Ed. Mullin J.W., Plenum Press, New York 1976, s. 215.
10. Davey R.J., Mullin J.W., *Industrial crystallization 6th (Usti n/Laba)* Ed. Mullin J.W., Plenum Press, New York 1976, s. 245.
11. Mullin J.W., *Crystallization*. Butterworth, London. 1972.
12. Broul M., *Industrial crystallization 6th (Usti n/Laba)* Ed. Mullin J.W., Plenum Press, New York 1976, s. 253.
13. Kubota N., Uchiyama I., Shimizu K., Mullin J.W., *Industrial crystallization*, (1987) Ed. Nyvlt J., Žaček S., Acad. Praha 1989, s. 249.
14. Niesmiejanov A.N., *Radiochemia*. PWN, Warszawa 1975.
15. Przytycka R., *Wiadomości Chemiczne* **22**, 121 (1968).
16. Minczewski J., Chwastowska J., Dybczyński R., *Separation and Preconcentration. Methods in Inorganic Trace Analysis*. Ellis Horwood Limited, Chichester 1982.
17. Marcus Y., Kertes A.S., *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*. Wiley-Interscience, London, New York, Sydney, Toronto 1969.
18. Jeżowska-Trzebiatowska B., Kopacz S., Mikulski T., *Pierwiastki rzadkie. Występowanie i technologia*. PWN, Warszawa 1990.
19. Stary I., *The solvent extraction of metal chelates*. Pergamon Press, Oxford-London 1964.
20. Tremillon B., *Jonity w procesach rozdzielczych*. PWN, Warszawa 1970.
21. Stepin B.D., Serebrennikova G.M., Allachverdov G.R., Gorštejn G.I., Starikova Z.A., Ischakova L.D., *Massovaja Kristalizacija* **1**, 190 (1975).
22. Balarev Chr., *Massovaja Kristalizacija*, **3**, 151 (1977).
23. Šilov N.I., Kolcova E.M., Korčagin E.Yu., 14-th Int. Symp. Ind. Cryst. 1999 pp.833-41 Ed. Institution of Chemical Engineers; Rugby UK.
24. Smolik M., *Canadian J. Chem.* **78**, 993 (2000).
25. Balarev Chr., Karaivanova V., *Krist. Tech.* **10**, 1101 (1975).
26. Purkayastha B.C., Das N.R., *J. Radioanal. Chem.* **25**, 35 (1975).
27. Jangg G., Gregori H., *Z. anorg. allgem. Chem.* **351**, 81 (1967).
28. Smolik M., *Austr. J. Chem.* **22**, 429 (1999).
29. Smolik M., Zołotajkin M., *Pol. J. Chem.* **67**, 383 (1993).
30. Balarev Chr., Karaivanova V., *Compt. Rend. Bulg. Acad. Sci.* **28**, 1497 (1975).
31. Smolik M., Zołotajkin M., Kluczka J., *Pol. J. Chem.* **69**, 1322 (1995).
32. Balarev Ch., *Z. Kristallogr.* **181**, 35 (1987).
33. Urusov V.S., *Geochimia* **5**, 627 (1980).
34. Balarev Chr., Karaivanova V., Aslanian S., *Krist. Tech.* **8**, 115 (1973).
35. Matusievič L.M., *Ž. Neorg. Chim.* **6**, 1020 (1961).
36. Blamforth, A.W., *Industrial Crystallization*. Leonard Hill, London 1965.
37. Goldschmidt V.M. *Chem. Ber.* **60**, 1263 (1927).
38. Chlopin W.G., *Z. anorg. Chem.* **143**, 97 (1925).
39. Henderson L.M., Kraček F.C., *J. Am. Chem. Soc.* **49**, 738 (1927).
40. Doerner A.N., Hoskins W.M., *J. Am. Chem. Soc.* **47**, 662 (1925).
41. Chlopin V.G., *Izbran. Trudy, Izd. AN SSSR*, Moskva, 1957, VI, s. 173.
42. Starik I. E., *Osnovy radiochimii*. Nauka, Leningrad 1969 s. 321.
43. Gorštejn G.I., Želnin B.I., *Massovaja kristalizacija* **1**, 88 (1975).
44. Kirgincev A.N., *Ž. Neorg. Chim.* **4**, 213 (1959).
45. Gorštejn G.I., Tjutjueva N.N., *Radiochimia* **18**, 313 (1976).
46. Gorštejn G.I., *Radiochimia* **13**(4), 487 (1971).
47. Želnin B.I., Gorštejn G.I., *Ž. Nieorg. Chim.* **16**, 3146 (1971).
48. Purkayastha B.C., Nityaranjan Das, *J. Radioanal. Chem.* **12**, 461 (1972).
49. Kyrš M., Křivánek M., *Chem. Listy* **54**, 667 (1960).
50. Taranenko N. P., Serebrennikova G. M., Stepin B. D., Oboznenko Ju. V., *Ž. Nieorg. Chim.* **28**, 246 (1983).
51. Mc Intire W.L., *Geochim. Cosmochim. Acta* **27**, 1209 (1963).
52. Ruff O., Ebert F., Luft F., *Z. anorg. allgem. Chem.* **170**, 49 (1928).
53. Balarev Chr., *Ž. Nieorg. Chim.* **32**, 3068 (1987).
54. Zdanovskij A.B., *Tr. Vses. Inst. Gallurgii* **21**, 26 (1949).
55. Hill A.E., Durham G.S., Ricci J.E., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 2723 (1940).
56. Mioduski T., *J. Radioanal. Chem. Letters* **128**, 351 (1988).
57. Kirkova E., *God. Sof. Univ. Sv. Kliment Ochridski. Chim. Fak.* **66**, 1 (1971/2) (Pub. 1975).
58. Urusov V.S., *Teoria izomorfnoj smiešimosti*. Nauka, Moskva 1977.
59. Urusov V.S., Kravčuk I.F., *Geochimia* **8**, 1204 (1976).
60. Samuseva R.G., Pliuščev V.B., *Ž. Nieorg. Chim.* **12**, 120 (1967).
61. Ahrens L.H., *Geochim. Cosmochim. Acta* **3**, 1 (1952).
62. Fyfe W.S., *Am. Min.* **36**, 538 (1951).
63. Ramberg H., *J. Geol.* **60**, 331 (1952).
64. Ringwood A.E., *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 139 (1955).
65. Kirkova E., *God. Sof. Univ. Sv. Kliment Ochridski. Chim. Fak.* **76**, 165 (1982) (Pub. 1986).
66. Balarev Chr., Spassov D., *Ž. Nieorg. Chim.* **25**, 1551 (1980).
67. Cotton F.A., Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text. cz 3, překlad ros. Izd. „Mir” Moskva 1969. s.73.*
68. Aslanian S., Balarev Chr., *Krist. Tech.* **12**, 435 (1977).
69. Smolik M., *Pol. J. Chem.*, **74**, 1447 (2000).
70. Berak L., Muenich J., *Coll. Czech. Chem. Commun.* **31**, 881 (1966).
71. Oikova T., Balarev Chr., Makarov L.L., *Ž. Fiz. Chim.* **50**, 347 (1976).
72. Kirkinskij V.A., Jaroševskij A., *Zap. Vses. Mineral. Obščestva* **6**, 532 (1967).
73. Urusov V.S., *Geochimia* **9**, 1033 (1968).
74. Fisher R., *J. Appl. Phys.*, **33**, 1615 (1962).

75. Kazakov A.P., Beljaev A.I., Vigdorovič V.N., *Izv. Vysš. Učeb. Zaved. Cvet. Metallurgia*, **6**, 79 (1966).
76. Vachobov A.V. et al., *Dokl. Tadž. Akad. Nauk* **8**, 19 (1968).
77. Ringwood A.E., *Geochim. Cosmochim. Acta* **7**, 189 (1955).
78. Burns R.G., Fyfe W.S., *Chem. Geol.* **1**, 49 (1966).
79. Nikitin B.A., *Izbrannyje trudy*. t.1 Izd. AN SSSR, Leningrad 1956.
80. Chlopov V.G., *Trudy Rad. Inst. AN* **4**, 34 (1938).
81. Michejev N.B., Michejeva L.M., *Ž. Nieorg. Chim.* **7**, 671 (1962).
82. Zaborenko K.B., Kolosov I.V., Fomin V.V., *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **123**, 686 (1958).
83. Allachverdov G.R., *Vysokočistyje veščestva* **4**, 36 (1987).
84. Purkayastha B.C., Das N.R., *J. Ind. Chem. Soc.* **49**, 246 (1972).
85. Purkayastha B.C., Sarkar S., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **28**, 347 (1966).
86. Kirkova E., Nikolaeva R., *Krist. Tech.* **8**, 463 (1973).
87. Purkayastha B.C., Das N.R., *Aust. J. Chem.* **26**, 1243 (1973).
88. Purkayastha B.C., Das N.R., *J. Radioanal. Chem.* **20**, 489 (1974).
89. Purkayastha B.C., Das N.R., *J. Ind. Chem.* **48**, 70 (1971).
90. Purkayastha B.C., Sarkar S., *J. Ind. Chem. Soc.* **46**, 347 (1966).
91. Allachverdov G.R., Stepin B.D., *Massovaja Kristallizacija* **1**, 36 (1987).
92. Urusov V.S., Kravčuk I.F., *Massovaja Kristallizacija* **1**, 71 (1975).
93. Gorštein G.I., Kumaneva G.A., Kifarova I.A., *Ž. Prikl. Chim.* **5**, 1008 (1962).
94. Aslanian S., Balarev Chr., Oikova T., *Krist. Tech.* **7**, 513 (1972).
95. Oikova T., Makarov L.L., Balarev Chr., Milošova M., *Z. phys. Chem., Leipzig* **255**, 453 (1974).
96. Karnauchov A.S., Fedorenko T.P., Vaisfeld M.I., Oniščenko M.K., Ševčuk V. G., *Ž. Nieorg. Chim.* **7**, 1981 (1974).
97. Oikova T., Barkov D., *Z. anorg. allg. Chem.* **460**, 235 (1980).
98. Stepin B. D., Pluščev V. E., *Ž. Nieorg. Chim.* **6**, 462 (1961).
99. Želnin B.I., Gorštein G.I., *Ž. Nieorg. Chim.* **16**, 3146 (1971).
100. Gorštein G.I., Silant'eva N., *Ž. Obšč. Chim.* **23**, 1290 (1953).
101. Gorštein G.I., *Ž. Neorg. Chim.* **3**(1), 51 (1958).
102. Oikova T., Makarov L.L., *Ž. Fiz. Chim.* **8**, 2130 (1976).
103. Smolik M., *J. Chilean Chem. Soc.* **48** 13 (2003).
104. Oikova T., Balarev Chr., *Dokl. Bolg. Akad. Nauk* **27** 1211 (1974).
105. Smolik M., Ciba J., *Poster na Zježdzie Naukowym PTChem i SiTPChem Rzeszów 1999*. S2 P43 (s. 39).
106. Balarew Chr., Karaivanova V., Stefanov I., *Industrial crystallization* **84** 335–8 Ed. S.J. Jancic, E.J. de Jong, Elsevier Science Publishers, Amsterdam 1984.
107. Smolik M., Lipowska B., *Indian J. Chem.* **34A**, 230 (1995).
108. Balarev Chr., Dobрева P., Oikova T., *God. Visš. Chim. Techn. Inst. Burgas* **10**, 523 (1973).
109. Balarev Chr., Karaivanova V., *Compt. Rend. Bulg. Acad. Sci.* **28**, 1497 (1975).
110. Levčenko G.V., *Trudy Voron. Techn. Inst.* **17**, 67 (1968).
111. Želnin B.I., Gorštein G.I., *Massovaja Kristallizacija* **3**, 73 (1977).
112. Benrath A., Blankenstein A., *Z. anorg. allg. Chem.* **217**, 170 (1934).
113. Smolik M., Zołotajkin M., Kluczka J., *Poster na sesji naukowej z okazji 50-lecia Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, Gliwice 1995*.
114. Oikova T., Balarev Chr., Makarov L.L., *Z. phys. Chem. Leipzig* **256**, 890 (1975).

115. Smolik M., *Poster na 10th International Symposium on Solubility Phenomena, Warna 2002*. P9 (s. 93).
116. Balarev Chr., Karaivanova V., Dobрева P., *God. Visš. Chim. Techn. Inst. Burgas* **9**, 251 (1972).
117. Smolik M.; *Poster S–5/P–3 na Zježdzie Naukowym PTChem i SiTPChem. Lublin 1995*.
118. Tretjakov Ju. D., Bagdasarjan A.Ch., *Ž. Neorg. Chim.* **6**, 1681 (1961).
119. Smith N.O., Lennox Ch.S., *J. Am. Chem. Soc.* **70**, 1793 (1948).
120. Hitoshi Kano, Hiroshi Wakita, Hiroshi Hamaguchi, *Bull. Chem. Soc. Jap.* **51**, 1557 (1978).
121. Schlain D., Prater J.D., Rawitz S.F., *Ind. Eng. Chem.* **41**, 834 (1949).
122. Hill A.E., Kaplan N., *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 550 (1938).
123. Hill A.E., Smith N.O., Ricci J.E., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 858 (1940).
124. Chripin L.A., Lepeškov I.N., *Ž. Neorg. Chim.* **5**, 481 (1960).
125. Smolik M.; *Referat na V Sympozjum Naukowo–Technicznym Krystalizacja przemysłowa, Rudy VI 1995*.
126. Smolik M., Kluczka J., Zołotajkin M., *Poster na Zježdzie Naukowym PTChem i SiTPChem, Lublin 1995*.
127. Smolik M., *Acta Chem. Scand.* **52**, 891 (1998).
128. Ivanova I.N., Ozerova M.I., Egorova E.I., *Ž. Nieorg. Chim.* **8**, 977 (1963).
129. Smolik M., *Sep. Sci. Technol.* **36**, 2959 (2001).
130. Gorštein G.I., Silant'eva N.I., *Ž. Obšč. Chim.* **24**, 29 (1954).
131. Hill A.E., Taylor W.J., *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 1099 (1938).
132. Smolik M., *Poster na Zježdzie Naukowym PTChem i SiTPChem, Lublin 2003*.
133. Smolik M., *Inż. Aparat. Chem.* **5**, 27 (2001).
134. Gorštein G.I., Silant'eva N.I., *Ž. Obšč. Chim.* **26**, 1821 (1956).
135. Stepin B.D., Allachverdov R.G., Loveckaja G.A., Kuzniecova G.P., Nikolajeva K.I., Starikova Z.A., *Ž. Nieorg. Chim.* **21**, 3111 (1976).
136. Gorštein G.I., Silant'eva N.I., *Trudy IREA* **22**, 3 (1958).
137. Silant'eva N.I., Gorštein G.I., *Ž. Obšč. Chim.* **27**, 14 (1957).
138. Smolik M., Zołotajkin M., Kluczka J., *Poster na Zježdzie Naukowym PTChem i SiTPChem, Poznań 1996*.
139. Balarew Chr., Spassov D.L., *Ž. Nieorg. Chim.* **25**, 1551 (1980).
140. Tretjakov Ju.D., Bagdasarjan A.Ch., *Ž. Nieorg. Chim.* **7**, 1716 (1962).
141. Tretjakov Ju. D., *Žurn. Nieorg. Chim.* **6**, 985 (1961).
142. Hill A.E., Durham G.S., Ricci J.E., *J. Am. Chem. Soc.* **62**, 1031 (1940).
143. Loveckaja G.A., Joffe O.V., Kuzniecova G.P., Stepin B.D., Kniazeva A.K., Nikolajeva K.I., *Ž. Nieorg. Chim.* **22**, 1395 (1977).
144. Allred A. L., Rochow E. G., *J. Inorg. Nucl. Chem.* **5**, 264 (1958).
145. Ricci J.E., Fischer J., *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1443 (1952).
146. Smolik M.; *Referat na VI Sympozjum Naukowo–Technicznym Krystalizacja przemysłowa, Rudy 1998*.
147. Loveckaja G.A., Kuzniecova G.P., Nikolajeva K.I., Starikova Z.A., Stepin B.D., *Ž. Nieorg. Chim.* **22**, 1096 (1977).
148. Balarev Chr., Barkov D., *Krist. Tech.* **14**, 421 (1979).
149. Smolik M., *Polish J. Chem.* **73**, 425 (1999).
150. Gorštein G.I., Silant'eva N.I., *Ž. Obšč. Chim.* **24**, 201 (1954).

151. Balarev Ch., Barkov D., God. Visš. Chim. Technol. Inst., Burgas **13**, 79 (1978).
152. Smolik M., Ciba J., Zesz. Nauk. Pol. Śl. s.Chem. **141**, 73 (2000).
153. Smolik M., Polish J. Chem. **73**, 2027 (1999).
154. Balarew Chr., Spassov D.L., Dokl. Bolg. Akad. Nauk **32**, 763 (1979).
155. Ojkova T. Makarov L.L., Z. phys. Chem. Leipzig **260**, 609 (1979).
156. Balarev Ch., Spassov D., Z. phys. Chem. Leipzig **261**, 603 (1980).
157. Ščedrina A.P., Ozerova M.I., Chomiakov K.G., Vestn. Mosk. Univ. **6**, 62 (1963).
158. Želnin B.I., Gorštein G.I., Ž. Nieorg. Chim. **16**, 3143 (1971).
159. Balarew Chr., Stoilova D., Dokl. Bolg. Akad. Nauk **7**, 355 (1974).
160. Balarew Chr., Stoilova D., Comm. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci. **27**, 803 (1974).
161. Balarew Chr., Vassileva V., Stoilova D., Commun. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci. **14**, 57 (1981).
162. Balarew Chr., Vassileva V., Dokl. Bolg. Acad. Nauk **43**, 51 (1990).
163. Balarew Chr., Vassileva V., Commun. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci. **22**, 146 (1989).
164. Stoilova D., Balarew Chr., Vassileva V., Commun. Dep. Chem. Bulg. Acad. Sci. **18**, 3 (1985).
165. Vassileva V., Cryst. Res. Technol. **31**, 993 (1996).
166. Balarew Chr., Stoilova D., Vassileva V. Dokl. Bolg. Acad. Nauk **35**, 933 (1982).
167. Seidel A., Linke W.F., Solubilities of inorganic and metal organic compounds., Van Nostrand, New York 1958.
168. Broul M., Nyvlt J., Sohnel O., Solubility in inorganic two-component system. Academia, Prague 1981.
169. Voznesenskaya I. E., Voprosy fizičeskoj chimii rastvorov elektrolitov. ed. G.I. Mikulin Izd. „Chimia“ Len. Otd. 1968 (p. 174).
170. Filippov V.K., Yakovleva S.I., Dmitriev G.V., Vestn. Leningr. Univ. **16**, 58 (1979).
171. Filippov V.K., Barkov D.S., Fedorov Yu. A., Z. phys. Chem., Leipzig **266** 129 (1985).
172. Pitzer K.S. (ed.), Activity Coefficients in Electrolyte Solutions. CRC Press Boca Raton, Ann Arbor, Boston, London 1991.
173. Porterfield W.W., Inorganic Chemistry. Unified Approach. Academic Press, Inc. San Diego, New York, Boston, London, Sydney, Tokyo, Toronto 1993.
174. Pearson R.G., J. Am. Chem. Soc. **85**, 3533 (1963).
175. Balarew Chr., Duhlev R., Spassov D., Crystal Res. Technol. **19**, 1469 (1984).
176. Klopman G., J. Am. Chem. Soc. **90**, 223 (1968).
177. Shannon R.D., Prewitt C.T., Acta Cryst. **B25**, 925 (1969).
178. Tepavičarova S., Balarew Chr., Trendafilova S., J. Solid State Chem. **114**, 385 (1995).
179. Barin I., Thermochemical Data of Pure Substances. VCH, Weinheim 1989.
180. Ojkova T., Z. phys. Chem., Leipzig, **260**, 1065 (1979).
181. Przepiera A., Równowaga rozpuszczalności soli w roztworach elektrolitów. Układy typu $\text{MeSO}_4 - \text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}$. Prace Naukowe Pol. Szczecińskiej **551**, Szczecin 1999.
182. PC Powder Diffraction File, Joint Committee on Powder Diffraction Standards, International Centre for Diffraction Data (2000).
183. Smolik M., Lipowska B., Polish J. Appl. Chem. **1**, 143 (1995).
184. Urusov V.S., Geochimia **4**, 510 (1970).
185. Dereń J., Haber J., Pampuch R., Chemia ciała stałego. PWN, Warszawa 1975.

186. CRC Handbook of Chemistry and Physics, 73rd Ed., CRC Press, Boca Raton, Ann Arbor, Tokyo, London 1992.
187. Klug H.P., Acta Crystallogr. **8**, 114 (1955).
188. Balarew Chr., Freiberg. Forschungsh. **A654**, 85 (1981).
189. Pauling L., The nature of the chemical bond and the structure of molecules and crystals. 3rd Ed. p. 544–61, Cornell University Press, Ithaca, New York 1960.
190. Brown I.D., Structure and bonding in crystals. Ed. O'Keefe M., Navrotsky A., vol. II p. 1–30 Academic Press, New York 1981.
191. Smolik M., Poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Lublin 2003.
192. Ray C. Hughs, J. Optical Soc. Am. **33**, 49 (1943).
193. Aslanian S., Balarew Chr. and Barkov D., Ind. Cryst. Proc. Symp. 8th 1981, (Jancic S.J and de Jong E.I. Eds.), North-Holland, Amsterdam, Netherland 1982, 333–334.
194. Aslanian S., Balarew Chr., Spassov D., Krist. Tech., **13**, 1451 (1978).

Aneks 1

WYPROWADZENIE WZORU NA RÓWNOWAGOWY WSPÓŁCZYNNIK WSPÓŁKRYSZTALIZACJI $D_{2,III,I} = D_{2,I}$

Chłopin [41] udowodnił eksperymentalnie możliwość osiągnięcia równowagi termodynamicznej podczas krystalizacji z roztworów i stopów.

Jeśli w układzie kryształ–roztwór istnieje równowaga izobaryczno–izotermiczna ($p = \text{const.}$ i $T = \text{const.}$) procesu: (składnik „i”)_{faza stała} \rightleftharpoons (składnik „i”)_{roztwór}, to można zapisać: $\mu_{is} = \mu_{ir}$, gdzie μ_{is} – potencjał chemiczny składnika „i” w fazie stałej, a μ_{ir} – potencjał chemiczny składnika „i” w roztworze. Potencjał chemiczny określony jest wyrażeniem:

$$\mu_i = \mu_i^{\circ} + RT \ln a_i, \quad (1)$$

gdzie a_i – aktywność termodynamiczna składnika „i”,

μ_i° – potencjał standardowy składnika „i”.

Stany standardowe można wybrać w następujący sposób [14]:

– dla składnika fazy stałej w stanie czystym

$$a_i = x_i f_i \quad \lim_{x_i \rightarrow 1} f_i = \lim_{x_i \rightarrow 1} a_i = 1 \quad (2)$$

gdzie: x_i – ułamek molowy składnika „i” w fazie stałej,

f_i – współczynnik aktywności termodynamicznej składnika „i” w fazie stałej

– dla składnika hipotetycznego doskonałego roztworu ciekłego o stężeniu $C_i = 1 \text{ mol/dm}^3$ ($m_i = 1 \text{ mol/kg}$)

$$a_i = C_i \gamma_{Ci} \quad \lim_{C_i \rightarrow 0} \gamma_{Ci} = 1 \quad \lim_{C_i \rightarrow 0} a_i = C_i \quad (3)$$

$$(a_i = m_i \gamma_{mi} \quad \lim_{m_i \rightarrow 0} \gamma_{mi} = 1 \quad \lim_{m_i \rightarrow 0} a_i = m_i)$$

gdzie: C_i (m_i) – stężenie molowe (molalne) składnika „i” w roztworze ciekłym,

γ_{Ci} (γ_{mi}), – molowy (molalny) współczynnik aktywności termodynamicznej składnika „i” w roztworze ciekłym.

Przy takim wyborze stanów standardowych μ_{is}° – jest potencjałem chemicznym składnika „i” w stanie czystej substancji, a μ_{ir}° – potencjałem chemicznym składnika „i” w hipotetycznym roztworze doskonałym o C_i (m_i) = 1.

Wtedy:

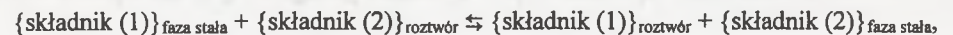
$$\mu_{is} = \mu_{is}^{\circ} + RT \ln a_{is} = \mu_{ir}^{\circ} + RT \ln a_{ir} = \mu_{ir},$$

$$\mu_{is}^{\circ} - \mu_{ir}^{\circ} = RT \ln a_{ir} - RT \ln a_{is} = -RT \ln \frac{a_{ir}}{a_{is}} = -RT \ln K_i^{\circ} = \psi_i, \quad (4)$$

gdzie: $K_i^{\circ} = \frac{a_{ir}}{a_{is}}$ – termodynamiczny współczynnik podziału (stała Nernsta); (5)

ψ_i – potencjał przejścia międzyfazowego składnika „i” z fazy ciekłej do stałej.

Jeśli w przypadku obecności w układzie (kryształ – roztwór) dwóch składników: składnik(1) (główna substancja, makroskładnik) i składnik(2) (domieszka, zanieczyszczenie, mikroskładnik) istnieje równowaga izobaryczno–izotermiczna ($p = \text{const.}$ i $T = \text{const.}$) procesu:



to potencjały chemiczne μ_i każdego ze składników ((1) i (2)) w fazie stałej (s) i roztworze (r) są sobie równe:

$$\mu_{1s} = \mu_{1r} \text{ oraz } \mu_{2s} = \mu_{2r}.$$

Ponadto zachodzi równość: $\mu_{1s} + \mu_{2r} = \mu_{1r} + \mu_{2s}$

Ponieważ $\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i$, otrzymujemy:

$$\mu_{1s}^0 + RT \ln a_{1s} + \mu_{2r}^0 + RT \ln a_{2r} = \mu_{1r}^0 + RT \ln a_{1r} + \mu_{2s}^0 + RT \ln a_{2s}$$

$$RT(\ln a_{1s} + \ln a_{2r} - \ln a_{1r} - \ln a_{2s}) = \mu_{1r}^0 + \mu_{2s}^0 - \mu_{1s}^0 - \mu_{2r}^0$$

$$\ln a_{1r} + \ln a_{2s} - \ln a_{1s} - \ln a_{2r} = \ln \frac{a_{1r} a_{2s}}{a_{1s} a_{2r}} = \frac{\mu_{1s}^0 + \mu_{2r}^0 - \mu_{1r}^0 - \mu_{2s}^0}{RT} = \ln \frac{a_{2r}}{a_{1s}} = \ln \frac{K_2^0}{K_1^0} = \ln D_{2/1}^0 \quad (6)$$

Stała $D_{2/1}^0$ jest równa stosunkowi termodynamicznych współczynników podziału (stałych Nernsta) mikroskładnika (2) i makroskładnika (1) i nazywa się termodynamicznym współczynnikiem współkryształizacji. Jest to wielkość wskazująca na potencjalną efektywność rozdzielania składników (2) i (1) metodą krystalizacji [5].

$$D_{2/1}^0 = \frac{a_{1r} a_{2s}}{a_{1s} a_{2r}} = \exp\left(\frac{\mu_{1s}^0 + \mu_{2r}^0 - \mu_{1r}^0 - \mu_{2s}^0}{RT}\right) = \exp\left(\frac{(\mu_{2s}^0 - \mu_{2r}^0) - (\mu_{1s}^0 - \mu_{1r}^0)}{RT}\right) =$$

$$= \exp\left(-\frac{\Delta\mu_2^0 - \Delta\mu_1^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\psi_2 - \psi_1}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{2/1}^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Psi_{2/1}}{RT}\right) \quad (7)$$

gdzie: $\Delta\mu_2^0 = \mu_{2s}^0 - \mu_{2r}^0$; $\Delta\mu_1^0 = \mu_{1s}^0 - \mu_{1r}^0$; $\Delta\mu_{2/1}^0 = \Delta\mu_2^0 - \Delta\mu_1^0 = \psi_2 - \psi_1 = \Psi_{2/1}$ - potencjał rozdzielczy.

Gdy substancja (2) nie jest izomorficzna z substancją (1), tworzenie kryształów mieszanych może wskazywać na istnienie obok podstawowej formy tej substancji o strukturze (II), także formy polimorficznej o strukturze (I), która jest metastabilna w tych warunkach i izomorficzna z substancją (1) o strukturze (I).

Przejście ze stabilnej formy substancji (2) o strukturze (II) do jej formy metastabilnej o strukturze (I), izomorficznej ze strukturą substancji (1) - makroskładnika wiąże się ze wzrostem potencjału chemicznego o wartość: $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0 = \mu_{2s}^{0I} - \mu_{2s}^{0II}$. Wtedy $\Delta\mu_2^0 = \mu_{2s}^{0I} - \mu_{2r}^0 = \mu_{2s}^{0I} - \mu_{2s}^{0II} + \mu_{2s}^{0II} - \mu_{2r}^0 = \Delta\mu_{II \rightarrow I}^0 + \mu_{2s}^{0II} - \mu_{2r}^0$.

Aktywność termodynamiczna czystej fazy stałej $a_s^0 = a_s^* = 1$, więc dla nasyconych roztworów czystych składników (1) i (2) mamy:

$$\mu_{1s} = \mu_{1r} \quad \mu_{1s}^0 + RT \ln a_{1s}^0 = \mu_{1r}^0 + RT \ln a_{1r}^0 \quad (\text{roztwór (1) jest nasycony})$$

$$\mu_{2s} = \mu_{2r} \quad \mu_{2s}^{0II} + RT \ln a_{2s}^{0II} = \mu_{2r}^0 + RT \ln a_{2r}^0 \quad (\text{roztwór (2) jest nasycony})$$

$a_{1s}^0 = a_{2s}^{0II} = 1$, więc:

$$\ln a_{1r}^0 = \frac{\mu_{1s}^0 - \mu_{1r}^0}{RT} \quad a_{1r}^0 = \exp\left(\frac{\mu_{1s}^0 - \mu_{1r}^0}{RT}\right)$$

$$\ln a_{2r}^0 = \frac{\mu_{2s}^{0II} - \mu_{2r}^0}{RT} \quad \frac{1}{a_{2r}^0} = \exp\left(\frac{\mu_{2r}^0 - \mu_{2s}^{0II}}{RT}\right)$$

$$D_{2/1}^0 = \frac{a_{1r} a_{2s}}{a_{1s} a_{2r}} = \frac{a_{1r} a_{2s}^0}{a_{1s} a_{2r}^0} = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_2^0 - \Delta\mu_1^0}{RT}\right) = \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0 + \mu_{2s}^{0II} - \mu_{2r}^0 + \mu_{1r}^0 - \mu_{1s}^0}{RT}\right) =$$

$$= \exp\left(\frac{\mu_{1s}^0 - \mu_{1r}^0}{RT}\right) \cdot \exp\left(\frac{\mu_{2r}^0 - \mu_{2s}^{0II}}{RT}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0}{RT}\right) = \frac{a_{1r}^0}{a_{2r}^0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0}{RT}\right)$$

$$D_{2/1}^0 = \frac{a_{1r}^0}{a_{2r}^0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0}{RT}\right) \quad (8)$$

Stała równowagi zależy zatem od stosunku aktywności termodynamicznej składników (1) i (2) w ich roztworach nasyconych oraz od entalpii swobodnej przejścia fazowego II \rightarrow I kryształów substancji (2) o strukturze (II) do struktury (I) właściwej składnikowi (1).

Jeśli dwie sole: $B_b E_e L_l$ (1) i $B'_b E'_e L'_l$ (2) mogące tworzyć roztwory stałe przez wymianę jonów B na B' (możliwa jest również wymiana E na E' oraz L na L') dysocjują na jony w roztworze wodnym wg reakcji:



($bz_1 + ez_2 - lz_3 = 0$), to potencjał chemiczny soli $B_b E_e L_l$ i $B'_b E'_e L'_l$ w roztworze jest równy sumie potencjałów chemicznych składających się na nie jonów (podobna jest zależność dla standardowych potencjałów chemicznych tych soli):

$$\mu_{B_b E_e L_l} = b\mu_B + e\mu_E + l\mu_L \quad \text{ oraz } \quad \mu_{B'_b E'_e L'_l} = b\mu_{B'} + e\mu_{E'} + l\mu_{L'}$$

Podstawiając do wzoru na potencjał chemiczny otrzymamy:

$$\mu_{B_b E_e L_l} = \mu_{B_b E_e L_l}^0 + RT \ln a_{B_b E_e L_l} = b\mu_B^0 + bRT \ln a_B + e\mu_E^0 + eRT \ln a_E + l\mu_L^0 + lRT \ln a_L =$$

$$= b_1 \mu_B^0 + e_2 \mu_E^0 + l \mu_L^0 + bRT \ln a_B + eRT \ln a_E + lRT \ln a_L = \mu_{B_b E_e L_l}^0 + RT \ln a_B^b \cdot a_E^e \cdot a_L^l$$

stąd:

$$a_{B_b E_e L_l} = a_B^b \cdot a_E^e \cdot a_L^l \quad (9)$$

Podobnie jest dla izodimorficznej z nią substancji $B'_b E'_e L'_l$ mogącej tworzyć z nią roztwory stałe ($B_b B'_b E_e E'_e L_l L'_l$) przez wymianę jonów B na B' (możliwa jest również wymiana E na E' lub L na L')

$$a_{B'_b E'_e L'_l} = a_{B'}^{b'} \cdot a_{E'}^{e'} \cdot a_{L'}^{l'} \quad (9a)$$

Wykorzystując otrzymane zależności (9 i 9a) można obliczyć a_{1r}^0 , a_{2r}^0 , a_{2s} , a_{1s} , a_{2r} i a_{1r} :

$$- a_{1r}^0 = a_{B_0}^b \cdot a_{E_0}^e \cdot a_{L_0}^l$$

$$a_{B_0} = [B]_{c_0} \cdot (\gamma_c)_{B_0} = b C_{01} \cdot (\gamma_c)_{B_0}$$

$$a_{E_0} = [E]_{c_0} \cdot (\gamma_c)_{E_0} = e C_{01} \cdot (\gamma_c)_{E_0}$$

$$a_{L_0} = [L]_{c_0} \cdot (\gamma_c)_{L_0} = l C_{01} \cdot (\gamma_c)_{L_0}$$

$$a_{1r}^0 = [b C_{01} \cdot (\gamma_c)_{B_0}]^b \cdot [e C_{01} \cdot (\gamma_c)_{E_0}]^e \cdot [l C_{01} \cdot (\gamma_c)_{L_0}]^l = b^b e^e l^l \cdot C_{01}^{b+e+l} \cdot (\gamma_c)_{B_0}^b \cdot (\gamma_c)_{E_0}^e \cdot (\gamma_c)_{L_0}^l =$$

$$= \delta \cdot C_{01}^v \cdot (\gamma_{c01})^v$$

gdzie: $\delta = b^b e^e l^l$ (stały współczynnik liczbowy), C_{01} - stężenie molowe nasyconego binarnego roztworu soli $B_b E_e L_l$, $v = b + e + l$, $(\gamma_{c01}) = [(\gamma_c)_{B_0}^b \cdot (\gamma_c)_{E_0}^e \cdot (\gamma_c)_{L_0}^l]^{1/v}$ - średni molowy współczynnik aktywności termodynamicznej soli $B_b E_e L_l$ w tym roztworze

$$- a_{2r}^0 = a_{B'_0}^{b'} \cdot a_{E'_0}^{e'} \cdot a_{L'_0}^{l'} = \delta \cdot C_{02}^v \cdot (\gamma_{c02})^v,$$

gdzie: C_{02} - stężenie molowe nasyconego binarnego roztworu soli $B'_b E'_e L'_l$, $(\gamma_{c02}) = [(\gamma_c)_{B'_0}^{b'} \cdot (\gamma_c)_{E'_0}^{e'} \cdot (\gamma_c)_{L'_0}^{l'}]^{1/v}$ - średni molowy współczynnik aktywności termodynamicznej soli $B'_b E'_e L'_l$ w tym roztworze

Stąd:

$$- \frac{a_{1r}^0}{a_{2r}^0} = \frac{\delta \cdot C_{01}^v \cdot (\gamma_{c01})^v}{\delta \cdot C_{02}^v \cdot (\gamma_{c02})^v} = \left[\frac{C_{01} \cdot (\gamma_c)_{01}}{C_{02} \cdot (\gamma_c)_{02}} \right]^v \quad (10)$$

$$\frac{a_{1r}}{a_{2r}} = \frac{(a_B)_r^b \cdot (a_E)_r^e \cdot (a_L)_r^l}{(a_B)_r^b \cdot (a_E)_r^e \cdot (a_L)_r^l} = \frac{[B]_c^b \cdot (\gamma_c)_B^b \cdot [E]_c^e \cdot (\gamma_c)_E^e \cdot [L]_c^l \cdot (\gamma_c)_L^l}{[B]_c^b \cdot (\gamma_c)_B^b \cdot [E]_c^e \cdot (\gamma_c)_E^e \cdot [L]_c^l \cdot (\gamma_c)_L^l} = \frac{b^b \cdot C_1^b \cdot \gamma_{c1}^v}{b^b \cdot C_2^b \cdot \gamma_{c2}^v} = \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^b \cdot \left(\frac{\gamma_{c1}}{\gamma_{c2}}\right)^v \quad (11)$$

gdzie: $[B]_c, [B']_c, [E]_c, [L]_c$ – stężenia molowe jonów B, B', E i L w roztworze trójskładnikowym znajdującym się w równowadze z roztworem stałym $(B, B')_b E_c L_i$; $C_1 (C_2)$ – stężenie molowe soli $B_b E_c L_i (B'_b E_c L_i)$ w roztworze trójskładnikowym znajdującym się w równowadze z roztworem stałym $(B, B')_b E_c L_i$;

$\gamma_{c1} = \left[(\gamma_c)_B^b \cdot (\gamma_c)_E^e \cdot (\gamma_c)_L^l \right]^{\frac{1}{v}}$ – średni molowy współczynnik aktywności soli $B_b E_c L_i$ w tym roztworze

$\gamma_{c2} = \left[(\gamma_c)_{B'}^b \cdot (\gamma_c)_E^e \cdot (\gamma_c)_L^l \right]^{\frac{1}{v}}$ – średni molowy współczynnik aktywności soli $B'_b E_c L_i$ w tym roztworze

$$\frac{a_{2s}}{a_{1s}} = \frac{(a_{B'})_s^b \cdot (a_E)_s^e \cdot (a_L)_s^l}{(a_B)_s^b \cdot (a_E)_s^e \cdot (a_L)_s^l} = \frac{(x_2 \cdot f_2)^b}{(x_1 \cdot f_1)^b} \quad (12)$$

gdzie: $x_1 (x_2)$ – ułamek molowy jonu B(B') w roztworze stałym $(B, B')_b E_c L_i$;
 $f_1 (f_2)$ – współczynnik aktywności jonu B(B') w roztworze stałym $(B, B')_b E_c L_i$;

Po wstawieniu (10) (11) i (12) do wyrażeń (7) i (8) otrzymujemy:

$$D_{2/1}^o = \frac{a_{2s} \cdot a_{1r}}{a_{2r} \cdot a_{1s}} = \frac{a_{2s}}{a_{1s}} \cdot \frac{a_{1r}}{a_{2r}} = \left(\frac{x_2 \cdot f_2}{x_1 \cdot f_1}\right)^b \cdot \left(\frac{C_1}{C_2}\right)^b \cdot \left(\frac{\gamma_{c1}}{\gamma_{c2}}\right)^v = \left[\frac{C_{01} \cdot (\gamma_{c01})^v}{C_{02} \cdot (\gamma_{c02})^v}\right] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^o}{RT}\right) \quad (13)$$

$$\left(\frac{x_2 \cdot C_1}{x_1 \cdot C_2}\right)^b \cdot \left(\frac{f_2}{f_1}\right)^b \cdot \left(\frac{\gamma_{c1}}{\gamma_{c2}}\right)^v = \left[\frac{C_{01} \cdot (\gamma_{c01})^v}{C_{02} \cdot (\gamma_{c02})^v}\right] \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^o}{RT}\right)$$

$$D_{B'/B} = D_{2/1} = \left(\frac{x_2 \cdot C_1}{x_1 \cdot C_2}\right) \quad (14)$$

$$(D_{B'/B})^b = (D_{2/1})^b = \left[\frac{C_{01} \cdot (\gamma_{c01})^v}{C_{02} \cdot (\gamma_{c02})^v}\right] \cdot \left(\frac{\gamma_{c2}}{\gamma_{c1}}\right)^v \cdot \left(\frac{f_1}{f_2}\right)^b \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^o}{RT}\right)$$

$$D_{B'/B} = D_{2/1} = \left[\frac{C_{01} \cdot (\gamma_{c01})^v}{C_{02} \cdot (\gamma_{c02})^v}\right]^{\frac{1}{b}} \cdot \left(\frac{\gamma_{c2}}{\gamma_{c1}}\right)^{\frac{v}{b}} \cdot \left(\frac{f_1}{f_2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^o}{bRT}\right) \quad (15)$$

W podobny sposób można wyprowadzić wzór dla stężeń molalnych:

$$D_{B'/B} = D_{2/1} = \left[\frac{m_{01} \cdot (\gamma_{m01})^v}{m_{02} \cdot (\gamma_{m02})^v}\right]^{\frac{1}{b}} \cdot \left(\frac{\gamma_{m2}}{\gamma_{m1}}\right)^{\frac{v}{b}} \cdot \left(\frac{f_1}{f_2}\right) \cdot \exp\left(-\frac{\Delta\mu_{II \rightarrow I}^o}{bRT}\right) \quad (15a)$$

Aneks 2

Tablica I

Współczynniki współkryształizacji $D_{2/1}$ analizowane w pracy: (D_{sr} – średni, D_{eq} – równowagowy); M – makroilości składnika (2), $C_{f.s.}$ - maksymalna rozpuszczalność (2) w (1) w fazie stałej [% mol.]; E – prosty układ eutektyczny; ∞ – nieograniczona mieszalność (2) z (1) w fazie stałej

Lp.	Składnik (1) Makroskładnik	Składnik (2)	Ilość składnika (2) [ppm]	Tempe- ratura [°C]	Inne wa- runki	$D_{2/1}$		$C_{f.s.}$ [%mol]	Litera- tura
						D_{sr}	D_{eq}		
1.	NiSO ₄ ·7H ₂ O	Mg ²⁺	110-530	25		0,65±0,03	0,64±0,02		[69]
2.			M	25		0,67		∞	[101]
3.		Cu ²⁺	100-400	25		0,132±0,012	0,081±0,010		[69]
4.			M	25		0,35±0,03		23	[27]
5.		Co ²⁺	140-630	25		0,59±0,06	0,56±0,04		[69]
6.			M	25		0,10-0,70		55	[94]
7.		Zn ²⁺	40-430	25		0,53±0,03	0,51±0,04		[69]
8.			M	25		0,54±0,05		∞	[95]
9.		Fe ²⁺	100-450	25		0,44±0,04	0,40±0,03		[69]
10.			M	20		0,40		19	[101]
11.		Mn ²⁺	40-230	25		0,118±0,016	0,067±0,011		[69]
12.			40-220	25		0,023±0,003	0,010±0,001		
13.		Ca ²⁺	M	25		0		0, E	[96]
14.			70	25		<0,009			[69]
15.			M	→20*		0,48			[93]
16.			ślady	→20*		<0,01			
1.	MgSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺	50-700	25		1,13±0,05	1,14±0,05(24°C)		[28]
2.			M	25		1,14		∞	[110]
3.		Cu ²⁺	35-70	25		0,092±0,009	0,096±0,005(24°C)		[28]
4.			M	25		0,20		3,6	[25]
5.		Co ²⁺	45-750	25		0,88±0,03	0,90±0,03(24°C)		[28]
6.			M	25		1,02±0,13		30	[34]
7.		Zn ²⁺	13-200	25		0,65±0,02	0,68±0,02(24°C)		[28]
8.			M	25		0,71		∞	[34]
9.		Fe ²⁺	50-750	25		0,56±0,02	0,56±0,06(24°C)		[28]
10.			M	25		0,79±0,37		10	[34]
11.		Mn ²⁺	16-200	25		0,19±0,01	0,20±0,01(24°C)		[28]
12.			M	25		0,16±0,01		23,9	[99]
13.		Cd ²⁺	60-150	25		0,015±0,002	0,012±0,001(24°C)		[28]
14.			M	25				0, E	[97]
15.		Ca ²⁺	100	25		<0,005			[28]
1.	CuSO ₄ ·5H ₂ O	Ni ²⁺	230	19		0,004±0,001	0,009±0,005(25°C)		[29]
2.			M	25				13	[27]
3.		Mg ²⁺	41	19		0,014±0,004	0,016±0,009(25°C)		[29]
4.			M	25		0,08±0,02		6,4	[25]
5.		Co ²⁺	120	19		0,021±0,006	0,028±0,008(25°C)		[29]
6.			M	25		0,07		15	[32]
7.		Zn ²⁺	31	19		0,056±0,015	0,055±0,013(25°C)		[29]
8.			M	25		0,11		9	[27]
9.		Fe ²⁺	210	19		0,034±0,020	0,034±0,008(25°C)		[29]
10.			M	25		0,108±0,034		4,9	[30]
11.		Mn ²⁺	52	19		0,024±0,008	0,025±0,006(25°C)		[29]
12.			M	25				25,2	[102]
13.		Cd ²⁺	24	19		0,007±0,002	<0,009(25°C)		
14.			Ca ²⁺	46	19		0,003±0,001	<0,005(25°C)	

→20* – kryształizacja politermiczna z końcową temperaturą 20°C

c.d. tablicy I

Lp.	Składnik (1) Makroskładnik	Składnik (2)	Ilość składnika (2) [ppm]	Tempe- ratura [°C]	Inne wa- runki	D ₂₁		C _{f.s.} [%mol]	Litera- tura
						D _{sr}	D _{eq}		
1.	CoSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺	450-1500	20		0,41±0,03	0,40±0,03		[103]
2.			M	20		0,65		30	[94]
3.		Mg ²⁺	20-400	20		0,33±0,04	0,33±0,02		[103]
4.			M	25		0,41±0,02		41	[71]
5.		Cu ²⁺	300	20		0,99±0,04	1,00±0,05		[103]
6.			100-240	20		0,30±0,03	0,30±0,02		[103]
7.		M	20		0,3→1,6		54	[94]	
8.		Fe ²⁺	400	20		1,20±0,03	1,19±0,10		[103]
9.			M	20		1,20		∞	[101]
10.		Mn ²⁺	80-720	20		0,17±0,01	0,17±0,01		[103]
11.			80-720	25		0,16±0,01	0,16±0,01		[105]
12.			M	20		0,18±0,02		18,4	[106]
13.		Cd ²⁺	100	20		0,053±0,003	0,051±0,003(25°C)		[103]
14.			M	25		0,09		12	[32]
15.		Ca ²⁺	20-80	25		<0,008			[103]
1.	FeSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺	120-270	20	**	0,47±0,04	0,42±0,03		[107]
2.			M	20		0,41		47	[100]
3.		Mg ²⁺	27-72	20	**	0,39±0,03	0,31±0,03		[107]
4.			M	25		0,33±0,04		53	[108]
5.		Cu ²⁺	90-240	20	**	0,61±0,07			[107]
6.			M	25		0,92±0,15		40	[109]
7.		Zn ²⁺	70-100	20	**	0,39±0,06	0,37±0,02		[107]
8.			M	20		0,23		63,7	[25]
9.		Co ²⁺	130-290	20	**	0,91±0,09	0,94±0,04		[107]
10.			M	20		0,82		∞	[34]
11.		Mn ²⁺	100-200	20	**	0,28±0,03	0,27±0,03		[107]
12.		Cd ²⁺	12-80	20	**	0,13±0,02	0,19±0,03		[107]
13.			M	25		0,073±0,017		9,5	[109]
14.		Ca ²⁺	20-40	20	**	0,042±0,010	<0,050		[107]
15.		M ⁺ (a)	60-400	20	**	<0,030			[107]
16.		M ³⁺ (a)	500-1500	20	**	<0,012			[107]
1.	MnSO ₄ ·5H ₂ O	Ni ²⁺	100-400	20		0,099±0,011	0,106±0,019		[31]
2.			M	20		0,35		23	[32]
3.		Mg ²⁺	65-620	20		0,35±0,03	0,38±0,03		[31]
4.			M	10		0,44±0,03		4,2	[111]
5.		Cu ²⁺	30-300	20		1,63±0,14	1,63±0,13		[31]
6.			M	25				50,3	[102]
7.		Zn ²⁺	50-150	20		0,28±0,02	0,30±0,02		[31]
8.			M	20		0,46±0,029		10	[112]
9.		Fe ²⁺	35-200	20		1,04±0,07	0,74<D _{eq} <1,02		[31]
10.			75-300	20		0,45±0,04	0,47±0,03		[31]
11.		M	20		0,39		2,8	[106]	
12.		Cd ²⁺	15-60	20		0,21±0,02	0,20±0,02		[31]
13.		Ca ²⁺	10-50	20		0,046±0,014			[31]
14.		M ⁺ (b)	50-600	20		<0,060			[31]
15.		M ³⁺ (b)	300-1900	20		<0,030			[31]

** - 0,2 molowy H₂SO₄
M⁺ (a) = {Na⁺, K⁺, TI⁺}
M⁺ (b) = {Na⁺, K⁺, TI⁺}

M³⁺ (a) = {Al³⁺, Cr³⁺}
M³⁺ (b) = {Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺}

c.d. tablicy I

Lp.	Składnik (1) Makroskładnik	Składnik (2)	Ilość składnika (2) [ppm]	Tempe- ratura [°C]	Inne wa- runki	D ₂₁		C _{f.s.} [%mol]	Litera- tura
						D _{sr}	D _{eq}		
1.	MnSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺	330	2		0,86±0,07			[31]
2.			M	40	2		1,03±0,10		
3.		Mg ²⁺	M	0		1,45±0,02		33	[111]
4.			Cu ²⁺	430	2		1,02±0,16		
5.		Zn ²⁺	15	2		0,86±0,06			[31]
6.			M	0		1,32±0,14		34	[112]
7.		Fe ²⁺	230	2		2,37±0,24			[31]
8.			Co ²⁺	220	2		1,94±0,19		
9.		Cd ²⁺	32	2		0,40±0,02			[31]
1.	MnSO ₄ ·H ₂ O	Ni ²⁺	2500	50		0,14±0,07	0,13±0,02		[113]
2.		Mg ²⁺	M	50		0,10±0,02		13	[111]
3.			Cu ²⁺	1500	50		0,15±0,07	0,14<D _{eq} <0,29	
4.		Zn ²⁺	150	50		0,20±0,05	0,24±0,04		[113]
5.			M	45		0,45		44	[112]
6.		Co ²⁺	1300	50		0,24±0,05	0,25±0,03		[113]
7.			Fe ²⁺	1500	50		0,47±0,11	0,44±0,04	
8.		Cd ²⁺	1400	50		0,42±0,16	0,35±0,08		[113]
9.			Ca ²⁺	150	50		0,13±0,07		
1.	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	Ni ²⁺	40-400	20		1,61±0,04	1,57±0,06(23°C)		[24]
2.			M	20		1,60		∞	[83]
3.		Mg ²⁺	2,6-23	20		1,33±0,04	1,36±0,07(23°C)		[24]
4.			M	20		1,37		∞	[104]
5.		Cu ²⁺	30-300	20		0,144±0,010	0,144±0,010(23°C)		[24]
6.			M	20		0,24		1,6	[25]
7.		Mn ²⁺	9-90	20		0,20±0,02	0,19±0,02(23°C)		[24]
8.			M	20		0,37±0,06		7,5	[112]
9.		Fe ²⁺	13-120	20		0,75±0,03	0,76±0,04(23°C)		[24]
10.			M	25		1,14		6	[25]
11.		Co ²⁺	30-300	20		1,21±0,03	1,19±0,04(23°C)		[24]
12.			M	20		0,30→1,6		27	[94]
13.		Cd ²⁺	20-400	20		0,030±0,004	0,028±0,002(23°C)		[24]
14.			M	20		0		0, E	[96]
15.	Ca ²⁺	50	20		<0,006			[24]	
1.	CdSO ₄ ·8/3H ₂ O	Ni ²⁺	400	22		0,006±0,002	0,008±0,003		[115]
2.			M	25		≈ 0		<5	[108]
3.		Mg ²⁺	20	22		0,009±0,003	0,009±0,004		[115]
4.			M	25		≈ 0		0	[97]
5.		Cu ²⁺	300	22		0,008±0,003	0,008±0,002		[115]
6.			500	22		0,008±0,003	0,008±0,003		[115]
7.		Co ²⁺	M	25		≈ 0		0, E	[97]
8.			100	22		0,010±0,003	0,010±0,003		[115]
9.		M	25		≈ 0			[116]	
10.		Fe ²⁺	500	22		0,015±0,003	0,016±0,003		[115]
11.			100	22		0,24±0,02	0,24±0,02		[115]
12.		Mn ²⁺	M	25		≈ 0			[96]
13.			20	22		0,26±0,03	0,27<D<0,40		[115]
14.		Ca ²⁺	M	25				0, E	[96]
15.			Sr ²⁺	10	22		≤0,11		

Lp.	Składnik (1) Makroskładnik	Składnik (2)	Ilość składnika (2) [ppm]	Tempe- ratura [°C]	Inne wa- runki	D _{2/1}		C _{f.s.} [%mol]	Litera- tura	
						D _{fr}	D _{eq}			
1.	NH ₄ Al(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	Fe ³⁺	30-800	25		0,041±0,009	0,040±0,004		[117]	
2.			M	25		0,066±0,024		∞	[118]	
3.			Cr ³⁺	M	25		0,25±0,05		∞	[119]
4.			Ln ³⁺ (a)	40	22		0,0041			[120]
5.			Na ⁺	830-32000	74→25		0,0007			[121]
6.			M	25		0,93±0,21		∞	[122]	
7.			K ⁺	15-300	25		0,87±0,04	0,82±0,04		[117]
8.			M	50-700	25		2,2±0,1	2,2±0,1		[123]
9.			TI ⁺	M	25		2,6		∞	[123]
10.			Rb ⁺	150	25		25±6			[117]
11.			M	150	25		64±15			[124]
12.			Cs ⁺	M	50		3,2→1020			[117]
13.			M ²⁺ (a)	50-300	25		<0,008		∞	[122]
1.	NH ₄ Fe(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	Al ³⁺	M	25		50±16		∞	[122]	
3.		Cr ³⁺	M	25		6,7±0,3		∞	[119]	
4.		Ln ³⁺ (b)	40	22		0,0004			[120]	
5.		Na ⁺	60-200	20	**	<0,014	<0,007			[125]
6.		K ⁺	30-230	20	**	0,33±0,02	0,35±0,02			[125]
7.		TI ⁺	80-780	20	**	1,4±0,1				[125]
8.		Rb ⁺	60-540	20	**	10,7±1,4				[125]
9.		Cs ⁺	70-870	20	**	23±5				[125]
10.		M ²⁺ (b)	100-400	20	**	<0,025				[125]
1.		NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	Al ³⁺	M	25		4,2±1,0		∞	[119]
2.			ślady	25			3,3±0,4			[126]
3.			M	140-1100	25		0,21±0,05			[119]
4.	Fe ³⁺		M	25		0,150±0,004		∞	[119]	
5.	Na ⁺		15-100	25		0,030±0,013			[126]	
6.	K ⁺		50-1000	25		0,55±0,03	0,63±0,09			[123]
7.	M		M	25		0,63±0,01		∞	[123]	
8.	TI ⁺		50-1000	25		2,1±0,1	2,3±0,3			[126]
9.	M ²⁺ (b)		20-350	25		<0,030				[123]
1.	KAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	TI ⁺	M	25		2,4		∞	[123]	
2.		Cr ³⁺	M	20		0,09			[86]	
3.		Cs ⁺	M	25		20			[7]	
1.	RbAl(SO ₄) ₂ · 12H ₂ O	K ⁺	M	25		0,32			[7]	
1.	(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Rb ⁺	M	25		0,062				[127]
2.		Na ⁺	65	20			0,023±0,007			[127]
3.		K ⁺	40	20			1,17±0,07			[127]
4.		Rb ⁺	55	20			2,6±0,02			[127]
5.		Cs ⁺	50	20			0,55±0,05			[127]
1.	(NH ₄) ₂ Cu(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	TI ⁺	200	20			5,2±0,3			[142]
2.		K ⁺	M	25			2,7±0,5			[142]
1.	NiRb ₂ (SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	K ⁺	M	25		0,61			[98]	

Ln³⁺ (a) - {La³⁺, Sm³⁺, Eu³⁺, Tb³⁺, Ho³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺} Ln³⁺ (b) - {La³⁺, Eu³⁺, Yb³⁺, Lu³⁺}

M²⁺ (a) - {Ni²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Fe²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Ca²⁺}; ** - 0,2 molowy H₂SO₄;

M²⁺ (b) - {Ni²⁺, Mg²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Zn²⁺, Mn²⁺, Cd²⁺, Ca²⁺}

Lp.	Składnik (1) Makroskładnik	Składnik (2)	Ilość składnika (2) [ppm]	Tempe- ratura [°C]	Inne wa- runki	D _{2/1}		C _{f.s.} [%mol]	Litera- tura		
						D _{fr}	D _{eq}				
1.	(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Mg ²⁺	M	25		0,114±0,006		∞	[128]		
2.			M	50-570	25		0,101±0,004	0,060±0,004(23°C)		[129]	
3.			Fe ²⁺	M	20		0,14		∞	[130]	
4.			M	50-800	25		0,057±0,012	0,050±0,010(23°C)		[129]	
5.			Cu ²⁺	M	25		0,066±0,008		∞	[131]	
6.			M	70-650	25		0,114±0,004	0,103±0,020(23°C)		[129]	
7.			Co ²⁺	M	20		0,31±0,01		∞	[130]	
8.			M	200-950	25		0,20±0,01	0,20±0,02(23°C)		[129]	
9.			Zn ²⁺	M	25		0,25±0,05		∞	[131]	
10.			M	30-600	25		0,28±0,02	0,24±0,03(23°C)		[129]	
11.			Mn ²⁺	50-500	25		0,029±0,002	0,015±0,004(23°C)		[129]	
12.			Cd ²⁺	20-220	25		0,015±0,002	0,010±0,002(23°C)		[129]	
13.			Ca ²⁺	80-280	25		0,006±0,003				
1.	(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Zn ²⁺	200	25		1,33±0,03				[132]	
2.			Ni ²⁺	500	25		4,0±0,1				[132]
3.			Cu ²⁺	500	25		0,37±0,02				[132]
4.			Mg ²⁺	100	25		0,35±0,02				[132]
5.			Fe ²⁺	650	25		0,24±0,01				[132]
6.			Mn ²⁺	300	25		0,097±0,006				[132]
7.			Cd ²⁺	200	25		0,033±0,002				[132]
8.			Ca ²⁺	100	25		<0,002				[130]
9.			Ni ²⁺	M	20		3,2±0,1				[136]
10.			Zn ²⁺	440	20		1,29±0,02				[136]
11.			Cu ²⁺	430	20		0,51±0,01				[130]
12.		Fe ²⁺	M	20		0,32±0,01				[130]	
1.	(NH ₄) ₂ Cu(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Zn ²⁺	M	20		2,4±0,1				[134]	
2.			Ni ²⁺	M	25		15,4±2,4		∞	[131]	
3.			Mg ²⁺	M	25		0,63		∞	[142]	
4.			Co ²⁺	290	20		1,7			[136]	
1.	(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Cu ²⁺	M	20		0,41				[134]	
2.			Co ²⁺	400	20		0,77±0,01			[136]	
3.			Ni ²⁺	M	25		4,3±0,6			[131]	
4.		Fe ²⁺	M	20		0,28				[32]	
1.	(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Co ²⁺	M	20		3,1±0,1				[130]	
2.			Ni ²⁺	M	20		12,5±0,5			[137]	
3.			Zn ²⁺	M	20		4,4±0,2			[141]	
4.			Mg ²⁺	M	40		1,62			[128]	
1.		(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Ni ²⁺	M	20		8,7		∞	[140]	
2.			M	40		8,0±0,2		∞	[141]		
3.			Fe ²⁺	M	40		0,63±0,02		∞	[141]	
4.			Mn ²⁺	M	40		0,29±0,01		∞	[141]	
1.	(NH ₄) ₂ Mn(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Ni ²⁺	M	40		26,8±0,4		∞	[140]		
2.			Mg ²⁺	M	40		3,5±0,1		∞	[141]	
1.	K ₂ Zn(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Cu ²⁺	M	25		0,63		∞		[142]	
2.			Ni ²⁺	M	25		4,6±0,2		∞		[142]
1.	K ₂ Cu(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Ni ²⁺	M	25		2,9		∞		[142]	
2.			Co ²⁺	M	25		0,43		∞		[142]
3.		Zn ²⁺	M	25		1,1		∞		[142]	
1.	K ₂ Ni(SO ₄) ₂ · 6H ₂ O	Cu ²⁺	M	25		0,24		∞		[142]	
2.			Zn ²⁺	M	25		0,22±0,01		∞		[142]

Lp.	Składnik (1) Makroskładnik	Składnik (2)	Ilość składnika (2) [ppm]	Tempe- ratura [°C]	Inne wa- runki	$D_{2/1}$		$C_{f.s.}$ [%mol]	Litera- tura
						D_{sr}	D_{eq}		
1.	K ₂ SO ₄	Na ⁺	50	20		0,008±0,001			[133]
2.		Ag ⁺	60	20		0,048±0,0014			[133]
3.		Rb ⁺	M	20		0,12-1,58		∞	[135]
4.				200	20	0,13±0,01			[133]
5.			Cs ⁺	M	50	0,015±0,006		7,2	[124]
6.				400	20	0,004±0,001			[133]
7.			Tl ⁺	M	25	2,0±0,7		54	[145]
8.				500	20	1,16±0,06			[133]
1.	Na ₂ SO ₄	K ⁺	100	50		0,020±0,011			[146]
2.		Tl ⁺	660	50		0,045±0,013			
3.		Rb ⁺	200	50		0,059±0,013			
4.		Cs ⁺	300	50		0,015±0,003			
5.		Ag ⁺	80	50		6,5±0,6			
1.	Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	K ⁺	100	25		<0,009			[146]
2.		Tl ⁺	500	25		0,017			
3.		Rb ⁺	200	25		<0,005			
4.		Cs ⁺	400	25		<0,008			
5.		Ag ⁺	80	25		0,030			
1.	Tl ₂ SO ₄	Na ⁺	100	25		<0,030			[138]
2.		K ⁺	60-200	25		0,024±0,011			
3.		Rb ⁺	60-300	25		0,015±0,002			
4.		Cs ⁺	100-500	25		0,002±0,001			
5.		Ag ⁺	100	25		0,06±0,04			
1.	Rb ₂ SO ₄	K ⁺	M	25		0,63(ex)		∞	[135]
2.		Cs ⁺	M	25		0,046			[147]
1.	Cs ₂ SO ₄	Rb ⁺	M	25		0,181			[147]
1.	NaCl	K ⁺	M			0,005			[83]
2.		Tl ⁺	ślady	20		0,20			
1.	KCl	Na ⁺	M	25		0,007			[7]
2.		Rb ⁺	M	25		0,40			
3.		Cs ⁺	M	25		0,13			
4.		Tl ⁺	ślady			18,7			
1.	KBr	Rb ⁺	M	20		0,43			[7]
2.		Tl ⁺	ślady	20		25,6			
1.	KI	Rb ⁺	M	20		1,04			[7]
2.		Tl ⁺	ślady	20		98,2			
1.	RbCl	K ⁺	M	25		0,86			[7]
2.		Cs ⁺	M	25		0,05			
1.	RbI	K ⁺	M	25		0,226			[7]
2.		Cs ⁺	M	25		0,34			
1.	CsCl	Rb ⁺	M	25		0,16			[7]
1.	CsI	Rb ⁺	M	25		0,048			[7]
1.	KNO ₃	Rb ⁺	M	25		0,25			[143]
1.	RbNO ₃	K ⁺	M	25		0,052			[143]
2.		Cs ⁺	M	25		0,85			
1.	CsNO ₃	K ⁺	M	20		0,15			[7]
2.		Rb ⁺	M	25		0,17			
1.	KClO ₃	Rb ⁺	M	25		0,31			[7]
1.	RbClO ₃	K ⁺	M	25		0,05			[7]
2.		Cs ⁺	M	25		0,05			
1.	KClO ₄	Rb ⁺	M	25		1,9			[7]
1.	RbClO ₄	K ⁺	M	23		0,13			[7]
2.		Cs ⁺	M	23		0,15			

Lp.	Składnik (1) Makroskładnik	Składnik (2)	Ilość składnika (2) [ppm]	Tempe- ratura [°C]	Inne wa- runki	$D_{2/1}$		$C_{f.s.}$ [%mol]	Litera- tura	
						D_{sr}	D_{eq}			
1.	CsClO ₄	K ⁺	M	23		0,02			[7]	
2.		Rb ⁺	M	25		0,38				
1.	RbMnO ₄	K ⁺	M	25		0,08			[7]	
1.	CsMnO ₄	Rb ⁺	M	25		0,045			[7]	
1.	K ₂ CrO ₄	Rb ⁺	M	25		1,05			[7]	
1.	Rb ₂ CrO ₄	K ⁺	M	25		0,474			[7]	
2.		Cs ⁺	M	25		2,78				
1.	Cs ₂ CrO ₄	Rb ⁺	M	25		0,16			[7]	
1.	Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Mg ²⁺	M	25		0,19±0,10		3,7	[148]	
2.				44-230	25		0,17±0,02			[149]
3.			Co ²⁺	M	20		0,42±0,01		15,4	[150]
4.				280-580	25		0,40±0,02			[149]
5.			Cu ²⁺	320-500	25		0,080±0,009			[149]
6.			Zn ²⁺	47-400	25		0,35±0,02			[149]
7.			Mn ²⁺	1-26,5%	20		~0		0	[151]
8.				120-480	25		0,058±0,007			[149]
9.			Cd ²⁺	60-200	25		0,014±0,003			[149]
10.			Ca ²⁺	72-175	25		0,012±0,002			[149]
11.			Sr ²⁺	120-600	25		0,011±0,003			[149]
12.			Pb ²⁺	150-1250	25		0,016±0,002			[149]
13.			Ba ²⁺	500-950	25		0,016±0,004			[149]
1.	Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Mg ²⁺	200	20		1,22±0,11			[152]	
2.		Ni ²⁺	900	20		0,50±0,02				
3.		Cu ²⁺	600	20		0,028±0,004				
4.		Zn ²⁺	400	20		0,43±0,02				
5.		Mn ²⁺	600	20		0,24±0,01				
6.		Cd ²⁺	300	20		0,021±0,002				
7.		Ca ²⁺	200	20		0,005±0,002				
8.		Sr ²⁺	300	20		0,024±0,003				
1.	Ba(NO ₃) ₂	Pb ²⁺	ślady	25		0,11			[42]	
2.		Sr ²⁺	ślady	25		0,003			[50]	
1.	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Co ²⁺	M	25		0,39			[32]	
2.		Mn ²⁺	M	25		0,22				
3.		Zn ²⁺	M	25		0,24				
4.		Ni ²⁺	M	25		0,30				
5.		Ca ²⁺	mikr.			0,046				[7]
1.	Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Zn ²⁺	M	25		1,42			[32]	
2.		Ni ²⁺	M	25		1,48				
3.		Mg ²⁺	M	25		2,5				
4.		Co ²⁺	M	25		2,33				
1.	Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Mn ²⁺	M	20		0,70			[32]	
2.		Ni ²⁺	M	25		1,6				
3.		Mg ²⁺	M	25		2,8				
4.		Co ²⁺	M	25		2,14				

Lp.	Składnik (1) Makroskładnik	Składnik (2)	Ilość składnika (2) [ppm]	Tempe- ratura [°C]	Inne wa- runki	D _{2/1}		C _{f.s.} [%mol]	Litera- tura
						D _{fr}	D _{eq}		
1.	NiCl ₂ ·6H ₂ O	Mg ²⁺	70-470	20		0,009±0,005			[153]
2.		Cu ²⁺	M	25		0,11±0,09		2,2	[154]
3.				100-650	20	0,040±0,007			[153]
4.			Mn ²⁺	M	25	0,49±0,14		22	[155]
5.				100-700	20	0,40±0,02			[153]
6.			Co ²⁺	200-950	20	2,4±0,3		∞	[32,139]
7.				M	25	2,5			[156]
8.			Zn ²⁺	1-4%	25	0,25±0,08		<0,1	[156]
9.				70-600	20	0,014±0,005			[153]
10.			Fe ²⁺	M	15	1,82		73	[157]
11.				220-750	20	1,6±0,2			[153]
12.			Cd ²⁺	70-420	20	0,010±0,006			[153]
13.			Ca ²⁺	65-360	20	0,018±0,005			[153]
14.			Sr ²⁺	70-600	20	0,013±0,006			[153]
1.	CoCl ₂ ·6H ₂ O	Mg ²⁺	200	20	0,012±0,008				[152]
2.		Ni ²⁺	900	20	0,17±0,05				[152]
3.		Cu ²⁺	600	20	0,028±0,008				[152]
4.		Zn ²⁺	300	20	0,018±0,008				[152]
5.		Mn ²⁺	600	20	0,17±0,01				[152]
6.		Cd ²⁺	200	20	0,011±0,005				[152]
7.		Ca ²⁺	200	20	0,028±0,020				[152]
8.		Sr ²⁺	200	20	0,025±0,010				[152]
9.		Fe ²⁺	900	20	0,54±0,02				[152]
1.	MnCl ₂ ·4H ₂ O	Ni ²⁺	M	25	0,72				[155]
2.		Co ²⁺	M	25	0,35				[32,139]
3.		Mg ²⁺	M	25	0,12				[158]
4.		Fe ²⁺	M	25	1,04		29		[154]
5.		Ca ²⁺	M	20	0,007				[7]
1.	MgCl ₂ ·6H ₂ O	Ni ²⁺	800	25	0,140				[191]
2.		Cu ²⁺	500	25	< 0,009				[191]
3.		Co ²⁺	800	25	0,050				[191]
4.		Zn ²⁺	300	25	< 0,013				[191]
5.		Fe ²⁺	800	25	0,060				[191]
6.		Mn ²⁺	500	25	0,020				[191]
7.		Cd ²⁺	200	25	< 0,015				[191]
8.		Ca ²⁺	400	25	< 0,009				[191]
9.		Sr ²⁺	500	25	< 0,011				[191]
1.	SrCl ₂ ·6H ₂ O	Ni ²⁺	800	25	< 0,010				[191]
2.		Mg ²⁺	500	25	< 0,015				[191]
3.		Cu ²⁺	500	25	< 0,008				[191]
4.		Co ²⁺	800	25	< 0,019				[191]
5.		Zn ²⁺	300	25	< 0,005				[191]
6.		Fe ²⁺	800	25	< 0,010				[191]
7.		Mn ²⁺	500	25	< 0,007				[191]
8.		Cd ²⁺	200	25	< 0,007				[191]
9.		Ca ²⁺	400	25	< 0,014				[191]
10.			Ba ²⁺	1000	25	0,038			

Lp.	Składnik (1) Makroskładnik	Składnik (2)	Ilość składnika (2) [ppm]	Tempe- ratura [°C]	Inne wa- runki	D _{2/1}		C _{f.s.} [%mol]	Litera- tura
						D _{fr}	D _{eq}		
1.	Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Mg ²⁺	M	25	**	0,04		∞	[159]
2.		Zn ²⁺	M	25	**	0,30		∞	[160]
3.		Mn ²⁺	M	25	**	0,09		E	[22]
3.		Co ²⁺	M	25	**	25,0		∞	[159]
1.	Mg(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Mn ²⁺	M	25	**	0,27		∞	[22]
2.		Ni ²⁺	M	25	**	50,0		∞	[159]
3.		Co ²⁺	M	25	**	0,28		E	[22]
1.		Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Mg ²⁺	M	25	**	0,07		E
2.	Ni ²⁺		M	25	**	1,3		E	
3.	Zn ²⁺		M	25	**	0,30		E	
4.	Mg ²⁺		M	25	**	0,02			[159]
1.	Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	Zn ²⁺	M	25	**	9,1		∞	[160]
2.		Mn ²⁺	M	25	**	0,03			[22]
3.		Cd ²⁺	M	25	**	0,22		∞	[32]
1.	Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	Co ²⁺	M	25	**	3,6		∞	[160]
2.		Mn ²⁺	M	25	**	0,07		∞	[22]
3.		Ni ²⁺	M	25	**	0,15		∞	[160]
4.		Pb ²⁺	M	25	**	0,06		E	[32]
1.	Ni(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	Mg ²⁺	M	25	***	0,06		∞	[161]
2.		Mn ²⁺	M	25	***	0,25±0,04			[162]
3.		Zn ²⁺	M	25	***	0,59		∞	[162]
4.		Co ²⁺	M	25	***	1,28		∞	[163]
5.		Fe ²⁺	M	25	***	1,09		∞	[163]
1.	Mg(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	Zn ²⁺	M	25	***	12,5±4,2		∞	[162]
2.		Mn ²⁺	M	25	***	8,3±2,7			[161]
3.		Ni ²⁺	M	25	***	33		∞	[162]
4.		Co ²⁺	M	25	***	50±10		∞	[162]
5.		Fe ²⁺	M	25	***	20±5			[164]
6.		Cu ²⁺	M	25	***	2,28		37,7	[164]
7.		Cd ²⁺	M	25	***	1,62		24,1	[161]
1.	Co(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	Fe ²⁺	M	25	***	0,52±0,10			[162]
2.		Mg ²⁺	M	25	***	0,02±0,01			[162]
3.		Zn ²⁺	M	25	***	0,49±0,04			[162]
4.		Mn ²⁺	M	25	***	0,25±0,03			[163]
5.	Ni ²⁺	M	25	***	1,63		∞	[163]	
1.	Zn(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	Co ²⁺	M	25	***	2,0±0,2			[162]
2.		Fe ²⁺	M	25	***	1,05±0,13		∞	[162]
3.		Mg ²⁺	M	25	***	0,08±0,03			[162]
4.		Mn ²⁺	M	25	***	0,67±0,08			[162]
5.		Ni ²⁺	M	25	***	8,86			[162]
1.	Fe(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	Co ²⁺	M	25	***	1,9±0,3			[162]
2.		Mg ²⁺	M	25	***	0,05±0,01			[165]
3.		Cd ²⁺	M	25	***	0,45			[165]
4.		Mn ²⁺	M	25	***	0,54±0,10			[162]
5.	Ni ²⁺	M	25	***	2,13		∞	[163]	
6.	Zn ²⁺	M	25	***	0,95±0,14			[162]	
1.	Mn(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	Mg ²⁺	M	25	***	0,12±0,05			[162]
2.		Ni ²⁺	M	25	***	4,0±0,9			[162]
3.		Zn ²⁺	M	25	***	1,5±0,2			[162]
4.		Co ²⁺	M	25	***	4,0±0,9			[162]
5.		Fe ²⁺	M	25	***	1,85±0,47			[162]
1.	Cd(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	Fe ²⁺	M	25	***	2,22			[165]
2.		Zn ²⁺	M	25	***	1,5			[165]
3.		Mg ²⁺	M	25	***	0,08		21	[161]
4.		Mn ²⁺	M	25	***	1,27		∞	[166]

** - 2 % CH₃COOH, *** - 2 % HCOOH

Aneks 3

Tablica II

Niektóre właściwości chemiczne i fizykochemiczne badanych pierwiastków i ich jonów

Pierwiastek M	Elektroujemność (ϵ) [144]	Jon M^{n+}	Właściwości jonów M^{n+}			
			Konfiguracja elektronowa	Promień jonowy [Å] [177]	Twardość kationów ^a [eV]	CFSE ^b (jednostki Δ_{okt} ^c)
Ni	1,75	Ni ²⁺	[Ar]3d ⁸	0,70	0,29	121,88 [kJ/mol] (1,2)
Mg	1,23	Mg ²⁺	[Ne]	0,72	2,53	0 (0,0)
Cu	1,75	Cu ²⁺	[Ar]3d ⁹	0,73	-0,55	70,75 [kJ/mol] (0,6)
Co	1,70	Co ²⁺	[Ar]3d ⁷	0,735	0,44	88,90 [kJ/mol] (0,8)
Zn	1,66	Zn ²⁺	[Ar]3d ¹⁰	0,745	-1,02	0 (0,0)
Fe	1,64	Fe ²⁺	[Ar]3d ⁶	0,77	0,64	49,71 [kJ/mol] (0,4)
Mn	1,60	Mn ²⁺	[Ar]3d ⁵	0,82	0,69	0 (0,0)
Cd	1,46	Cd ²⁺	[Kr]4d ¹⁰	0,95	-2,04	0 (0,0)
Ca	1,04	Ca ²⁺	[Ar]	1,00	2,33	0 (0,0)
Sr	0,99	Sr ²⁺	[Kr]	1,16	2,15	0 (0,0)
Pb	1,55	Pb ²⁺	[Xe]5d ¹⁰ 6s ²	1,18		0 (0,0)
Ba	0,97	Ba ²⁺	[Xe]	1,36	1,84	0 (0,0)
Na	1,01	Na ⁺	[Ne]	1,02	0,02 ^d	0 (0,0)
K	0,91	K ⁺	[Ar]	1,38	-0,07 ^d	0 (0,0)
Rb	0,89	Rb ⁺	[Kr]	1,49	-0,18 ^d	0 (0,0)
Cs	0,86	Cs ⁺	[Xe]	1,70	-0,19 ^d	0 (0,0)
Tl	1,44	Tl ⁺	[Xe]5d ¹⁰ 6s ²	1,50	-1,88	0 (0,0)
Ag	1,42	Ag ⁺	[Kr]4d ¹⁰	1,15	-2,82	0 (0,0)
Cr	1,56	Cr ³⁺	[Ar]3d ³	0,615	2,06	(1,2)
		Fe ³⁺	[Ar]3d ⁵	0,645	2,22	0 (0,0)
Al	1,47	Al ³⁺	[Ne]	0,53	6,01	0 (0,0)
La	1,08	La ³⁺	[Xe]	1,06		
Lu	1,14	Lu ³⁺	[Xe]4f ¹⁴	0,85		
		NH ₄ ⁺		1,43		

^a - twardości obliczone przez Balarewa i współpr. [175], wg procedury Klopmana [176];^b - energia stabilizacji pola krystalicznego w wysokospinowych kompleksach oktaedrycznych [32];^c - w teoretycznych jednostkach dla rozszczępienia pola krystalicznego (10Dq) [173, 185];^d - twardości podane przez Tepavičarovą i współpr. [178].

Aneks 4

Tablica III

Entalpie swobodne tworzenia ΔG_f [kJ/mol] wybranych krystalohydratów, entalpie ich rozpuszczania w wodzie ΔH [kJ/mol] i entalpie swobodne tworzenia ich roztworów stałych ΔG_f [kJ/mol] [3, 71, 95, 114, 179, 180]

Lp.	Rodzaj krystalohydratu	ΔG_f [kJ/mol] tworzenia	ΔH [kJ/mol] rozpuszczania w wodzie	Nr mieszących się krystalohydratów	ΔG_f [kJ/mol] tworzenia stałych roztworów krystalohydratów		
					$x_1 = x_2 = 0,5$	$x_2 = 0,05$	$x_1 = 0,05$
1.	CoSO ₄ ·7H ₂ O	-2420	-15,0	4 + 5	-2,06	-0,71	-0,73
2.	FeSO ₄ ·7H ₂ O	-2500	-18,4	3 + 5	-1,76	-0,49	-0,50
3.	MgSO ₄ ·7H ₂ O	-2870	-13,3	1 + 3	-1,38	-0,46	-0,59
4.	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	-2550	-18,0	2 + 3		-0,54	-0,37
5.	NiSO ₄ ·7H ₂ O	-2460	-17,6	3 + 4	-1,53	-0,43	-0,42

Aneks 5

Tablica IV

Rozpuszczalności soli M(I) w różnych temperaturach *

M(I)	C [mol/dm ³]					m [mol/kg H ₂ O]				
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Temperatura 20°C										
Na ⁺	1,321	7,617	5,426	6,540	8,175	1,371	10,35	6,146	8,828	11,94
K ⁺	0,620	2,800	4,039	4,574	6,079	0,637	3,174	4,627	5,539	8,674
Rb ⁺	1,632	3,162	5,875	5,003	5,186	1,805	3,722	7,544	6,311	7,022
Cs ⁺	3,557	1,112	7,382	4,196	2,568	4,945	1,181	11,07	5,265	2,942
Tl ⁺	0,0956	0,3514	0,0142	0,017	0,0103	0,096	0,3577	0,0142	0,017	0,0103
Ag ⁺	0,0254					0,026	12,30			
Temperatura 20°C										
M(I)	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻		
K ⁺					0,604	0,130	3,178	0,405		
Rb ⁺					0,319	0,0846	3,581	0,0539		
Cs ⁺					0,287	0,0686	2,725	0,0102		
Temperatura 25°C										
M(I)	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Na ⁺	1,863	7,842	5,427	6,804	8,380	1,974	10,83	6,163	9,193	12,51
K ⁺	0,667	3,304	4,185	4,710	6,167	0,691	3,846	4,832	5,755	8,855
Rb ⁺	1,709	3,735	6,025	5,324	5,391	1,903	4,531	7,811	7,010	7,699
Cs ⁺	3,588	1,337	7,510	4,420	2,741	5,021	1,443	11,40	5,820	3,292
Tl ⁺	0,1082	0,4267	0,0167	0,0213	0,0121	0,1092	0,4357	0,0167	0,0202	0,0121
Ag ⁺	0,0268					0,0270	15,12			
Temperatura 25°C										
M(I)	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻	ClO ₃ ⁻	ClO ₄ ⁻	CrO ₄ ²⁻	MnO ₄ ⁻		
K ⁺					0,729	0,159	3,221	0,487		
Rb ⁺					0,397	0,0974	3,718	0,0780		
Cs ⁺					0,363	0,0861	2,901	0,0152		
Temperatura 50°C										
M(I)	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	Br ⁻	I ⁻
Na ⁺	2,933					3,283				
K ⁺	0,904					0,954				
Rb ⁺	2,044					2,366				
Cs ⁺	3,727					5,393				
Tl ⁺	0,179					0,183				
Ag ⁺	0,034					0,034				

* Gęstości nasyconych roztworów soli przy obliczaniu stężeń molowych zaczerpnięto z książek: Mullin J.W., Crystallization. Butterworth, London 1972; Woprosy fizycznej chemii roztworów elektrolitów, pod red. G.I. Mikulina, „Chimia”, Moskwa 1968, konkretnych artykułów źródłowych lub wyznaczono we własnym zakresie.

Tablica V

Rozpuszczalności soli M(II) w różnych temperaturach *

	C [mol/dm ³]					m [mol/kg H ₂ O]				
	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	CH ₃ COO ⁻	HCOO ⁻
M(II)	Temperatura 20°C									
Ni ²⁺	1,808					1,826				
Mg ²⁺	1,934					1,939				
Cu ²⁺	0,892					0,916				
Co ²⁺	1,472					1,667				
Zn ²⁺	2,571					2,613				
Fe ²⁺	1,037					1,092				
Mn ²⁺	3,403					3,597				
Cd ²⁺	3,336					3,648				
M(II)	Temperatura 20°C									
Ni ²⁺	2,408	4,194	4,285			2,481	5,154	4,829	0,943	0,137
Mg ²⁺	2,689	3,995	4,840			2,783	4,660	5,723	4,427	1,269
Cu ²⁺	1,256	5,072	4,707			1,260	6,867	5,529		0,492
Co ²⁺	2,116	4,314	3,718			2,220	5,525	4,049		0,3377
Zn ²⁺	3,189	4,594	10,23			3,337	6,293	27,60		0,335
Fe ²⁺	1,670	3,765	4,331			1,729	4,669	4,932		
Mn ²⁺	3,810	5,579	4,887			4,157	7,422	5,889	3,730	0,452
Cd ²⁺	3,364	4,568	5,051			3,670	6,345	6,204		0,691
Ca ²⁺	0,015	5,049	5,550			0,015	7,993	6,811	2,184	1,276
Sr ²⁺	<0,001	2,791	3,010			<0,001	3,291	3,320	1,990	0,704
Pb ²⁺	<0,001	1,520	<0,1			<0,001	1,684	<0,1	1,378	
Ba ²⁺	<0,001	0,335	1,556			<0,001	0,340	1,717		
M(II)	Temperatura 25°C									
Ni ²⁺	2,577	4,409	4,472			2,660	5,475	5,139	0,943	0,146
Mg ²⁺	2,903	4,208	4,872			3,026	4,805	5,786	4,608	1,192
Cu ²⁺	1,367	5,698	4,792			1,376	8,020	5,646	0,284	0,628
Co ²⁺	2,314	4,487	3,738			2,410	5,650	4,320	1,453	0,168
Zn ²⁺	3,383	5,058	10,47			3,576	6,823	30,47	1,688	0,366
Fe ²⁺	1,874	3,916	4,390			1,964	4,978	5,040		0,301
Mn ²⁺	3,909	6,183	5,118			4,293	8,915	6,148	3,730	0,462
Cd ²⁺	3,379	4,719	5,259			3,678	6,700	6,609	4,314	0,702
Ca ²⁺	0,015	5,647	6,080			0,015	8,675	7,646	2,151	1,299
Sr ²⁺	<0,001	3,082	3,101			<0,001	3,741	3,508	1,930	0,721
Pb ²⁺	<0,001	1,637	<0,1			<0,001	1,812	<0,1	1,694	
Ba ²⁺	<0,001	0,433	1,717			<0,001	0,386	1,790		
M(II)	Temperatura 50°C									
Ni ²⁺	3,243					3,349				
Mg ²⁺	3,835					4,176				
Cu ²⁺	2,067					2,130				
Co ²⁺	3,320					3,387				
Zn ²⁺	4,238					4,679				
Fe ²⁺	3,035					3,215				
Mn ²⁺	3,678					3,773				
Cd ²⁺	3,383					3,700				
Ca ²⁺	0,015					0,015				

Tablica VI

Rozpuszczalności ałunów oraz soli podwójnych typu M₂M^{II}(SO₄)₂·6H₂O

	C [mol/dm ³]				m [mol/kg H ₂ O]			
	20°C	23°C	25°C	40°C	20°C	23°C	25°C	40°C
M(II)	(NH ₄) ₂ M ^{II} (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O				(NH ₄) ₂ M ^{II} (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O			
Ni ²⁺	0,225	0,247	0,261	0,407	0,226	0,249	0,264	0,419
Mg ²⁺	0,682	0,718	0,742	0,950	0,712	0,752	0,779	1,022
Cu ²⁺	0,624	0,666	0,695		0,664	0,713	0,746	
Co ²⁺	0,516	0,549	0,570		0,540	0,577	0,601	
Zn ²⁺	0,412	0,458	0,462		0,426	0,442	0,486	
Fe ²⁺	0,863	0,909	0,939	1,174	0,946	1,003	1,042	1,355
Mn ²⁺	1,094	1,125	1,145	1,571	1,244	1,286	1,313	1,949
Cd ²⁺	1,446	1,500	1,536		1,946	2,050	2,120	
M(II)	K ₂ M ^{II} (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O				K ₂ M ^{II} (SO ₄) ₂ ·6H ₂ O			
Ni ²⁺			0,203				0,206	
Mg ²⁺			0,849				0,938	
Cu ²⁺			0,339				0,350	
Co ²⁺			0,497				0,530	
Zn ²⁺			0,387				0,383	
Fe ²⁺			0,960				1,119	
M(I)	M ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O				M ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O			
Na ⁺	1,507		1,4288		1,893		1,7663	
K ⁺	0,179		0,2039		0,181		0,2064	
Rb ⁺	0,127		0,1397		0,128		0,1418	
Cs ⁺	0,381		0,4308		0,429		0,4955	
Tl ⁺	0,059		0,0658		0,060		0,0666	
NH ₄ ⁺	0,225		0,2811		0,226		0,2640	
M(I)	M ^I Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O				M ^I Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O			
Na ⁺	1,538		1,556		1,683		1,705	
NH ₄ ⁺	0,232		0,273		0,233		0,274	
K ⁺	0,225		0,265		0,226		0,267	
Rb ⁺	0,0493		0,0595		0,0493		0,0595	
Tl ⁺	0,147		0,188		0,151		0,194	
Cs ⁺	0,0116		0,0137		0,0116		0,0137	
M(I)	M ^I Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O				M ^I Fe(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O			
NH ₄ ⁺	1,464		1,517		1,526		1,616	
Rb ⁺	0,176		0,284		0,180		0,292	
Tl ⁺	0,536		0,671		0,615		0,799	
Cs ⁺	0,0131		0,0203		0,0132		0,0203	
M(I)	M ^I Cr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O				M ^I Cr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O			
NH ₄ ⁺	0,284 ⁽¹⁾		0,404 ⁽¹⁾		0,288 ⁽¹⁾		0,410 ⁽¹⁾	
NH ₄ ⁺	0,395 ⁽²⁾		0,513 ⁽²⁾		0,398 ⁽²⁾		0,532 ⁽²⁾	
K ⁺	0,362		0,431		0,369		0,442	
Rb ⁺	0,0707		0,0779		0,0708		0,0784	
Tl ⁺	0,186		0,248		0,193		0,261	
Cs ⁺	0,0106		0,0150		0,0110		0,015	

⁽¹⁾ - odmiana fioletowa⁽²⁾ - odmiana zielona

Aneks 6

AKTYWNOŚCI SOLI W NASYCONYCH ROZTWORACH WODNYCH (γ_{M01} , γ_{M02})

Wartości aktywności badanych soli w nasyconych roztworach wodnych (zarówno doświadczalne, jak i obliczeniowe) podane są w różnych zestawieniach [169] lub konkretnych publikacjach źródłowych [55, 170-171, 181], część z nich jest możliwa do obliczenia w 25°C za pomocą ogólnego wzoru zaproponowanego przez Pitzera [172]:

$$\ln \gamma_{\pm} = |z_M \cdot z_X| \cdot f^r + m \left(\frac{2\nu_M \nu_X}{\nu} \right) \cdot B_{MX}^r + m^2 \left[\frac{2(\nu_M \nu_X)^{\frac{3}{2}}}{\nu} \right] \cdot C_{MX}^r, \quad (A)$$

gdzie: $\ln \gamma_{\pm} = \frac{(\nu_M \ln \gamma_M + \nu_X \ln \gamma_X)}{\nu}$; γ_M , γ_X , γ_{\pm} – molalne współczynniki aktywności: kationu M,

anionu X i średni;

ν_M , ν_X – liczba kationów i anionów w soli $M\nu_M X\nu_X$;

$\nu_M + \nu_X = \nu$; z_M , z_X – ich ładunki;

$$f^r = -A^{\phi} \left[\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \cdot \ln(1+b \cdot \sqrt{I}) \right]; A^{\phi} = 0,3915 \text{ kg}^{1/2} \text{ mol}^{-1/2} \text{ w } 25^{\circ}\text{C},$$

$A^{\phi} = 0,3882 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ w 20°C $b = 1.2 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$ dla wszystkich soli;

$$I = \frac{1}{2} \sum m_i z_i^2 = \frac{1}{2} (m_M \cdot z_M^2 + m_X \cdot z_X^2) - \text{moc jonowa roztworu}$$

$$B_{MX}^r = 2\beta_{MX}^{(0)} + \frac{2\beta_{MX}^{(1)}}{\alpha_1^2 \cdot I} \left[1 - \left(1 + \alpha_1 \sqrt{I} - \frac{\alpha_1^2 \cdot I}{2} \right) \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) \right] + \frac{2\beta_{MX}^{(2)}}{\alpha_2^2 \cdot I} \left[1 - \left(1 + \alpha_2 \sqrt{I} - \frac{\alpha_2^2 \cdot I}{2} \right) \exp(-\alpha_2 \sqrt{I}) \right]$$

$$C_{MX}^r = \frac{3}{2} C_{MX}^{\phi}$$

Parametry: α_1 , α_2 są jednakowe dla tego samego typu soli, ale parametry: $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ oraz C^{ϕ} są różne dla każdej soli i wraz z zakresem stężeniowym stosowalności (m_{MAX}) podane dla niektórych z nich przez Pitzera [172].

Obliczenie współczynników aktywności możliwe jest wtedy, gdy znane są parametry: α_1 , α_2 , $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ i C^{ϕ} oraz stężenie nasyconego roztworu danej soli mieści się w stężeniowym zakresie stosowalności tych parametrów.

Oba warunki są spełnione dla roztworów wszystkich rozważanych siarczanów M(II) [172], z roztworów azotanów jedynie dla nasyconego $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ i $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ [172] oraz $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ [171]. W przypadku pozostałych azotanów M(II) stężeniowe zakresy stosowalności parametrów w równaniu (A) nie obejmują stężeń ich roztworów nasyconych, a dla $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$ brak w ogóle takich parametrów. Dla nasyconych roztworów

chlorków M(II) takie obliczenie jest możliwe jedynie dla SrCl_2 i BaCl_2 , a w przypadku octanów i mrówczanów M(II) brak parametrów α_1 , α_2 , $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ i C^{ϕ} nie pozwala na obliczenie ich współczynników aktywności. Dla nasyconych roztworów ałunów i soli podwójnych typu $M_2M''(\text{SO}_4)_2$ można przyjąć za Hillem et al. [55], że współczynniki aktywności są proporcjonalne do pierwiastka kwadratowego ze stężeń roztworów nasyconych (por. równanie (27) pkt. 4.1.). Współczynniki aktywności azotanów, halogenków i siarczanów M(I) soli są dostępne bezpośrednio, a także możliwe do obliczenia (znane są parametry w równaniu (A)); dla pozostałych rozważanych soli M(I) brak jest na ogół tych danych. W niektórych przypadkach możliwe jest jednak obliczenie przybliżonych wartości γ_{\pm} za pomocą równania uproszczonego $\ln \gamma_{\pm} = -|z_M \cdot z_X| A^{\phi} \left[\frac{\sqrt{I}}{1+b\sqrt{I}} + \frac{2}{b} \cdot \ln(1+b \cdot \sqrt{I}) \right]$, gdy odpowiednie sole nie są zbyt dobrze rozpuszczalne w wodzie.

Wartości doświadczalne współczynników aktywności, jak i obliczone przedstawione są w tablicach 7 abc i 8 ab. Związane są one z temperaturą 25°C.

Obliczenia współczynników aktywności w temperaturach innych niż 25°C oparte zostały na pochodnych temperaturowych parametrów $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$, C^{ϕ} , które dostępne były dla nielicznych z rozważanych soli. Najpierw dla tych soli obliczono powyższe parametry w temperaturze 20°C, a na ich podstawie współczynniki aktywności tych soli i oszacowano średnią zmianę γ_{\pm} oraz średnią zmianę parametrów $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ oraz C^{ϕ} w zakresie temperatur 20–25°C. Takie same średnie zmiany tych wielkości z temperaturą przyjęto dla pozostałych soli tego samego typu. Pozwoliło to oszacować współczynniki aktywności w temperaturze 20°C dla siarczanów M(II), chlorków, bromków, jodków i siarczanów M(I). Najwyższe względne różnice współczynników aktywności siarczanów M(II) ($\Delta[\%] = \frac{(\gamma_{\pm})_{20^{\circ}\text{C}} - (\gamma_{\pm})_{25^{\circ}\text{C}}}{(\gamma_{\pm})_{25^{\circ}\text{C}}} \cdot 100\%$), dla których znane były pochodne temperaturowe, nie

przekraczały 27% (MnSO_4 – tablica 9a). Różnice te były niewiele większe do różnic pomiędzy współczynnikami aktywności w tej samej temperaturze (25°C), podanymi w różnych pracach (ponad 23% dla MnSO_4 – tablica 7a).

W 2°C i 50°C odpowiednie różnice $\Delta[\%]$ były większe i z tego względu zrezygnowano z prób oszacowania γ_{\pm} w tych temperaturach. Po obliczeniu aktywności siarczanów M(II) w ich nasyconych roztworach wodnych w temperaturach 20°C i 25°C wyznaczono aktywności w temperaturach 20–25°C przez interpolację.

Wartości współczynników aktywności azotanów i chlorków M(II) w temperaturze 20°C przyjęto za zbliżone do wartości doświadczalnych w 25°C, zamieszczonych w tablicach

7 bc, gdyż w wielu przypadkach stężenia nasyconych roztworów tych soli nie mieściły się w stężeniowym zakresie stosowalności parametrów $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$ oraz C^ϕ dla tych soli. Zastosowanie w tym przypadku powyższych parametrów do obliczeń współczynników aktywności prowadziło z reguły do dużych (przedstawionych w tablicach 7b i 7c) względnych różnic współczynników obliczonych i doświadczalnych nawet w 25°C.

Po obliczeniu lub oszacowaniu współczynników aktywności (i aktywności) soli w ich nasyconych roztworach binarnych w temperaturach 20 i 25°C, obliczono współczynniki aktywności śladowych ilości jonów metali (mikroskładników) w nasyconych roztworach różnych makroskładników (γ_{m2}). Obliczenia przeprowadzono dwoma sposobami:

1) przez wykorzystanie parametrów $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$, C^ϕ w równaniu (A) dla soli MX (mikroskładnika), ale wstawienie do wyrażenia na moc jonową (I) w tym równaniu stężenia molalnego soli NX (makroskładnika) – m ,

2) przez wykorzystanie wzoru na obliczanie aktywności MX w mieszaninach elektrolitów MX i NX (o takim samym anionie), po wprowadzeniu pewnych założeń upraszczających postulowanych przez samego Pitzera [172]:

$$\ln \gamma_{MX} = z^2 \cdot f^r + m \{ B_{MX} + y B_{NX}^{\phi} + m [(1,5 - y) C_{MX}^{\phi} + y C_{NX}^{\phi}] \} \quad (B)$$

gdzie: γ_{MX} – średni współczynnik aktywności mikroskładnika (MX) w roztworze nasyconym makroskładnika (NX), y – ułamek molowy makroskładnika ($y \approx 1$), m – stężenie molalne nasyconego roztworu NX, $B_{MX} = \beta_{MX}^{(0)} + \beta_{MX}^{(1)} \cdot g(\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{MX}^{(2)} g(\alpha_2 \sqrt{I})$

$$g(x) = 2 \frac{1 - (1+x)\exp(-x)}{x^2}, \quad x = \alpha_1 \sqrt{I} \quad \text{lub} \quad x = \alpha_2 \sqrt{I}$$

$$B_{NX}^{\phi} = \beta_{NX}^{(0)} + \beta_{NX}^{(1)} \cdot \exp(-\alpha_1 \sqrt{I}) + \beta_{NX}^{(2)} \exp(-\alpha_2 \sqrt{I})$$

parametry: $\beta^{(0)}$, $\beta^{(1)}$, $\beta^{(2)}$, C^ϕ mają taką samą wartość jak w równaniu (A).

Porównanie wartości γ_{MX} (γ_{m2}) obliczonych oboma sposobami (tablica 12) wskazuje, że największe różnice między nimi (ok. 39%) występują w przypadku makroskładników $MnSO_4$ i $CdSO_4$. Dla pozostałych makroskładników różnice te nie przekraczają 21%. Takie obliczenie współczynników γ_{m2} jest prawidłowe pod warunkiem, że jedna z soli (MX^*) nie jest ciałem stałym o ograniczonej rozpuszczalności. Gdyby tak było, obliczenie jej współczynnika aktywności w nasyconym roztworze lepiej rozpuszczalnej soli wymagałoby ekstrapolacji zależności $a_w = f(m_{MX^*})$ i $(\gamma_{\pm})_{MX^*} = f(m_{MX^*})$ do takiego zakresu aktywności wody a_w , jaki nie jest nigdy osiągalny w roztworach MX^* . Wiarygodność takiej ekstrapolacji nie jest na ogół możliwa do sprawdzenia. [104,172]. Stąd obliczone w takim przypadku wartości γ_{m2} zaznaczono w tablicach 11–12 kursywą.

Tablica VII
Porównanie współczynników aktywności w nasyconych roztworach soli w temperaturze 25°C, obliczonych za pomocą równania (A) [172], z danymi literaturowymi. $A^\# = 0,3915 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, $b = 1,2 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$

a) Siarczany MSO_4 : $\nu_M = 1$, $\nu_X = 1$, $\nu = 2$; $z_M = 2$, $z_X = -2$; $\alpha_1 = 1,4 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$; $\alpha_2 = 12 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$

MSO ₄	m	f ^r	Parametry w równaniu (1)				*	B ^r _{MX}	C ^r _{MX}	(γ _±) _{obl}	(γ _±) _{lit}	Lit.	Δ** [%]
			β ⁽⁰⁾	β ⁽¹⁾	β ⁽²⁾	C ^φ							
NiSO ₄	2,660	-1,2989	0,1702	2,907	-40,06	0,0366	2,5	0,5808	0,0549	0,0384	0,0368	[169]	4,3
MgSO ₄	3,026	-1,3358	0,2150	3,365	-32,74	0,0280	3,6	0,6827	0,0420	0,0565	0,0508	[169]	11,2
CuSO ₄	1,376	-1,1144	0,2340	2,527	-48,33	0,0044	1,4	0,8340	0,0066	0,0370	0,0365	[169]	1,4
CoSO ₄	2,410	-1,2706	0,1631	3,346	-30,70	0,0370	2,4	0,6550	0,0556	0,0415	0,0417	[170]	-0,5
ZnSO ₄	3,576	-1,3842	0,1949	2,883	-32,81	0,0290	3,5	0,5716	0,0435	0,0530	0,0488	[169]	7,9
FeSO ₄	1,964	-1,2128	0,1987	2,973	-38,18	0,0224	2,0	0,7373	0,0335	0,0379	0,0425	[104]	-10,9
MnSO ₄	4,293	-1,4378	0,2053	2,938	-38,94	0,0166	5,0	0,5590	0,0249	0,0554	0,0450	[169]	23,1
CdSO ₄	3,678	-1,3924	0,2053	2,617	-48,07	0,0114	3,5	0,5535	0,0171	0,0368	0,0374	[169]	-1,6
CaSO ₄	0,015	-0,2423	0,2000	3,197	-54,24	0	0,011	-7,587	0	0,3386			
SrSO ₄	0,0001	-0,0231	0,2200	2,880	-41,80	0,0190		-62,49	0,0285	0,9060			

b) Azotany $M(NO_3)_2$: $\nu_M = 1$, $\nu_X = 2$, $\nu = 3$; $z_M = 2$, $z_X = -1$; $\alpha_1 = 2,0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$; $\alpha_2 = 1 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$ [171]

Ni(NO ₃) ₂	m	f ^r	Parametry w równaniu (1)				*	B ^r _{MX}	C ^r _{MX}	(γ _±) _{obl}	(γ _±) _{lit}	Lit.	Δ** [%]
			β ⁽⁰⁾	β ⁽¹⁾	β ⁽²⁾	C ^φ							
Ni(NO ₃) ₂	5,475	-1,4247	0,2879	1,4372	0,303	-0,00189	5,5	0,6588	-0,00284	6,05	6,08	[171]	-0,5
Mg(NO ₃) ₂	4,801	-1,3863	0,3671	1,5847	0	-0,02062	2	0,7898	-0,03094	2,56	4,92	[169]	-48,0
Cu(NO ₃) ₂	8,020	-1,5379	0,2808	1,7323	0	-0,00838	8	0,5976	-0,01257	5,99	5,86	[169]	2,2
Co(NO ₃) ₂	5,650	-1,4339	0,3119	1,6905	0	-0,00762	5,5	0,6740	-0,01142	4,58	4,44	[169]	3,2
Zn(NO ₃) ₂	6,823	-1,4897	0,3485	1,9163	0	-0,01567	2	0,7440	-0,02351	5,62	8,20	[169]	-31,5
Mn(NO ₃) ₂	8,915	-1,5696											
Cd(NO ₃) ₂	6,700	-1,4843	0,2865	1,6680	0	-0,02565	2,5	0,6147	-0,03847	0,48	1,18	[169]	-59,3
Ca(NO ₃) ₂	8,675	-1,5678	0,2108	1,4093	0	-0,02014	2	0,4482	-0,03021	0,10	0,856	[169]	-88,3
Sr(NO ₃) ₂	3,741	-1,3140	0,1346	1,3800	0	-0,01992	2	0,3319	-0,02989	0,17	0,213	[169]	-20,2
Pb(NO ₃) ₂	1,812	-1,1111	-0,0362	0,2850	0	0,00533	2	-0,0448	0,00800	0,10	0,102	[169]	-2,0
Ba(NO ₃) ₂	0,386	-0,7249	-0,0323	0,8025	0	0	0,4	0,2483	0	0,27	0,264	[169]	2,3

c) Chlorki MCl_2 : $\nu_M = 1$, $\nu_X = 2$, $\nu = 3$; $z_M = 2$, $z_X = -1$; $\alpha_1 = 2,0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$

NiCl ₂	m	f ^r	Parametry w równaniu (1)				*	B ^r _{MX}	C ^r _{MX}	(γ _±) _{obl}	(γ _±) _{lit}	Lit.	Δ** [%]
			β ⁽⁰⁾	β ⁽¹⁾	β ⁽²⁾	C ^φ							
NiCl ₂	5,139	-1,4061	0,3499	1,530	0	-0,00471	2,5	0,7499	-0,0070	7,20	4,80	[169]	50,0
MgCl ₂	5,786	-1,4409	0,3524	1,6815	0	-0,00519	4,5	0,7534	0,0078	30,6	31,6	[169]	-3,2
CuCl ₂	5,646	-1,4337	0,2966	1,3913	0	-0,03602	2	0,6346	-0,0540	0,264	0,663	[169]	-60,2
CoCl ₂	4,320	-1,3556	0,3643	1,4753	0	-0,01522	3	0,7862	-0,0230	2,76	2,48	[169]	11,3
ZnCl ₂	30,47	-1,9467	0,2282	1,7314	0	-0,06553	1,5	0,4660	-0,0980	6,10 ⁶⁹	4,83	[169]	-100
FeCl ₂	5,040	-1,4004	0,3359	1,5323	0	-0,00861	2	0,7230	-0,0130	4,22	2,65	[169]	59,2
MnCl ₂	6,148	-1,4588	0,3322	1,5146	0	-0,02269	4	0,7057	-0,0340	1,56	1,93	[169]	-19,2
CdCl ₂	6,609	-1,4802	0,3000	1,600	0	-0,0500		0,6405	-0,0750	0,0314	0,0260	[169]	20,8
CaCl ₂	7,646	-1,5236	0,3053	1,7085	0	0,00215	4,3	0,6480	0,00323	50,1	41,2	[169]	21,6
SrCl ₂	3,508	-1,2956	0,2858	1,6673	0	-0,00130	4	0,6524	-0,0020	1,51	1,52	[169]	0,66
BaCl ₂	1,790	-1,1077	0,2628	1,4963	0	-0,01938	1,8	0,6718	-0,0290	0,455	0,454	[169]	0,22

* – górna stężeniowa granica stosowalności parametrów w równaniu (A)

$$** - \Delta[\%] = \frac{(\gamma_{\pm})_{obl} - (\gamma_{\pm})_{lit}}{(\gamma_{\pm})_{lit}} \cdot 100\%$$

Tablica VIII

Porównanie współczynników aktywności w nasyconych roztworach soli w temperaturze 25°C, obliczonych za pomocą równania (A) [172], z danymi literaturowymi. $A^\circ = 0,3915 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, $b = 1,2 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$

a) Siarczany $M^I_2SO_4$, chromiany(VI) $M^I_2CrO_4$: $\nu_M = 2$, $\nu_X = 1$, $\nu = 3$; $z_M = 1$, $z_X = -2$; $\alpha_1 = 2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$

	m	f ^r	Parametry w równaniu (1)				*	B ^r _{MX}	C ^r _{MX}	(γ _±) _{obl.}	(γ _±) _{lit.}	Lit.	Δ ^{**} [%]
			β ⁽⁰⁾	β ⁽¹⁾	β ⁽²⁾	C ^φ							
Na ₂ SO ₄	1,974	-1,1344	0,0187	1,0995	0	0,00555	4	0,13448	0,00832	0,157	0,156	[169]	0,64
K ₂ SO ₄	0,691	-0,8614	0,0500	0,7793	0	0	0,7	0,29066	0	0,233	0,230	[169]	1,48
Rb ₂ SO ₄	1,903	-1,1244	0,0579	1,1108	0	-0,00010	1,8	0,21769	-0,00015	0,183	0,183	[169]	0,08
Cs ₂ SO ₄	5,021	-1,3993	0,0714	1,2008	0	0,00291	5	0,18302	0,00437	0,255	0,173	[169]	47,5
Tl ₂ SO ₄	0,109	-0,4740	0	0	0	0	0,1	0	0	0,388	0,337	[169]	15,0
Ag ₂ SO ₄	0,027	-0,2748	0	0	0	0	0,01	0	0	0,577			
Cs ₂ SO ₄	5,021	-1,3393	0,0838	1,1108	0	-0,0060	1,8	0,2148	-0,0090	0,167	0,173	[169]	-3,3
K ₂ CrO ₄	3,221	-1,2712	0,0758	1,239	0	-0,00078	3,5	0,21731	-0,00117	0,196	0,195	[169]	0,5

b) Azotany MNO₃, chlorki MCl, bromki MBr, jodki MI, chlorany(V) MClO₃, chlorany(VII) MClO₄:

$\nu_M = 1$, $\nu_X = 1$, $\nu = 2$; $z_M = 1$, $z_X = -1$; $\alpha_1 = 2,0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$

	m	f ^r	Parametry w równaniu (1)				*	B ^r _{MX}	C ^r _{MX}	(γ _±) _{obl.}	(γ _±) _{lit.}	Lit.	Δ ^{**} [%]
			β ⁽⁰⁾	β ⁽¹⁾	β ⁽²⁾	C ^φ							
NaNO ₃	10,80	-1,303	0,0068	0,1783	0	-0,00072	6	0,02202	-0,00108	0,304	0,323	[169]	-5,9
KNO ₃	3,84	-1,018	-0,0816	0,0494	0	0,0066	3,8	-0,1564	0,0099	0,229	0,234	[169]	-2,1
RbNO ₃	4,52	-1,0613	-0,0789	-0,0172	0	0,00529	4,5	-0,1598	0,007935	0,198	0,199	[169]	-0,5
CsNO ₃	1,40	-0,768	-0,0758	-0,0669	0	0	1,4	-0,1742	0	0,364	0,368	[169]	-1,1
TiNO ₃	0,420	-0,5181	-0,1050	-0,378	0	0	0,4	-0,4807	0	0,487	0,494	[169]	-1,4
NaCl	4,159	-1,1648	0,0785	0,2664	0	0,00127	5	0,17562	0,001905	1,007	1,013	[169]	0,4
KCl	4,830	-1,0791	0,0484	0,2122	0	-0,00084	4,8	0,11982	-0,00126	0,589	0,588	[169]	0,2
RbCl	7,380	-1,2101	0,0632	0,1540	0	-0,00110	7,8	0,09661	-0,00165	0,572	0,573	[169]	-0,2
CsCl	11,37	-1,3178	0,0748	0,0397	0	-0,00050	7,4	0,07134	-0,00074	0,547	0,516	[169]	6,0
TlCl	0,017	-0,1379	0	0	0	0	0,02	0	0	0,871			
NaBr	9,170	-1,2564	0,0973	0,2791	0	0,00116	4	0,21022	0,00174	2,265	2,030	[169]	11,6
KBr	5,736	-1,1257	0,0569	0,2212	0	-0,00180	5,5	0,13399	-0,0027	0,640	0,641	[169]	-0,16
RbBr	6,890	-1,1762	0,0396	0,1530	0	-0,00144	5	0,09074	-0,00216	0,520	0,527	[169]	-1,3
CsBr	5,800	-1,1287	0,0279	0,0139	0	0,00004	5	0,05705	0,00006	0,451	0,452	[169]	-0,22
TlBr	0,020	-0,1503	0	0	0	0	0,02	0	0	0,860			
NaI	12,18	-1,3400	0,1193	0,3434	0	0,0018	5,5	0,25321	0,0027	3,317	2,48	[169]	-7,0
KI	1,96	-1,2498	0,0746	0,2517	0	-0,00414	4,5	0,16363	-0,00021	0,754	0,836	[169]	0,3
RbI	7,68	-1,2064	0,0397	0,1330	0	-0,00101	5	0,08876	-0,0007	0,536	0,533	[169]	0,56
CsI	5,30	-0,9808	0,0244	0,0262	0	-0,00368	3	0,05294	-0,00348	0,421	0,426	[169]	-1,2
TlI	0,012	-0,1189	0	0	0	0	0,01	0	0	0,888			
KClO ₃	0,729	-0,6337	-0,1290	0,2565	0	0		-0,1252	0	0,490	0,518	[169]	-5,4
RbMnO ₄	0,078	-0,2700	0	0	0	0		0	0	0,763			
CsMnO ₄	0,015	-0,1320	0	0	0	0		0	0	0,876			
KClO ₄	0,159	-0,3604	0	0	0	0		0	0	0,697			
RbClO ₄	0,097	-0,2964	0	0	0	0		0	0	0,734			
CsClO ₄	0,086	-0,2818	0	0	0	0		0	0	0,754			

* - górna stężeniowa granica stosowności parametrów w równaniu (A)

$$\text{**} - \Delta[\%] = \frac{(\gamma_{\pm})_{obl.} - (\gamma_{\pm})_{lit.}}{(\gamma_{\pm})_{lit.}} \cdot 100\%$$

Tablica IX

Współczynniki aktywności w nasyconych roztworach soli w temperaturze 20°C obliczone za pomocą równania (A) [172], po wyznaczeniu parametrów Pitzera (β⁽⁰⁾, β⁽¹⁾, β⁽²⁾, C^φ)_{20°C};

(* - oszacowane parametry Pitzera i obliczone na ich podstawie współczynniki γ_±;

$A^\circ = 0,3882 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, $b = 1,2 \text{ (kg/mol)}^{1/2}$

a) Siarczany MSO₄: $\nu_M = 1$, $\nu_X = 1$, $\nu = 2$; $z_M = 2$, $z_X = -2$; $\alpha_1 = 1,4 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$, $\alpha_2 = 12 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$

MSO ₄	m	f ^r	Parametry w równaniu (1)				C _{max}	Lit.	B ^r _{MX}	C ^r _{MX}	(γ _±) _{obl.}	Δ ^{**} [%]
			β ⁽⁰⁾	β ⁽¹⁾	β ⁽²⁾	C ^φ						
NiSO ₄	2,481	-1,2681	0,1862	2,770	-37,70	0,0126			0,6194*	0,0189*	0,0327*	-14,5
MgSO ₄	2,783	-1,3006	0,2185	3,289	-31,48	0,0254	2	[172]	0,7140	0,0381	0,0539	-4,6
CuSO ₄	1,260	-1,0814	0,2560	2,408	-45,97	-0,0196	1	[172]	0,8896	-0,0294	0,0387	4,7
CoSO ₄	2,220	-1,2368	0,1974	3,252	-30,55	0,0140			0,7411*	0,0210*	0,0408*	-1,6
ZnSO ₄	3,337	-1,3526	0,2132	2,767	-31,15	0,0092	1	[172]	0,6144	0,0138	0,0405	-23,6
FeSO ₄	1,729	-1,1673	0,2406	2,899	-38,03	-0,0076		[181]	0,8551	-0,0113	0,0398	4,9
MnSO ₄	4,157	-1,4163	0,2058	2,942	-38,96	0,00423		[181]	0,5653	0,0063	0,0405	-26,8
CdSO ₄	3,670	-1,3801	0,2193	2,532	-45,46	0,0082	1	[172]	0,5782	0,0123	0,0395	7,2
CaSO ₄	0,015	-0,2402	0,2000	2,925	-51,66	0	0,02	[172]	-7,388	0	0,3424	11,3

b) Siarczany M^I₂SO₄: $\nu_M = 2$, $\nu_X = 1$, $\nu = 3$; $z_M = 1$, $z_X = -2$; $\alpha_1 = 2 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$

	m	f ^r	Parametry w równaniu (1)				C _{max}	Lit.	B ^r _{MX}	C ^r _{MX}	(γ _±) _{obl.}	Δ ^{**} [%]
			β ⁽⁰⁾	β ⁽¹⁾	β ⁽²⁾	C ^φ						
Na ₂ SO ₄	1,371	-1,027	0,0069	1,0714	0	0,00641	3	[172]	0,1511	0,00962	0,175	11,5
K ₂ SO ₄	0,637	-0,835	0,0428	0,7458	0	0	0,1	[172]	0,2813	0	0,293	2,5
Rb ₂ SO ₄	1,805	-1,101	0,0532	1,0677	0	-0,0010	0,1	[172]	0,2099	-0,00015	0,183	0
Cs ₂ SO ₄	4,945	-1,383	0,0759	1,1284	0	0,00291	0,1	[172]	0,1901	0,004365	0,270	5,9
Tl ₂ SO ₄	0,096	-0,448	0	0	0	0			0	-0,009	0,408	4,9
Ag ₂ SO ₄	0,026	-0,268	0	0	0	0			0	0	0,585	1,4

c) Azotany MNO₃, chlorki MCl, bromki MBr: $\nu_M = 1$, $\nu_X = 1$, $\nu = 2$; $z_M = 1$, $z_X = -1$; $\alpha_1 = 2,0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$

	m	f ^r	Parametry w równaniu (1)				*	Lit.	B ^r _{MX}	C ^r _{MX}	(γ _±) _{obl.}	Δ ^{**} [%]
			β ⁽⁰⁾	β ⁽¹⁾	β ⁽²⁾	C ^φ						
NaNO ₃	10,35	-1,2800	0,0005	0,168	0	0,00044	2,2	[172]	0,00923	0,00066	0,328	7,3
KNO ₃	3,17	-0,9603	-0,0826	0,0172	0	0,00462	2,4	[172]	-0,16242	0,00693	0,245	7,0
NaCl	6,146	-1,1350	0,0729	0,2628	0	0,0018	6,0	[172]	0,15813	0,00270	1,000	-0,3
KCl	4,627	-1,0586	0,0455	0,2068	0	-0,00059	4,5	[172]	0,11444	-0,00088	0,578	-1,7
RbCl	7,544	-1,1913	0,0404	0,1465	0	-0,0011	0,8	[172]	0,09091	-0,00165	0,549	-4,0
CsCl	11,07	-1,2991	0,0386	0,0322	0	0,00012	2,0	[172]	0,06276	0,00018	0,558	2,0
TlCl	0,0142	-0,1269	0	0	0	0			0	0	0,881	1,1
NaBr	8,828	-1,2351	0,0934	0,2737	0	0,00163	9,0	[172]	0,20274	0,00245	2,107	-7,0
KBr	5,539	-1,1068	0,0532	0,2125	0	-0,00145	5,2	[172]	0,12653	-0,00218	0,623	-2,7
RbBr	6,311	-1,1422	0,0362	0,1428	0	-0,00144	1,0	[172]	0,08422	-0,00216	0,498	-4,2
CsBr	5,265	-1,0931	0,0240	-0,0003	0	0,00004	1,0	[172]	0,04797	0,00006	0,432	-4,2
TlBr	0,017	-0,1378	0	0	0	0			0	0	0,871	1,3

* - górna stężeniowa granica stosowności parametrów w równaniu (A)

$$\text{**} - \Delta[\%] = \frac{(\gamma_{\pm})_{20^\circ\text{C}} - (\gamma_{\pm})_{25^\circ\text{C}}}{(\gamma_{\pm})_{25^\circ\text{C}}} \cdot 100\%$$

Tablica X

Jodki MI, chlorany(V) MClO_3 , chlorany(VII) MClO_4 :

$$\nu_M = 1, \nu_X = 1, \nu = 2; z_M = 1, z_X = -1; \alpha_1 = 2,0 \text{ kg}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2}$$

	m	f'	Parametry w równaniu (1)				*	Lit.	B'_{MX}	C'_{MX}	$(\gamma_{\pm})_{obl.}$	Δ^{**} [%]
			$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$\beta^{(2)}$	C^{ϕ}						
NaI	11,94	-1,3206	0,1153	0,3398	0	0,00222	6,0	[172]	0,24506	0,00333	8,01	-0,3
KI	8,674	-1,2302	0,0696	0,2458	0	-0,00367	7,0	[172]	0,15386	-0,00551	0,733	-1,7
RbI	7,022	-1,1715	0,0354	0,1211	0	-0,00108	0,7	[172]	0,07978	-0,00162	0,501	-4,0
CsI	2,942	-0,9410	0,0195	0,0227	0	-0,00365	0,7	[172]	0,04310	-0,00548	0,423	2,0
TlI	0,0103	-0,1095	0	0	0	0			0	0	0,896	1,1
KClO₃	0,604	-0,5820	-0,1290	0,2565	0	0	0,1	[172]	-0,1060	0	0,524	
KClO ₄	0,130	-0,3300	0	0	0	0			0	0	0,719	
RbClO ₄	0,0846	-0,2770	0	0	0	0			0	0	0,758	
CsClO ₄	0,0686	-0,2540	0	0	0	0			0	0	0,776	

* - górna stężeniowa granica stosowalności parametrów w równaniu (1)

$$** - \Delta[\%] = \frac{(\gamma_{\pm})_{20^\circ\text{C}} - (\gamma_{\pm})_{25^\circ\text{C}}}{(\gamma_{\pm})_{25^\circ\text{C}}} \cdot 100\%$$

Tablica XI

Średnie współczynniki aktywności śladowych ilości soli MX $\gamma_{\pm m2}$
w nasyconych roztworach innych soli NX obliczone II metodą

Makroskładnik NX (temperatura)	Mikro- składnik MX	Współczynnik aktywności $\gamma_{\pm m2}$	Makroskładnik NX (temperatura)	Mikro- składnik MX	Współczynnik aktywności $\gamma_{\pm m2}$
Cs_2SO_4 (25°C)	Rb_2SO_4	0,175	NaCl (20°C)	KCl	0,784
K_2SO_4 (20°C)	Na_2SO_4	0,234		TlCl	0,544
	Rb_2SO_4	0,241	KCl (25°C)	NaCl	0,710
	Cs_2SO_4	0,264		RbCl	0,558
	Tl_2SO_4	0,203		CsCl	0,511
$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (25°C)	K_2SO_4	0,143	TlCl	0,427	
	Rb_2SO_4	0,153	KBr (20°C)	RbBr	0,548
	Cs_2SO_4	0,160		TlBr	0,429
	Tl_2SO_4	0,114	KI (20°C)	RbI	0,564
Tl_2SO_4 (25°C)	Na_2SO_4	0,412		TlI	0,407
	K_2SO_4	0,406		RbCl (25°C)	KCl
	Rb_2SO_4	0,414	CsCl		0,516
	Rb_2SO_4 (25°C)	Cs_2SO_4	0,416	RbI (25°C)	KI
K_2SO_4		0,156	CsI		0,419
Cs_2SO_4		0,174	CsCl (25°C)	RbCl	0,613
			CsI (25°C)	RbI	0,471

Tablica XII

Średnie współczynniki aktywności śladowych ilości MSO_4 $\gamma_{\pm m2}$
w nasyconych roztworach NSO_4

Makro- składnik NSO_4 (temperatura)	Mikro- składnik MSO_4	Współczynnik aktywności $\gamma_{\pm m2}$		Makro- składnik NSO_4 (temperatura)	Mikro- składnik MSO_4	Współczynnik aktywności $\gamma_{\pm m2}$	
		Metoda obliczenia				Metoda obliczenia	
		I	II			I	II
NiSO_4 (25°C)	MgSO_4	0,0515	0,0480	MgSO_4 (24°C)	NiSO_4	0,0427	0,0457
	CuSO_4	0,0336	0,0360		CuSO_4	0,0350	0,0422
	CoSO_4	0,0431	0,0433		CoSO_4	0,0478	0,0515
	ZnSO_4	0,0411	0,0407		ZnSO_4	0,0455	0,0485
	FeSO_4	0,0533	0,0471		FeSO_4	0,0604	0,0572
	MnSO_4	0,0386	0,0399		MnSO_4	0,0412	0,0472
	CdSO_4	0,0318	0,0349		CdSO_4	0,0343	0,0401
CuSO_4 (25°C)	NiSO_4	0,0387	0,0390	CoSO_4 (20°C)	NiSO_4	0,0388	0,0382
	MgSO_4	0,0495	0,0465		MgSO_4	0,0533	0,0483
	CoSO_4	0,0441	0,0438		CuSO_4	0,0354	0,0364
	ZnSO_4	0,0413	0,0406		ZnSO_4	0,0411	0,0405
	FeSO_4	0,0486	0,0444		FeSO_4	0,0515	0,0459
	MnSO_4	0,0411	0,0405		MnSO_4	0,0405	0,0405
ZnSO_4 (23°C)	CdSO_4	0,0357	0,0365	FeSO_4 (20°C)	CdSO_4	0,0334	0,0355
	NiSO_4	0,0505	0,0500		NiSO_4	0,0386	0,0428
	MgSO_4	0,0683	0,0638		MgSO_4	0,0515	0,0524
	CuSO_4	0,0377	0,0452		CuSO_4	0,0365	0,0406
	CoSO_4	0,0561	0,0563		CoSO_4	0,0433	0,0479
	FeSO_4	0,0718	0,0636		ZnSO_4	0,0410	0,0448
	MnSO_4	0,0458	0,0510		MnSO_4	0,0411	0,0449
MnSO_4 (20°C)	CdSO_4	0,0368	0,0437	CdSO_4 (22°C)	CdSO_4	0,0347	0,0398
	NiSO_4	0,0704	0,0589		NiSO_4	0,0566	0,0454
	MgSO_4	0,1038	0,0785		MgSO_4	0,0825	0,0597
	CuSO_4	0,0445	0,0510		CuSO_4	0,0406	0,0406
	CoSO_4	0,0760	0,0652		CoSO_4	0,0615	0,0504
	ZnSO_4	0,0703	0,0615		ZnSO_4	0,0578	0,0475
	FeSO_4	0,0947	0,0745		FeSO_4	0,0772	0,0569
CdSO_4	0,0437	0,0492	MnSO_4	0,0513	0,0464		

I metoda: - średni współczynnik aktywności mikroskładnika ($\gamma_{\pm m2}$) obliczony za pomocą wzoru (A) dla czystego składnika (2), przy uwzględnieniu aktualnej mocy jonowej i molalności nasyconego roztworu makroskładnika (1);
II metoda: - średni współczynnik aktywności mikroskładnika ($\gamma_{\pm m2}$) obliczony za pomocą wzoru (B) dla roztworów dwóch elektrolitów o wspólnym jonie, podanego przez Pitzera [172].

Tablica XIII

Siarczany MSO₄·nH₂O i azotany M(NO₃)₂·nH₂O

Sól	Nr*	Temp. [°C]	Układ krystalogr.	Grupa przestrzenna	Parametry komórki elementarnej						Z	D _r [g/cm ³]	δ ^(a) [Å]	σ ^(b) [Å]
					a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]				
NiSO ₄ ·7H ₂ O	85-0450	2-25	romb.	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	11,86	12,08	6,81	90	90	90	4	1,912	4,562	6,250
NiSO ₄ ·6H ₂ O	79-0189	50	jsk.	C2/c	9,878	7,214	24,065	90	98,37	90	8	2,058	3,210	5,963
MgSO ₄ ·7H ₂ O	75-0673	2-25	romb.	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	11,88	12,01	6,861	90	90	90	4	1,671	4,554	6,257
MgSO ₄ ·6H ₂ O	72-1068	50	jsk.	C2/c	10,11	7,212	24,410	90	98,30	90	8	1,723	3,250	6,038
CuSO ₄ ·5H ₂ O	75-2079	2-50	tsk.	P1	6,120	10,70	5,970	82,27	107,43	102,67	2	2,285	6,190	5,667
CoSO ₄ ·7H ₂ O	16-0487	2-25	jsk.	P2 ₁ /c	14,04	6,495	10,925	90	105,27	90	4	1,943	4,166	6,216
CoSO ₄ ·6H ₂ O	78-1799	50	jsk.	C2/c	10,02	7,216	24,224	90	98,42	90	8	2,016	3,130	5,977
ZnSO ₄ ·7H ₂ O	09-0395	2-25	romb.	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	11,77	12,05	6,822	90	90	90	4	1,972	4,551	6,233
ZnSO ₄ ·6H ₂ O	32-1478	50	jsk.	C2/c	9,981	7,25	24,28	90	98,45	90	8	2,060	3,240	6,013
FeSO ₄ ·7H ₂ O	76-0657	2-50	jsk.	P2 ₁ /c	14,07	6,51	11,04	90	105,6	90	4	1,896	4,177	6,243
MnSO ₄ ·7H ₂ O	33-0905	2-9	jsk.	P2 ₁ /c	14,15	6,50	11,06	90	105,6	90	4	1,879	4,190	6,302
MnSO ₄ ·5H ₂ O	31-0836	9-24	tsk.	P1	6,37	10,77	6,13	98,77	109,95	75,03	2	2,102	6,759	5,753
MnSO ₄ ·H ₂ O	14-0166	25-50	jsk.	A2/a	7,758	7,612	7,126	90	115,70	90	4	2,961	2,750	4,528
CdSO ₄ ·8/3H ₂ O	73-1882	2-25	jsk.	C2/c	14,81	11,90	9,468	90	97,39	90	4	3,086	5,094	7,453
CdSO ₄ ·H ₂ O	73-1050	50	jsk.	P2 ₁ /c	7,607	7,541	8,186	90	121,86	90	4	3,772	2,692	4,637
CaSO ₄ ·2H ₂ O	33-0311	2-50	jsk.	C2/c	6,284	15,2	5,667	90	114,09	90	4	2,308	4,136	4,985
Ni(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	25-0577	20-25	tsk.		7,699	11,67	5,799	98,56	102,22	105,8	2	2,019	5,954	6,212
Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	14-0101	20-25	jsk.	P2 ₁ /c	6,191	12,71	6,60	90	93,00	90	2	1,641	7,850	6,346
Cu(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	24-0370	20-25	tsk.	P1	5,911	7,768	5,432	97,65	93,88	72,53	1	2,083	11,69	6,177
Co(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	71-0726	20-25	jsk.	C2/c	14,69	6,112	12,632	90	119,15	90	4	1,939	3,839	6,293
Zn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	72-0058	20-25	romb.	Pnma	12,34	12,85	6,29	90	90	90	4	1,981	4,723	6,294
Mn(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	73-0572	20-25	romb.	Pnma	12,48	12,98	6,336	90	90	90	4	1,857	4,771	6,355
Cd(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	21-0828	20-25	romb.	Fdd2	5,828	25,86	11,002	90	90	90	8	2,471	3,569	5,908
Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	26-0318	20-25	jsk.	P2 ₁ /n	6,277	9,157	14,484	90	98,6	90	4	1,906	4,371	5,903
Sr(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	70-1572	20-25	jsk.	C2/c	11,12	14,17	6,34	90	123,45	90	4	2,261	4,580	6,091
Ba(NO ₃) ₂	76-1376	20-25	reg.	Pa3	8,118	8,118	8,118	90	90	90	4	3,244	3,515	5,114
Pb(NO ₃) ₂	78-1526	20-25	reg.	Pa3	7,858	7,858	7,858	90	90	90	4	4,533	3,031	4,740

* – Nr kat. w bazie danych PC PDF JCDIFS ICDD [182]; ^(a) δ = d/Z, gdzie d = √(a² + b² + c² + 2ab cos γ + 2ac cos β + 2bc cos α) – najdłuższa przekątna komórki elementarnej, Z – liczba formalnych cząsteczek przypadających na jedną komórkę elementarną sieci; ^(b) σ = 10⁴ √(M / (D_r · N)) gdzie M – masa molowa związku krystalicznego [g/mol], D_r – jego gęstość [g/cm³], N – liczba Avogadro (6,0225 · 10²³/mol)

Tablica XIV

Chlorki MCl₂·nH₂O, octany M(CH₃COO)₂·nH₂O i mrówczany M(HCOO)₂·2H₂O

Sól	Nr*	Temp. [°C]	Układ krystalogr.	Grupa przestrzenna	Parametry komórki elementarnej						Z	D _r [g/cm ³]	δ ^(a) [Å]	σ ^(b) [Å]
					a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]				
NiCl ₂ ·6H ₂ O	85-1473	20-25	jsk.	C2/m	10,23	7,05	6,57	90	122,17	90	2	1,968	5,612	5,853
MgCl ₂ ·6H ₂ O	77-1268	20-25	jsk.	C2/m	9,86	7,107	6,073	90	93,758	90	2	1,590	6,646	5,966
CuCl ₂ ·2H ₂ O	71-2288	20-25	romb.	Pmna	8,104	3,757	7,433	90	90	90	2	2,502	5,809	4,837
CoCl ₂ ·6H ₂ O	72-1466	20-25	jsk.	C2/m	10,34	7,060	6,670	90	122,32	90	2	1,920	5,610	5,900
ZnCl ₂ ·1,33H ₂ O	25-1117	20-25	romb.	Pbca	6,29	12,82	15,94	90	90	90	12	2,485	1,783	4,749
FeCl ₂ ·4H ₂ O	75-1069	20-25	jsk.	C2/m	11,89	7,07	5,99	90	100,5	90	2	1,813	7,094	6,279
MnCl ₂ ·4H ₂ O	22-0721	20-25	jsk.	P2 ₁ /n	11,19	9,527	6,202	90	99,75	90	4	2,017	3,798	5,462
CdCl ₂ ·2,5H ₂ O	70-0840	20-25	jsk.	P2 ₁ /n	9,21	11,88	10,08	90	83,1	90	8	2,755	2,338	5,163
CaCl ₂ ·6H ₂ O	77-1782	20-25	heks.	P321	7,875	7,875	3,954	90	90	120	1	1,712	8,814	5,967
SrCl ₂ ·6H ₂ O	77-1783	20-25	heks.	P321	7,959	7,959	4,124	90	90	120	1	1,956	8,966	6,094
BaCl ₂ ·2H ₂ O	25-1135	20-25	jsk.	P2 ₁ /n	6,72	10,9	7,135	90	91,1	90	4	3,103	3,649	5,075
Ni(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	25-0901	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	8,447	11,77	4,778	90	93	90	2	1,741	7,557	6,191
Mg(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	14-0827	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	8,55	11,99	4,807	90	95,37	90	2	1,541	7,620	6,261
Cu(CH ₃ COO) ₂ ·H ₂ O	27-0145	20-25	jsk.	A2/a	13,86	8,558	13,171	90	117,02	90	8	1,905	2,065	5,583
Co(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	29-0465	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	8,466	11,95	4,805	90	94,47	90	2	1,707	7,593	6,232
Zn(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	33-1464	20-25	jsk.	C2/c	14,43	5,34	10,981	90	99,88	90	4	1,749	4,351	5,929
Mn(CH ₃ COO) ₂ ·4H ₂ O	29-0879	20-25	jsk.	P2 ₁ /c	11,10	17,51	9,09	90	118,62	90	6	1,575	3,397	6,369
Cd(CH ₃ COO) ₂ ·2H ₂ O	26-0240	20-25	romb.	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	8,682	11,90	8,093	90	90	90	4	2,116	4,202	5,936
Pb(CH ₃ COO) ₂ ·3H ₂ O	14-0829	20-25	jsk.	C2/c	15,80	7,27	9,044	90	109,6	90				
Ni(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	15-0917	20-25	jsk.	P2 ₁ /c	8,60	7,06	9,21	90	96,83	90	4	2,210	3,444	5,178
Mg(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	16-0956	20-25	jsk.	P2 ₁ /c	8,62	7,18	9,37	90	97,6	90	4	1,738	3,462	5,237
Cu(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	16-0954	20-25	jsk.	P2 ₁ /c	8,48	7,13	9,34	90	97,0	90	4	2,247	3,452	5,194
Co(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	21-0257	20-25	jsk.		8,58	7,12	9,20	90	104,0	90	4	2,118 ^(c)	3,475 ^(c)	5,254 ^(c)
Zn(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	14-0761	20-25	jsk.		9,305	7,145	8,69	90	97,41	90	4	2,220	3,466	5,232
Fe(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	19-0604	20-25	jsk.	P2 ₁ /c	8,75	7,19	9,38	90	97,45	90	4	2,065	3,490	5,269
Mn(HCOO) ₂ ·2H ₂ O	18-0823	20-25	jsk.	P2 ₁ /c	8,881	7,267	9,643	90	97,88	90	4	1,950	3,546	5,362

^(c) – wartości oszacowane

Chlorki, bromki, jodki, siarczany, azotany, chlorany(V), chlorany(VII), chromiany(VI) M(I)

Sól	Nr*	Temp. [°C]	Układ krystalogr.	Grupa przestrzenna	Parametry komórki elementarnej						Z	D _s [g/cm ³]	δ ^(a) [Å]	σ ^(b) [Å]
					a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]				
NaCl	78-0751	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	5,628	5,628	5,628	90	90	90	4	2,177	2,438	3,546
KCl	72-1540	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	6,277	6,277	6,277	90	90	90	4	2,002	2,718	3,954
RbCl	78-0637	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	6,582	6,582	6,582	90	90	90	4	2,817	2,850	4,146
CsCl	78-0614	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	6,923	6,923	6,923	90	90	90	4	3,370	2,971	4,361
TlCl	78-0617	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	6,320	6,320	6,320	90	90	90	4	6,310	2,737	3,981
NaBr	78-0761	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	5,961	5,961	5,961	90	90	90	4	3,225	2,581	3,756
KBr	73-0381	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	6,584	6,584	6,584	90	90	90	4	2,769	2,850	4,148
RbBr	73-0384	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	6,876	6,876	6,876	90	90	90	4	3,378	2,977	4,332
CsBr	78-0615	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	7,253	7,253	7,253	90	90	90	4	3,705	3,140	4,569
TlBr	78-0618	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	6,594	6,594	6,594	90	90	90	4	6,586	2,855	4,154
NaI	78-0602	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	6,480	6,480	6,480	90	90	90	4	3,659	2,815	4,082
KI	73-0382	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	7,049	7,049	7,049	90	90	90	4	3,148	3,052	4,441
RbI	78-0635	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	7,342	7,342	7,342	90	90	90	4	3,564	3,179	4,625
CsI	78-0616	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	7,631	7,631	7,631	90	90	90	4	3,883	3,305	4,807
TlI	77-2178	20-25	reg.	Fm $\bar{3}$ m	6,94	6,94	6,94	90	90	90	4	6,583	3,005	4,372
Na ₂ SO ₄	86-0801	50	romb.	Fddd	5,309	9,469	7,143	90	90	90	4	2,627	3,248	4,478
Na ₂ SO ₄ ·10H ₂ O	75-1077	20-25	jsk.	P2 ₁ /c	11,51	10,37	12,847	90	107,78	90	4	1,465	4,436	7,148
K ₂ SO ₄	85-0939	20-50	romb.	Pmcn	5,927	10,31	7,882	90	90	90	4	2,401	3,567	4,939
Rb ₂ SO ₄	70-1017	20-50	romb.	Pnam	7,812	10,42	5,969	90	90	90	4	3,647	3,582	4,954
Cs ₂ SO ₄	70-0228	20-50	romb.	Pnam	8,239	10,94	6,258	90	90	90	4	4,260	3,764	5,205
Tl ₂ SO ₄	74-2252	20-50	romb.	Pnam	7,821	10,63	5,934	90	90	90	4	6,796	3,618	4,978
Ag ₂ SO ₄	27-1403	20-50	romb.	Fddd	10,26	12,70	5,818	90	90	90	8	5,456	2,167	4,561
KNO ₃	81-0070	20-25	romb.	Pmcn	5,255	8,782	5,853	90	90	90	4	2,485	2,948	4,073
RbNO ₃	79-1700	20-25	heks.	P3 ₁	10,45	10,45	7,42	90	90	120	9	3,137	1,424	4,274
CsNO ₃	81-1138	20-25	heks.	P3 ₁	10,90	10,90	7,74	90	90	120	9	3,656	1,485	4,457
KClO ₃	74-0747	20-25	jsk.	P2 ₁ /m	4,656	5,59	7,099	90	109,64	90	2	2,338	4,503	4,432
RbClO ₃	09-0410	20-25	romboedr.	R3m	6,089	6,089	8,174	90	90	120	3	3,206	3,398	4,439
CsClO ₃	09-0417	20-25	romboedr.	R3m	6,424	6,424	8,254	90	90	120	3	3,654	3,486	4,615
KClO ₄	76-1034	20-25	romb.	Pnma	8,765	5,620	7,205	90	90	90	4	2,593	3,165	4,460
RbClO ₄	78-2156	20-25	romb.	Pnma	9,252	5,789	7,472	90	90	90	4	3,069	3,307	4,642
CsClO ₄	78-2157	20-25	romb.	Pnma	9,823	6,009	7,764	90	90	90	4	3,368	3,472	4,857
K ₂ CrO ₄	70-1489	20-25	romb.	Pnam	7,66	10,38	5,92	90	90	90	4	2,736	3,549	4,903
Rb ₂ CrO ₄	15-0789	20-25	romb.	Pnam	8,001	10,72	6,074	90	90	90	4	3,658	3,672	5,069
Cs ₂ CrO ₄	15-0748	20-25	romb.	Pnam	8,429	11,19	6,302	90	90	90	4	4,266	3,841	5,297

Tablica XVI

d) Azyny i sole podwójne typu M^I₂M^{II}(SO₄)₂·6H₂O ^(a) – wartości oszacowane na podstawie gęstości D_s

Sól	Nr*	Temp. [°C]	Układ krystalogr.	Grupa przestrzenna	Parametry komórki elementarnej						Z	D _s [g/cm ³]	δ ^(a) [Å]	σ ^(b) [Å]
					a [Å]	b [Å]	c [Å]	α [°]	β [°]	γ [°]				
NH ₄ Al(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	83-1933	20-25	reg.	Pa $\bar{3}$	12,24	12,24	12,24	90	90	90	4	1,641	5,300	7,712
KAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	72-0059	20-25	reg.	Pa $\bar{3}$	12,21	12,21	12,21	90	90	90	4	1,671	5,287	7,693
NaAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	07-0017	20-25	reg.	Pa3	12,15	12,15	12,15	90	90	90	4	1,754	5,269	7,662
RbAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	71-2202	20-25	reg.	Pa $\bar{3}$	12,24	12,24	12,24	90	90	90	4	1,885	5,299	7,712
CsAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	84-0415	20-25	reg.	Pa $\bar{3}$	12,35	12,35	12,35	90	90	90	4	2,000	5,346	7,781
TlAl(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	07-0020	20-25	reg.	Pa3	12,23	12,23	12,23	90	90	90	4	2,323	5,294	7,704
NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	07-0005	20-25	reg.	Pa3	12,31	12,31	12,31	90	90	90	4	1,718	5,329	7,756
KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	93-0289	20-25	jsk.	P2 ₁ /c	18,45	18,53	9,15	90	101,82	90	2	2,461	3,742	6,234
RbCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	118-1877	20-25	reg.	Pa3	12,32	12,32	12,32	90	90	90	4	1,881	5,358	7,783
CsCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	84-0413	20-25	reg.	Pa $\bar{3}$	12,44	12,44	12,44	90	90	90	4	2,035	5,396	7,843
TlCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	1186	20-25	reg.	Pa3	12,36 ^(a)	12,36 ^(a)	12,36 ^(a)	90	90	90	4	2,331	5,358 ^(a)	7,781 ^(a)
NH ₄ Cr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	07-0003	20-25	reg.	Pa3	12,27	12,27	12,27	90	90	90	4	1,718	5,313	7,732
NaCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	76-1671	20-25	reg.	Pa $\bar{3}$	12,40	12,40	12,40	90	90	90	4	1,684	5,368	7,811
KCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	77-0198	20-25	reg.	Pa $\bar{3}$	12,20	12,20	12,20	90	90	90	4	1,827	5,282	7,685
RbCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	73-0791	20-25	reg.	Pa $\bar{3}$	12,30	12,30	12,30	90	90	90	4	1,948	5,329	7,748
CsCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	84-0411	20-25	reg.	Pa $\bar{3}$	12,41	12,41	12,41	90	90	90	4	2,060	5,374	7,820
TlCr(SO ₄) ₂ ·12H ₂ O	07-0015	20-25	reg.	Pa3	12,26	12,26	12,26	90	90	90	4	2,394	5,308	7,725
(NH ₄) ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	82-0531	20-25	jsk.	P2 ₁ /c	6,244	12,46	9,195	90	106,98	90	2	1,916	7,829	6,995
(NH ₄) ₂ Mg(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	35-0771	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,325	12,60	6,208	90	107,10	90	2	1,717	7,908	7,039
(NH ₄) ₂ Cu(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	82-0086	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,068	12,23	6,34	90	106,44	90	2	1,969	7,736	6,960
(NH ₄) ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	71-2155	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,25	12,52	6,24	90	107,10	90	2	1,900	7,864	7,016
(NH ₄) ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	79-0100	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,236	13,51	6,246	90	106,84	90	2	1,788	8,266	7,198
(NH ₄) ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	71-2154	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,32	12,65	6,24	90	106,80	90	2	1,849	7,941	7,062
(NH ₄) ₂ Mn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	71-2186	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,398	12,74	6,256	90	106,98	90	2	1,813	7,992	7,103
(NH ₄) ₂ Cd(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	71-2187	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,433	12,82	6,286	90	106,87	90	2	2,048	8,037	7,139
K ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	35-0766	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	8,998	12,18	6,132	90	105,05	90	2	2,236	7,719	6,972
K ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	21-1400	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,096	12,25	6,128	90	104,80	90	2	2,825	7,772	6,912
K ₂ Cu(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	86-0758	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,030	12,02	6,121	90	104,29	90	2	2,279	7,685	6,854
K ₂ Co(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	21-0632	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,059	12,90	6,152	90	104,90	90	2	2,209	7,783	6,902
K ₂ Zn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	20-0958	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,041	12,21	6,156	90	104,80	90	2	2,242	7,751	6,901
K ₂ Fe(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	19-0485	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,059	12,92	6,16	90	104,50	90	2	2,172	7,788	6,919
K ₂ Mn(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	70-1483	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,5	9,72	6,13	90	104,50	90	2	2,648	7,790	6,945
K ₂ Cd(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	70-1482	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	10,67	9,755	6,893	90	104,22	90	2	3,820	7,744	6,885
Rb ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	21-1418	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,138	12,41	6,223	90	106,06	90	2	2,593	7,824	6,975
Cs ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	21-0163	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,264	12,77	6,359	90	107,00	90	2	2,883	7,983	7,112
Tl ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·6H ₂ O	21-1491	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	9,166	12,39	6,216	90	106,00	90	2	3,756	7,823	6,975
Na ₂ Ni(SO ₄) ₂ ·4H ₂ O	29-1253	20-25	jsk.	P2 ₁ /a	10,87	8,07	5,46	90	100,72	90	2	2,603	6,910	6,174

Aneks 8

WARTOŚCI ENTALPII SWOBODNEJ PRZEJŚCIA FAZOWEGO II→I KRYSTAŁÓW SOLI (2) O STRUKTURZE (II) DO STRUKTURY (I) WŁAŚCIWEJ DLA SOLI (1) – $\Delta\mu^{\circ}_{II\rightarrow I}$

Wyrażają one wpływ struktury podczas współkrystalizacji izodimorficznej dwóch soli (1) i (2) o różniących się strukturach (I) i (II). Jeżeli wtedy w całym zakresie stężeń występują dwa różne, ale stałe współczynniki współkrystalizacji $D_{2,III,I}$: jeden w obszarze krystalizacji roztworów stałych o strukturze (I) właściwej dla soli (1) i drugi w obszarze krystalizacji roztworów stałych o strukturze (II) właściwej dla soli (2), to stosunki współczynników aktywności obu substancji w tych dwóch roztworach stałych (f_1/f_2) są stałe. Wówczas dla substancji o zbliżonych innych parametrach mających wpływ na ich podstawienie w fazie stałej (rozmiary jonów, komórek elementarnych, elektrojemności) i zbliżonych właściwościach roztworów wodnych można wyznaczyć $\Delta\mu^{\circ}_{II\rightarrow I}$ znając różnicę między wartościami $(D_{2,I})_{cal} = (m_{01}/m_{02})^{v/b}$ obliczonymi z rozpuszczalności obu soli i eksperymentalnymi ($D_{2,II,I}$) z przybliżonego równania [5]:

$$\Delta\mu_{II\rightarrow I} \cong RT \ln \left(\frac{m_{01}}{m_{02(I)}} \right)^{\frac{v}{b}} - RT \ln D_{2,II,I} \quad (A)$$

Jednak w wielu przypadkach współczynniki $D_{2,II,I}$ zależą od składu fazy stałej (x_2), w jednym, a nawet w obu wspomnianych wyżej obszarach roztworów stałych (wówczas $f_1/f_2 = \varphi(x_2)$). Wtedy wyznaczona średnia wartość $\Delta\mu^{\circ}_{II\rightarrow I}$ dla danego zakresu zmienności x_2 może być różna od wartości ekstrapolowanej dla $x_2 \rightarrow 0$. Jednak nie znając charakteru funkcji $\varphi(x_2)$ trudno jest ocenić prawdziwą wartość $\Delta\mu^{\circ}_{II\rightarrow I}$.

Dlatego dla celów praktycznej estymacji wielkości współczynników współkrystalizacji na podstawie właściwości soli makroskładnika i mikroskładnika (w tym ich struktury) dogodnie jest przyjęcie za $\Delta\mu^{\circ}_{II\rightarrow I}$ takiej wartości, która minimalizuje błędy oszacowania współczynników współkrystalizacji, choć niekoniecznie musi ona odpowiadać rzeczywistości, nadawanemu jej sensowi fizycznemu – entalpii swobodnej przejścia fazowego II→I.

W tablicy XVII zostały przedstawione następujące wartości dla przejścia II→I między różnymi strukturami – $\Delta\mu^{\circ}_{II\rightarrow I}$: literaturowe oraz wyznaczone we własnym zakresie:

- 1) wartości $\Delta\mu^{\circ}_{II\rightarrow I}$ obliczone przy użyciu wzoru (A) na podstawie własnych danych doświadczalnych oraz obliczone w taki sam sposób i podane przez Balarewa [42];
- 2) średnie wartości $\Delta\mu^{\circ}_{II\rightarrow I}$ dla danych z punktu (1);
- 3) wartości $\Delta\mu^{\circ}_{II\rightarrow I}$ z punktu (1) dla tej soli z układu krystalograficznego (II), która ma pozostałe właściwości (rozmiary jonów, komórek elementarnych, elektrojemności etc.) najbardziej zbliżone do właściwości soli (1) z układu krystalograficznego (I), z którą współkrystalizuje;
- 4) wartości $\Delta\mu^{\circ}_{II\rightarrow I}$, dla których uzyskano minimalne błędy obliczeń współczynników współkrystalizacji na podstawie właściwości chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych współkrystalizujących soli.

Z zestawienia tych danych wynika, że wartości $\Delta\mu^{\circ}_{II\rightarrow I}$ różnią się dla przejść II→I między strukturami należącymi do różnych układów krystalograficznych i są średnio największe dla przejścia od struktury trójskośnej do rombowej, a najmniejsze dla przejścia od struktury jednoskośnej do rombowej (lub na odwrót). Dla przejść między danymi dwoma układami krystalograficznymi wartości te zależą od rodzaju konkretnych soli, a nawet dla tych samych dwóch soli różnią się one w zależności od tego, czy rozważa się współkrystalizację mikroilości jednej z nich, czy porównywalne ilości obu. Ponadto wartości te różnią się od wartości $\Delta\mu^{\circ}_{II\rightarrow I}$, przyjętych w celu minimalizacji błędów oceny współczynników współkrystalizacji na podstawie właściwości współkrystalizujących soli.

Zestawienie wartości entalpii swobodnej $\Delta\mu_{II \rightarrow I}^p$
 dla niektórych siarczanowych układów krystalizacyjnych: $M\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - M'\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$

Rodzaj przejścia II→I	Mikroskładnik	Makroskładnik	$\Delta\mu_{II \rightarrow I}^p$ [J/mol]							
			Dane własne				Dane literaturowe			
			(1)	(2)	(3)	(4)	(1) [32]	(2) [32]	(3) [32]	(2) [5]
j.sk. → romb	Co ²⁺	NiSO ₄ ·7H ₂ O	1924	4960	780	2510	1040	2000	1040	836-1250
	Fe ²⁺		3770				3220			
	Mn ²⁺		4324							
	Cd ²⁺		9800				1730			
	Co ²⁺	MgSO ₄ ·7H ₂ O	1440	4000	690	2510	1050	2100	1050	
	Fe ²⁺		3700				3150			
	Mn ²⁺		2300							
	Cd ²⁺		9420							
	Co ²⁺	ZnSO ₄ ·7H ₂ O	1540	4450	1700	2510	1140	2070	1620	
	Fe ²⁺		3730				2820			
	Mn ²⁺		3100							
	Cd ²⁺		8530				2250			
	Co ²⁺ Fe ²⁺ Mn ²⁺ Cd ²⁺	NiSO ₄ ·7H ₂ O MgSO ₄ ·7H ₂ O ZnSO ₄ ·7H ₂ O		4470	1050	2510		2060	1240	
tsk. → romb	Cu ²⁺	NiSO ₄ ·7H ₂ O	2269	9620	9870	9620	6600	7100	7960	7100
		MgSO ₄ ·7H ₂ O	2362				7960			
		ZnSO ₄ ·7H ₂ O	2272				6750			
romb. → tsk	Ni ²⁺	CuSO ₄ ·5H ₂ O	8400	6000	6200	5850	850	2790	2560	7100
	Mg ²⁺		6220				2560			
	Zn ²⁺		2450				4960			
	Ni ²⁺	7980								
	Mg ²⁺	MnSO ₄ ·5H ₂ O	4300	5440	4000	5230				
	Zn ²⁺		4000							

[5] Kirkova E., Djarova M., Donkova B., Prog. Crystal Growth and Charact. **32**, 111 (1996).
 [32] Balarev Ch., Z. Kristallogr. **181**, 35 (1987).

c.d. tablicy XVII

Rodzaj przejścia II→I	Mikroskładnik	Makroskładnik	$\Delta\mu_{II \rightarrow I}^p$ [J/mol]							
			Dane własne				Dane literaturowe			
			(1)	(2)	(3)	(4)	(1) [32]	(2) [32]	(3) [32]	(2) [5]
j.sk. → tsk	Co ²⁺	CuSO ₄ ·5H ₂ O	6080	5760	6080	5650	3800	3760	3800	2510
	Fe ²⁺		6600				3700			
	Mn ²⁺		3500							
	Cd ²⁺		6850							
	Co ²⁺	MnSO ₄ ·5H ₂ O	4900	4530	4270	4180				
	Fe ²⁺		4180							
Cd ²⁺	4530									
romb. → j.sk	Ni ²⁺	CoSO ₄ ·7H ₂ O	1690	2040	960	836	744	740	703	836-1250
	Mg ²⁺		1600				900			
	Zn ²⁺		945				573			
	Ni ²⁺	FeSO ₄ ·7H ₂ O	355	42	0	836	355	335	272	
	Mg ²⁺		535				380			
	Zn ²⁺		-782				272			
	Ni ²⁺	CdSO ₄ ·8/3H ₂ O	13620	11410		8360				
	Mg ²⁺		12690							
	Zn ²⁺		14140							
	Co ²⁺		11620*							
	Fe ²⁺		13570*							
Mn ²⁺	2830*	0								
tsk. → j.sk	Cu ²⁺	CoSO ₄ ·7H ₂ O	2760	7640	2760	2510	3210	2590	2510	2510
		FeSO ₄ ·7H ₂ O	2740			2510	1970			
		MnSO ₄ ·H ₂ O	8160			3350				
		CdSO ₄ ·8/3H ₂ O	16900			12550				

* – dane uwzględniają różnicę struktur hydratów siarczanów CoSO₄·7H₂O, FeSO₄·7H₂O i MnSO₄·H₂O, które, choć są podobne jak CdSO₄·8/3H₂O jednoskośne, jednak w niewielkim stopniu współkrystalizują z tym nietypowym hydratem ze względu na duże różnice promieni jonowych oraz ilości cząsteczek wody krystalizacyjnej.

Aneks 9

Dorobek naukowy autora związany tematycznie z rozprawą
Publikacje

- Smolik M., Zołotajkin M., Partition of trace amounts of impurities during the crystallization of $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. *Polish J. Chem.* **67**(3), 383-389 (1993).
- Smolik M., B. Lipowska, Partition of trace amounts of impurities during the crystallization of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at 20°C . *Indian J. Chem.* **34A**, 230-4 (1995).
- Smolik M., Lipowska B., Partition of trace amounts of impurities during crystallization of $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ at 5 and 50°C . *Polish J. Appl. Chem.* **1**, 143-6 (1995).
- Smolik M., Zołotajkin M., Kluczka J., Distribution of trace amounts of impurities during manganese (II) sulfate crystallization at 20° and 2°C . *Polish J. Chem.* **69**, 1322-7 (1995).
- Smolik M., Distribution of cocrystallized microamounts of some M^+ ions during $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystallization. *Acta Chem. Scand.* **52**, 891-6 (1998).
- Smolik M., Distribution of trace amounts of impurities during nickel(II) nitrate crystallization. *Polish J. Chem.* **73**, 425-430, (1999).
- Smolik M., Partition of microamounts of some M^{2+} ions during $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystallization. *Australian J. Chem.* **52**, 425-430 (1999).
- Smolik M. Distribution of trace amounts of some M^{2+} ions during nickel(II) chloride crystallization. *Polish J. Chem.* **73**, 2027-2033, (1999).
- Smolik M., J. Ciba, Badania nad otrzymywaniem wybranych wzorców kobaltu. *Zesz. Nauk. Pol. Śl. s. Chemia* **141**, 73-90 (2000).
- Smolik M., Distribution of microamounts of some M^{2+} ions during $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystallization. *Canadian J. Chem.* **78**(7), 993-1002 (2000).
- Smolik M., Distribution of trace amounts of M^{2+} ions during crystallization of $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. *Polish J. Chem.* **74**, 1447-1461 (2000).
- Smolik M., Distribution of microamounts of M^{2+} ions during $(\text{NH}_4)_2\text{Ni}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ crystallization. *Sep. Sci. Technol.* **36**(11), 2959-2969 (2001).
- Smolik M., Współkrystalizacja śladowych ilości jonów metali z siarczanem potasu. *Inż. Aparat. Chem.* **5**, 27-8 (2001).
- Smolik M., Cocrystallization of low amounts of M^{2+} ions during $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystallization. *J. Chilean Chem. Soc.* **48**(3) 13-18 (2003).
- Smolik M., Effect of chemical, physicochemical and crystal-chemical factors on cocrystallization coefficients $D_{2/1}$ of trace amounts of metal ions with chosen inorganic salts. *Annals of the Polish Chemical Society* **2**, 511-515 (2003).

Referaty, komunikaty, postery na konferencjach i seminariach naukowych

- Smolik M., Zołotajkin M., Podział śladowych ilości zanieczyszczeń podczas krystalizacji $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Białystok 1992.
- Smolik M., Lipowska B., Podział śladowych ilości zanieczyszczeń podczas krystalizacji $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Toruń 1993.
- Smolik M. Podział śladowych ilości zanieczyszczeń podczas krystalizacji $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Toruń 1993.
- Smolik M., Podział śladowych ilości zanieczyszczeń podczas krystalizacji $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Warszawa 1994.
- Smolik M., Zołotajkin M., Kluczka J., Podział śladowych ilości zanieczyszczeń podczas krystalizacji $\text{MnSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ w 20°C . poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Warszawa 1994.

- Smolik M., Współkrystalizacja śladowych ilości jonów metali z $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. referat na V Sympozjum Naukowo- Technicznym „Krystalizacja przemysłowa”, Rudy VI 1995.
- Smolik M., Podział śladowych ilości zanieczyszczeń podczas krystalizacji $\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Lublin 1995.
- Smolik M., Kluczka J., Zołotajkin M., Współkrystalizacja mikroskładników z $\text{NH}_4\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$. poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Lublin 1995.
- Smolik M., Lipowska B., Podział śladowych ilości zanieczyszczeń podczas krystalizacji $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ w temperaturach 50° i 5°C . poster na sesji naukowej z okazji 50-lecia Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, Gliwice 1995.
- Smolik M., Zołotajkin M., Kluczka J., Podział śladowych ilości zanieczyszczeń podczas krystalizacji $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w temperaturze 50°C . poster na sesji naukowej z okazji 50-lecia Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej, Gliwice 1995.
- Smolik M., Niektóre uwarunkowania wielkości współczynników podziału śladowych ilości jonów metali podczas krystalizacji wybranych siarczanów. komunikat na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem. Poznań 1996.
- Smolik M., Zołotajkin M., Kluczka J., Podział śladowych ilości zanieczyszczeń podczas krystalizacji Ti_2SO_4 w temperaturze 25°C . poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Poznań 1996.
- Smolik M., Współkrystalizacja śladowych ilości jonów metali z $\text{NiSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Komunikat na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Gdańsk 1997.
- Smolik M., Współkrystalizacja śladowych ilości jonów metali z $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Wrocław 1998.
- Smolik M., Współkrystalizacja śladowych ilości jonów metali z Na_2SO_4 . Referat na VI Sympozjum Naukowo-Technicznym „Krystalizacja przemysłowa”, Rudy 1998.
- Smolik M., Ciba J., Współkrystalizacja śladowych ilości jonów metali z $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Rzeszów 1999.
- Smolik M., Współkrystalizacja śladowych ilości jonów metali z K_2SO_4 . Referat na VII Sympozjum Naukowo-Technicznym „Krystalizacja przemysłowa”, Ustroń 2001.
- Smolik M., Cocrystallization of trace amounts of M^{2+} ions with $\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$. poster na 10th International Symposium on Solubility Phenomena, Warna 2002.
- Smolik M., Effect of physicochemical and crystal-chemical factors on distribution coefficients of M^{2+} ions during $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ crystallization. poster na 10th International Symposium on Solubility Phenomena, Warna 2002.
- Smolik M., Factors influencing the coefficients of trace amounts of M^{2+} ions cocrystallization in some sulfate crystallization systems ($\text{M}'\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$). komunikat na 10th International Symposium on Solubility Phenomena, Warna 2002.
- Smolik M., Chemiczne, fizykochemiczne i krystalochemiczne uwarunkowania współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ śladowych ilości jonów metali z wybranymi solami nieorganicznymi. wykład na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Lublin 2003.
- Smolik M., Niektóre uwarunkowania współczynników podziału śladowych ilości jonów metali M^{2+} podczas krystalizacji $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ i $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Lublin 2003.
- Smolik M., Współkrystalizacja śladowych ilości jonów metali M^{2+} z $\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. poster na Zjeździe Naukowym PTChem i SiTPChem, Lublin 2003.

WPLYW NIEKTÓRYCH CZYNNIKÓW CHEMICZNYCH, FIZYKOCHIMICZNYCH I KRYSTALOCHEMICZNYCH NA WIELKOŚĆ WSPÓLCZYNNIKÓW WSPÓŁKRYSTALIZACJI $D_{2/1}$ ŚLADOWYCH ILOŚCI JONÓW METALI PODCZAS KRYSTALIZACJI WYBRANYCH SOLI Z ROZTWORÓW WODNYCH

Streszczenie

Współczynniki współkrystalizacji śladowych ilości jonów metali, $D_{2/1}$, (Hendersona – Kračka, Chłopina) stanowią ważne wskaźniki efektywności krystalizacji jako metody oczyszczania substancji nieorganicznych. Znajomość ich wartości jest potrzebna, zwłaszcza w zastosowaniach krystalizacji w preparatyce substancji wysokiej czystości. Stąd współczynniki te są wyznaczone eksperymentalnie, a ponadto pojawiają się próby oszacowania ich wielkości na podstawie wzorów biorących pod uwagę stosunek rozpuszczalności współkrystalizujących soli w wodzie. Próby te na ogół prowadzą do ogromnych błędów, które wynikają przede wszystkim z niedoskonałości roztworów stałych (wyrażonych formalnie współczynniki aktywności soli w fazie stałej) oraz z różnicy struktur tych soli (wyrażonej przez entalpię swobodną przejścia fazowego soli(2) od jej struktury II do struktury I soli(1) ($\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0$)).

Dane te na ogół nie są dostępne, ale świadczą o różnicy otoczenia koordynacyjnego dwóch wzajemnie podstawiających się jonów w fazie stałej. Założyłem, że otoczenie to może pośrednio zależeć od znanych chemicznych, fizykochemicznych i krystalochemicznych właściwości **współkrystalizujących soli** (liczby cząsteczek wody krystalizacyjnej, struktury krystalicznej, rodzaju anionu) oraz **wzajemnie podstawiających się pierwiastków** (elektroujemność) i **jonów** (promień jonowy, twardość, konfiguracja elektronowa, energia stabilizacji pola krystalicznego).

Celem pracy było ustalenie, czy na podstawie przedstawionych właściwości możliwa jest ocena wartości współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ śladowych ilości jonów metali w grupach najbardziej znanych soli, których krystalizacja może mieć praktyczne znaczenie w preparatyce substancji nieorganicznych wysokiej czystości.

Przeprowadziłem szczegółową i kompleksową analizę wpływu wymienionych czynników na wartości funkcji $\ln D_{2/1}$, $\pi_{1C} = \ln D_{2/1} - \ln(C_{01}/C_{02})^{v_b}$ i $\pi_{1m} = \ln D_{2/1} - \ln(m_{01}/m_{02})^{v_b}$. Wykorzystałem do tego celu wartości współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ śladowych ($10^{-3} - 10^{-1}$ %) ilości jonów M^{n+} wyznaczone przeze mnie, jak również przez innych autorów. Analiza objęła $N > 300$ układów krystalizacyjnych (makroskładnik), –

(mikroskładnik)_{ij} z następujących grup soli: siarczany $MSO_4 \cdot nH_2O$ ($N = 100$), azotany $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($N = 33$), chlorki $MCl_2 \cdot nH_2O$ ($N = 42$), octany $M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ ($N = 18$), mrówczany $M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ ($N = 37$) aluny $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ ($N = 9 + 15$), sole podwójne $M^I_2 M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ ($N = 7 + 43$), halogenki MX ($N = 17$), siarczany $M_2SO_4 \cdot nH_2O$ ($N = 24$) oraz azotany(V) MNO_3 ($N = 5$), chlorany(V) $MClO_3$ ($N = 3$), chlorany(VII) $MClO_4$ ($N = 5$), chromiany M_2CrO_4 ($N = 4$). Wpływ czynników jakościowych (np. konfiguracja elektronowa lub układ krystalograficzny) oceniałem przez porównanie średnich współczynników podziału dla mikroskładników mających takie same właściwości. W przypadku innych, ilościowych właściwości wyznaczałem współczynniki korelacji liniowej dla różnych zakładanych zależności.

Na podstawie uzyskanych wyników wyprowadziłem proste równania empiryczne:

$$D_{2/1} = e^{\xi_0}, \quad D_{2/1} = \left(\frac{C_{01}}{C_{02}} \right)^{\frac{v}{b}} \cdot e^{\xi_{1C}} \cdot e^{-\frac{\mu_{II \rightarrow I}^0}{RT}} \quad \text{i} \quad D_{2/1} = \left(\frac{m_{01}}{m_{02}} \right)^{\frac{v}{b}} \cdot e^{\xi_{1m}} \cdot e^{-\frac{\mu_{II \rightarrow I}^0}{RT}},$$

gdzie: $\xi_0, \xi_{1C}, \xi_{1m}$ są funkcjami złożonymi typu:

$$\xi_i = w_0 + w_{1r} \cdot f_{1r}(r) + w_{2r} \cdot f_{2r}(r) + w_\sigma \cdot \Sigma(\sigma, \delta) + w_n \cdot \Xi(\Delta n) + w_\epsilon \cdot \Phi(\epsilon) + w_h \cdot H(\Delta h) + w_s \cdot \Psi(\Delta s),$$

których funkcje składowe $\{f_{1r}(r), f_{2r}(r), \Sigma(\sigma, \delta), \Xi(\Delta n), \Phi(\epsilon), H(\Delta h), \Psi(\Delta s)\}$ odpowiednio: promienia jonowego (r), w różny sposób zdefiniowanych promieni krystalochemicznych (δ, σ), różnicy liczb cząsteczek wody krystalizacyjnej (Δn), elektroujemności (ϵ), twardości kationów (h), energii stabilizacji pola krystalicznego (s) oraz współczynniki ($w_0, w_{1r}, w_{2r}, w_\sigma, w_n, w_\epsilon, w_h, w_s$) zostały tak dobrane, aby minimalizować względne średnie różnice pomiędzy obliczonymi i doświadczalnymi współczynnikami $D_{2/1}$ w grupach kilku soli lub dla jednej soli i kilku mikroskładników.

Wykazałem, że w ogromnej większości badanych układów krystalizacyjnych dotyczących najbardziej znanych grup soli nieorganicznych (mających praktyczne znaczenie w preparatyce substancji wysokiej czystości) możliwe jest oszacowanie współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ ze średnim względnym błędem nie przekraczającym 31% (lub 35% w przypadkach bardzo niskich średnich wartości współczynników współkrystalizacji $D_{2/1}$ ($< 0,05$)) za pomocą powyższych prostych równań empirycznych, wyprowadzonych na podstawie wyznaczonych zależności współczynników $D_{2/1}$ od znanych właściwości zarówno współkrystalizujących soli, jak i jonów, z których są one zbudowane.

Badane grupy soli scharakteryzowałem pod względem czynników mających wpływ na współczynniki współkrystalizacji oraz stosowanych rodzajów funkcji składowych w równaniach empirycznych służących do obliczania wartości $D_{2/1}$. Ułatwia to wyprowadzanie równań służących do oszacowania $D_{2/1}$ w innych, nie badanych dotąd układach krystalizacyjnych należących do tych grup soli.

EFFECT OF SOME CHEMICAL, PHYSICO-CHEMICAL AND CRYSTAL - CHEMICAL FACTORS ON COCRYSTALLIZATION COEFFICIENTS $D_{2/1}$ OF TRACE AMOUNTS OF METAL IONS DURING THE CRYSTALLIZATION OF CHOSEN SALTS FROM WATER SOLUTIONS

Abstract

Cocrystallization coefficients of trace amounts of metal ions, $D_{2/1}$, (Henderson - Kraček, Khlopin) are important indicators of the effectiveness of crystallization as a method of purification of inorganic salts. There exists therefore need for these values, particularly in the application of crystallization in the preparation of high-purity substances. Consequently, these coefficients are determined experimentally, and attempts are also made to assess them by means of various formulae, taking into account the solubility ratio of cocrystallizing salts. These attempts generally produce large average errors, because the solid solutions of the salts are non-ideal and their structures differ considerably, which may be formally expressed by activity coefficients of the salts in the solid phase and the Gibbs free energy of the phase transition of salt(2) from its structure (II) into structure (I) of salt (1) ($\Delta\mu_{II \rightarrow I}^0$).

In general, these data are not available, but they indicate differences in the coordination environment of the two mutually substituting ions. In this work it was assumed that this coordination environment may depend indirectly on more commonly known chemical, physicochemical and crystallochemical properties of *cocrystallizing salts* (similarity in the number of molecules of water of crystallization; crystal structure; kind of anion), as well as of *mutually substituting elements* (electronegativity) or *ions* (ionic radius, hardness, electronic configuration and crystal field stabilization energy).

The purpose of the present study was to establish if it is possible to estimate the cocrystallization coefficient, $D_{2/1}$, of trace amounts of metal ions on the basis of the aforementioned properties in groups of most common salts, whose crystallization is of great importance in the preparation of high-purity inorganic substances.

A detailed and comprehensive analysis of the effect of these factors on $\ln D_{2/1}$, as well as on the following functions: $\pi_{1C} = \ln D_{2/1} - \ln(C_{01}/C_{02})^{v/b}$ and $\pi_{1m} = \ln D_{2/1} - \ln(m_{01}/m_{02})^{v/b}$ has been carried out. To do that I used cocrystallization coefficients, $D_{2/1}$, of trace amounts (10^{-3} - $10^{-1}\%$) of M^{n+} ions determined in my own previous research as well as by other authors (from the largest set available in the literature). They included $N > 300$ crystallization systems: (macrocomponent)_i - (microcomponent)_{ij} from the following groups of salts: sulfates $MSO_4 \cdot nH_2O$ ($N = 100$), nitrates $M(NO_3)_2 \cdot nH_2O$ ($N = 34$), chlorides $MCl_2 \cdot nH_2O$ ($N = 42$), acetates $M(CH_3COO)_2 \cdot nH_2O$ ($N = 18$), formates $M(HCOO)_2 \cdot 2H_2O$ ($N = 37$), alums

$M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, ($N = 9 + 15$) double salts $M^I_2 M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (picromerites) ($N = 7 + 43$), halides MX ($N = 17$), sulfates $M_2SO_4 \cdot nH_2O$ ($N = 24$) as well as nitrates MNO_3 , ($N = 5$), chlorates (V) $MClO_3$ ($N = 3$), chlorates (VII) $MClO_4$ ($N = 5$), chromates (VI) M_2CrO_4 ($N = 4$). The influence of qualitative factors, such as electronic configuration or crystal system has been evaluated by comparing the average distribution coefficients $D_{2/1}$ for microcomponents having the same properties. In the case of other quantitative factors linear correlation coefficients were determined for various assumed dependences.

The results obtained allowed the following empirical equations to be derived:

$$D_{2/1} = e^{\xi_0}, \quad D_{2/1} = \left(\frac{C_{01}}{C_{02}} \right)^{\frac{v}{b}} \cdot e^{\xi_{1c}} \cdot e^{-\frac{\mu_{1c-1}}{RT}}, \quad D_{2/1} = \left(\frac{m_{01}}{m_{02}} \right)^{\frac{v}{b}} \cdot e^{\xi_{1m}} \cdot e^{-\frac{\mu_{1m-1}}{RT}},$$

where: $\xi_0, \xi_{1c}, \xi_{1m}$ are

composite functions of the type:

$$\xi_i = w_0 + w_{1r} \cdot f_{1r}(r) + w_{2r} \cdot f_{2r}(r) + w_\sigma \cdot \Sigma(\sigma, \delta) + w_n \cdot \Xi(\Delta n) + w_\varepsilon \cdot \Phi(\Delta \varepsilon) + w_h \cdot H(\Delta h) + w_s \cdot \Psi(\Delta s).$$

The component functions $\{f_{1r}(r), f_{2r}(r), \Sigma(\sigma, \delta), \Xi(\Delta n), \Phi(\varepsilon), H(\Delta h), \Psi(\Delta s)\}$ of ionic radius (r), variously defined "crystal-chemical radii" (δ, σ), the difference of the number of molecules of water of crystallization (Δn), electronegativity (ε), hardness of cations (h), crystal field stabilization energy (s) respectively, as well as coefficients ($w_0, w_{1r}, w_{2r}, w_\sigma, w_n, w_\varepsilon, w_h, w_s$) were chosen in such a way as to minimize average relative differences between calculated and experimental coefficients $D_{2/1}$ in groups of several salts or for one salt and several microcomponents

It has been shown that in most investigated crystallization systems including most familiar groups of salts (of great importance in the preparation of high-purity inorganic substances) it is possible to estimate cocrystallization coefficients $D_{2/1}$ by means of the empirical equations derived above, which rely on the identified dependences of $D_{2/1}$ on these commonly known properties of cocrystallizing salts and ions. The average relative error of this estimation does not exceed 31%, or 35% in the case of very low average cocrystallization coefficients: $D_{2/1} < 0,05$,

The groups of salts included in my study have been characterized in terms of the dependence of cocrystallization coefficients on various factors. The form of component functions used in these equations has been discussed. The identified dependences will make it easier to derive such equations and estimate $D_{2/1}$ in other crystallization systems belonging to these groups of salts, which have not been investigated so far.

Wydano za zgodą
Rektora Politechniki Śląskiej

WYDAWNICTWO POLITECHNIKI ŚLĄSKIEJ
ul. Akademicka 5, 44-100 Gliwice; tel.(0-32) 237-13-81
<http://loki.polsl.pl/wydawnictwo>

Sprzedaż i Marketing
tel. (0-32) 237-18-48
wydawnictwo_mark@polsl.pl

Nakł. 100+50 Ark. wyd. 15 Ark. druk. 12,125 Papier offset. 70x100, 80 g
Oddano do druku 20.04.2004 r. Podpisano do druku 20.04.2004 r. Druk ukończ. w maju 2004 r.

Druk wykonano w Zakładzie Graficznym Politechniki Śląskiej w Gliwicach, ul. Kujawska 1
zam.164/04

Książki Wydawnictwa można nabyć w księgarniach

GLIWICE

- ◆ Punkt Sprzedaży – ul. Akademicka 2 (237-17-87)
- ◆ „FORMAT” – Akademicka 5 (architektura i budownictwo)
- ◆ „LAMBDA” – ul. Akademicka 2 (237-21-40)
- ◆ Punkt Sprzedaży – ul. Akademicka 16 (automatyka, elektronika, informatyka)
- ◆ „ŻAK” – ul. Kaszubska

DĄBROWA GÓRNICZA

- ◆ „ANEKS” – ul. Ludowa 19A/III

ŁÓDŹ

- ◆ „POLITECHNIKA 100” – Żeromskiego 116 PŁ.

KATOWICE

- ◆ Punkt Sprzedaży – ul. Krasińskiego 8
- ◆ Hurtownia „DIK” – ul. Duleby 7
- ◆ Hurtownia „JERZY” – ul. Słoneczna 24 (258-99-58)

TYCHY

- ◆ „I Ja Tours” ul. Piłsudskiego 10 (217-00-91 w.130)

ZABRZE

- ◆ Punkt Sprzedaży – ul. Roosevelta 26

KRAKÓW

- ◆ Techniczna – ul. Podwale 4
- ◆ Punkt Sprzedaży WND – AGH, Al. Mickiewicza 30

GDAŃSK

- ◆ EKO-BIS – ul. Dyrekcyjna 6 (058) 305-28-53

WARSZAWA

- ◆ Studencka – Pl. Politechniki 1
- ◆ Techniczna - ul. Kaliskiego 15
- ◆ Techniczna – ul. Świętokrzyska 14
- ◆ MDM – ul. Piękna 31

BIALYSTOK

- ◆ Dom Książki (Księgarnia 84) – ul. Dolistowska 3

POZNAŃ

- ◆ Księgarnia „POLITECHNIK” – ul. Piotrowo 3
- ◆ DOM Książki – Księgarnia Techniczna – ul. Półwiejska 14

BIBLIOTEKA GŁÓWNA
Politechniki Śląskiej

P.3346/04/148

Druk: Drukarnia Gliwice, ul. Zwycięstwa 27, tel. 230 49 60

Wydawnictwo Politechniki Śląskiej
44-100 Gliwice, ul. Akademicka 5
tel./fax (0-prefiks-32) 237-13-81
<http://loki.polsl.pl/wydawnictwo>
Sprzedaż i Marketing:
tel. (0-prefiks-32) 237-18-48,
e-mail: wydawnictwo_mark@polsl.pl