

POLITECHNIKA WARSZAWSKA

NAUKI CHEMICZNE

NAUKI ŚCISŁE I PRZYRODNICZE

Rozprawa doktorska

Mgr inż. Patryk Sikorski

Niewodne układy dwufazowe z solami lub węglowodanami

Promotor

Dr hab. inż. Tadeusz Hofman, prof. PW

Warszawa 2023

Dziękuję wszystkim, którzy przyczynili się do powstania tej pracy.

*Serdecznie dziękuję mojemu promotorowi, **dr. hab. inż. Tadeuszowi Hofmanowi**, za nieocenione wsparcie i motywowanie do działania, cenne rady i uwagi, każdą ciekawostkę jaką miałem okazję usłyszeć, każdą dyskusję jaką mieliśmy okazję przeprowadzić oraz opiekę naukową przez te wszystkie lata.*

*Dziękuję **mgr inż. Katarzynie Kosiek, mgr inż. Wojciechowi Tomaszewskiemu** oraz **mgr. inż. Mikołajowi Więckowskiemu** za pomoc w badaniach.*

*Dziękuję **pracownikom i doktorantom Katedry Chemii Fizycznej** za wspaniałą atmosferę pracy.*

Streszczenie

Od dawna znane są układy ekstrakcyjne, zwane wodnymi układami dwufazowymi – złożone z wody i mieszającego się z nią rozpuszczalnika, w których następuje rozpad na dwie fazy ciekłe poprzez dodanie soli lub węglowodanu. Okazały się one cenniejszą alternatywą dla klasycznych układów. Celem pracy była odpowiedź na fundamentalne pytanie – czy można otrzymać podobne i równie liczne układy zastępując wodę innymi polarnymi rozpuszczalnikami. Ponadto, w przypadku potwierdzenia możliwości ich formowania, zamiarem było sprawdzenie, w jakiego typu układach takie zjawisko występuje, jak różnią się między sobą poszczególne sole i węglowodany we właściwościach wysalających/wycukrzających oraz jaki jest wpływ temperatury na obserwowane równowagi.

Początek pracy zawiera przegląd badań nad wodnymi układami dwufazowymi, pod kątem historycznych odkryć oraz kamieni milowych dotyczących tego zagadnienia. Podkreślona została ogromna liczba zbadanych tego typu układów, przy prawie całkowitym braku potwierdzonych mieszanin, w których woda byłaby zastąpiona innym, polarnym rozpuszczalnikiem. Aby znaleźć związki, które mogłyby tworzyć niewodne układy dwufazowe sporządzony został przegląd rozpuszczalności soli w rozpuszczalnikach niewodnych. Oparte o niego wnioski pozwoliły na wyłonienie substancji, które mogłyby pełnić funkcję analogu wody, a okazały się nimi: etanol, glikol etylenowy, dimetylosulfotlenek, proste amidy. Ostatni podrozdział przedstawiający stan badań opisuje szereg Hofmeistera – fragment ten służy późniejszemu porównaniu właściwości wysalających soli.

Część teoretyczna pracy skupia się na opisie równowag ciec-ciało stałe oraz ciec-ciec. Przedstawione zostały przykładowe modele opisujące nadmiarową entalpię swobodną w roztworze, w tym model Redlicha-Kistera oraz równanie NRTL.

Część eksperymentalna zaczyna się od badań rozpuszczalności pseudohalogenków (cyjanianu, tiocyjanianu i selenocyjanianu) potasu w formamidzie, *N*-metyloformamidzie i *N,N*-dimetyloformamidzie. Studia te wynikają z braku danych literaturowych równowagi ciec-ciało stałe cyjanianów oraz selenocyjanianów z rozpuszczalnikami organicznymi i wykonane zostały, aby umożliwić porównanie rozpuszczalności w tej grupie związków. Udało się określić, że najslabiej rozpuszczalną solą z grupy jest cyjanian, a najlepiej selenocyjanian potasu. Spośród rozpuszczalników najslabszym okazał się

N,N-dimetyloformamid, a najlepszym formamid. Satisfakcjonujący opis równowagi udało się uzyskać korzystając z modelu Redlicha-Kistera.

Kolejnym elementem pracy eksperymentalnej było jakościowe sprawdzenie możliwości tworzenia się niewodnych układów dwufazowych, poprzez dodawanie soli/węglowodanu do mieszaniny dwóch rozpuszczalników. Zbadano ponad 2500 układów i uzyskano ponad 300 luk mieszalności w fazie ciekłej. W oparciu o zgromadzone dane udało się określić, że dla poszczególnych soli liczba wygenerowanych luk mieszalności maleje w przybliżeniu zgodnie z odwrotnym szeregiem Hofmeistera. Zdolności wycukrzające węglowodanów i alkoholi cukrowych – fruktozy, sacharozy i D-sorbitolu okazały się silniejsze lub porównywalne z najlepiej wysalającymi solami. Najwięcej układów heterofazowych uzyskano, gdy jako zamiennik wody stosowany był formamid i dimetylosulfotlenek.

Dla niektórych układów, w których pojawia się luka mieszalności w fazie ciekłej dokonano pomiaru równowag ciecz-ciecz. Izotermicznie wyznaczono ciśniwy równowagi w układach: NaBr + formamid + octan etylu, NaSCN + etanol + (*R*)-limonen, NaSCN + metanol + eter *n*-butylowy. Dla danych pomiarowych wyznaczono parametry równania NRTL i porównano eksperymentalne ciśniwy równowagi z modelowymi. Dla kilku kolejnych układów dokonano pomiarów równowagi ciecz-ciecz poprzez wyznaczenie temperatur przejścia z układu heterofazowego do homofazowego (temperatura zmętnienia) dla kilkudziesięciu różnych wartości składu próbki. Tak zbadanymi układami były: D-fruktoza + formamid + acetonitryl, D-sorbitol + formamid + butan-1-ol, NaNO₃ + formamid + butan-1-ol, NaNO₃ + formamid + pentan-1-ol, NaBr + formamid + pentan-1-ol. Dla nieizotermicznych pomiarów powierzchnię binodalną starano się odtworzyć poprzez zastosowanie różnych empirycznych równań korelacyjnych wiążących ułamki molowe składników z uzmiennionymi po temperaturze parametrami. Dla jednego z układów ponadto wykorzystano równanie NRTL do opisu odchylenia od doskonałości, uzyskując gorsze wyniki od empirycznych równań i jedynie jakościową zgodność z danymi eksperymentalnymi.

Słowa kluczowe: niewodne układy dwufazowe, równowaga ciecz-ciecz, rozpuszczalność, szereg Hofmeistera.

Abstract

Extraction systems, called aqueous two-phase systems, have long been known – composed of water and a solvent mixing with it, in which they split into two liquid phases by adding salt or carbohydrate. They turned out to be a valued alternative to classic systems. The aim of the study was to answer the vital question – is it possible to obtain similar and equally numerous systems by replacing water with other polar solvents. In addition, if the possibility of their formation is confirmed, the intention was to check in what type of systems such a phenomenon occurs, how individual salts and carbohydrates differ in salting-out/sugaring-out properties and what is the effect of temperature on the observed equilibria.

The beginning of the work includes a review of research on aqueous two-phase systems, in terms of historical discoveries and milestones related to this issue. The huge number of such systems examined was highlighted, with almost no confirmed mixtures in which water would be replaced by another polar solvent. In order to find compounds that could form nonaqueous two-phase systems, a review of the solubility of salts in nonaqueous solvents was prepared. The conclusions based on it allowed to select substances that could act as an analogue of water, and they turned out to be: ethanol, ethylene glycol, dimethyl sulfoxide, simple amides. The last subsection presenting the state of research describes the Hofmeister series – this fragment serves to later compare the salting-out properties of salts.

The theoretical part of the work focuses on the description of liquid-solid and liquid-liquid equilibria. Examples of models describing excess Gibbs energy in solution, including the Redlich-Kister model and the NRTL equation, are presented.

The experimental part begins with studies of the solubility of potassium pseudohalides (cyanate, thiocyanate and selenocyanate) in formamide, *N*-methylformamide and *N,N*-dimethylformamide. These studies result from the lack of literature data on the solubility of cyanates and selenocyanates in organic solvents and were made to allow comparison of this quantity in this group of compounds. It was possible to determine that the least soluble salt from the group is potassium cyanate, and the best potassium selenocyanate. Among the solvents, *N,N*-dimethylformamide turned out to be the weakest, and the best formamide. A satisfactory description of the equilibrium was obtained using the Redlich-Kister model.

Another element of the experimental work was the qualitative verification of the possibility of forming nonaqueous two-phase systems by adding salt/carbohydrate to a mixture of two solvents. More than 2500 systems were investigated and more than 300 miscibility gaps in the

liquid phase were obtained. Based on the collected data, it was possible to determine that for individual salts the number of generated miscibility gaps decreases approximately according to the reversed Hofmeister series. The sugaring-out abilities of carbohydrates and sugar alcohols – fructose, sucrose and D-sorbitol turned out to be better or comparable to the best salts. Most heterophasic systems were obtained when formamide and dimethyl sulfoxide were used as a replacement for water.

For some systems where there is a miscibility gap in the liquid phase, liquid-liquid equilibria have been measured. Isothermally, the tie lines were determined in the following systems: NaBr + formamide + ethyl acetate, NaSCN + ethanol + (*R*)-limonene, NaSCN + methanol + *n*-butyl ether. For the measurement data, the parameters of the NRTL equation were determined and experimental tie lines were compared with model ones. For several subsequent systems, liquid-liquid equilibria were measured by determining the transition temperatures from heterophasic to homophasic system (cloud point) for several dozen different values of the sample composition. The systems studied in this way were: D-fructose + formamide + acetonitrile, D-sorbitol + formamide + butan-1-ol, NaNO₃ + formamide + butan-1-ol, NaNO₃ + formamide + pentan-1-ol, NaBr + formamide + pentan-1-ol. For non-isothermal measurements, attempts were made to reconstruct the binodal surface by using various empirical equations describing molar fractions of components with temperature-altered parameters. For one of the systems, the NRTL equation was also used to describe deviations from ideal solution – obtaining worse results than empirical equations and only qualitative agreement with experimental data.

Keywords: nonaqueous two-phase systems, liquid-liquid equilibrium, solubility, Hofmeister series.

Spis treści

1. Wstęp.....	11
2. Aktualny stan badań	12
2.1. Wodne układy dwufazowe	12
2.2. Rozpuszczalność soli.....	17
2.3. Szereg Hofmeistera – specyficzny efekt jonowy	22
3. Podstawy teoretyczne	26
3.1. Równowaga ciecż-ciało stałe	26
3.2. Równowaga ciecż-ciecż	32
4. Badania własne.....	37
4.1. Rozpuszczalność pseudohalogenków	37
4.1.1. Opis eksperymentu	37
4.1.2. Wyniki	40
4.2. Niewodne układy dwufazowe – badania jakościowe.....	54
4.2.1. Opis eksperymentu	54
4.2.2. Wyniki	55
4.3. Badania równowag ciecż-ciecż	67
4.3.1. Pomiary izotermiczne – opis eksperymentu.....	68
4.3.2. Pomiary izotermiczne – wyniki.....	69
4.3.3. Pomiary w funkcji temperatury – opis eksperymentu.....	76
4.3.4. Pomiary w funkcji temperatury – wyniki.....	79
5. Błąd pomiaru	92
5.1. Pomiary rozpuszczalności	92
5.2. Pomiary równowagi ciecż-ciecż.....	93
5.3. Poprawka na odparowanie	95
6. Podsumowanie	97
7. Dodatki	98
8. Bibliografia.....	137

1. Wstęp

W przemyśle często stosowane są technologie oparte o równowagi fazowe, służące do wydzielania poszczególnych składników ze złożonych mieszanin. Są nimi między innymi: krystalizacja, korzystająca z różnic w rozpuszczalności substancji w różnych rozpuszczalnikach (równowaga ciec-ciało stałe); destylacja, wykorzystująca różnice w prężnościach par składników (równowaga ciec-para), a także ekstrakcja cieczowa (równowaga ciec-ciec). Ta ostatnia korzysta z faktu, że dany składnik selektywnie przechodzi do jednej z faz heterofazowego układu dwóch cieczy.

Przez długi czas do ekstrakcji stosowane były dwie ciecze o ograniczonej mieszalności, a różnice w powinowactwie do ekstrahowanego składnika pozwalały na wyodrębnienie go z mieszaniny. Układy takie często korzystały z wody i prostych rozpuszczalników organicznych, takich jak dichlorometan, eter dietylowy, heksan. Jednak od kilkadziesiąt lat powstają techniki oparte o wodne układy dwufazowe (ATPS – aqueous two-phase systems) – mieszaniny wody z polarnym związkami, w których rozpad na dwie fazy ciekłe uzyskuje się dopiero po dodaniu trzeciego składnika. W takiej konfiguracji obie fazy wykazują znaczną hydrofilowość co okazało się elementem sprzyjającym ekstrakcji związków biologicznych [1,2]. Stworzenie takiej alternatywy pozwoliło także na zrezygnowanie z niektórych szkodliwych związków, przez co zapewnienie bezpieczniejszych warunków prowadzenia procesów.

Od odkrycia ATPS zbadano ogromną liczbę układów, złożonych z wody i: polimerów, cieczy jonowych, surfaktantów, soli, cukrów, z nadzieją na zastosowanie ich w ekstrakcji związków o znaczeniu biologicznym. Niezmiennie jednak pozostawała w nich woda.

Celem tej pracy było sprawdzenie, czy to zjawisko występuje równie powszechnie w układach niewodnych. Poprzez zastosowanie innych polarnych rozpuszczalników, starałem się stworzyć bazę pod niewodne układy dwufazowe (które analogicznie można nazwać NATPS – nonaqueous two-phase systems). Ponadto intencją pracy było określenie różnic we wpływie poszczególnych soli i cukrów na wywoływanie rozdziału faz ciekłych w niewodnych układach. Dla części uzyskanych układów dokonałem pomiaru równowag ciec-ciec, aby sprawdzić w jakim zakresie temperatur i stężeń mogłyby być stosowane w przemyśle.

2. Aktualny stan badań

2.1. Wodne układy dwufazowe

Układy trójskładnikowe, w których pojawia się równowaga między dwiema fazami ciekłymi można podzielić na cztery rodzaje [3]:

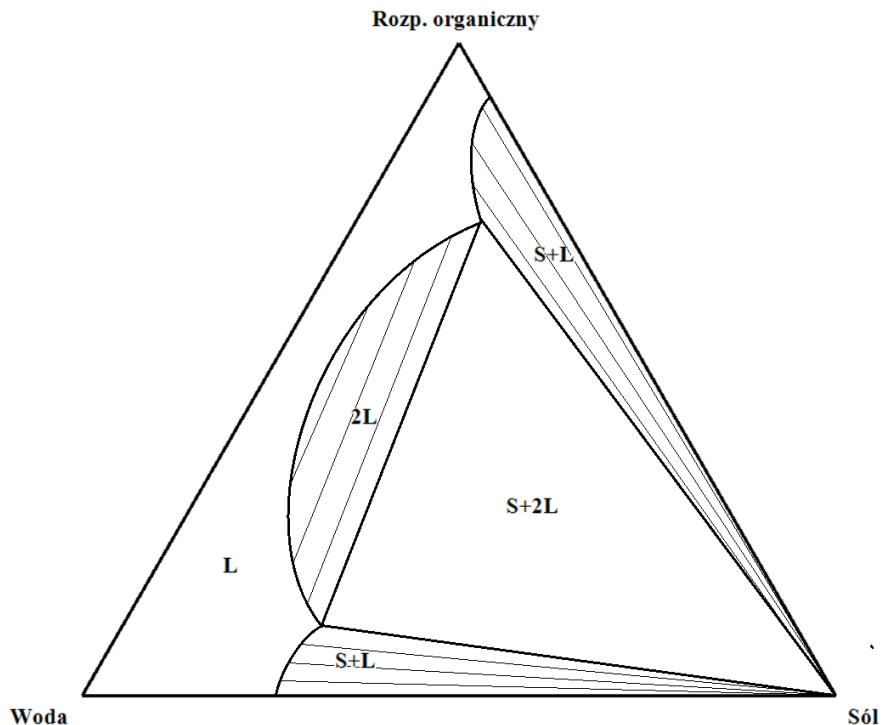
I rodzaj – w jednym z układów dwuskładnikowych pojawia się luka mieszalności w fazie ciekłej,

II rodzaj – w dwóch ze składowych układów dwuskładnikowych pojawia się luka mieszalności w fazie ciekłej,

III rodzaj – w każdym ze składowych układów dwuskładnikowych pojawia się luka mieszalności w fazie ciekłej,

IV rodzaj – równowagi z fazą stałą.

Wodne układy dwufazowe (z ang. ATPS – aqueous two-phase systems lub ABS – aqueous biphasic systems) należą do czwartego rodzaju układów i zgodnie z nazwą składają się z wody i dwóch składników, których niekompatybilność ze sobą doprowadza do rozdziału faz, mimo że nie generują luki mieszalności w fazie ciekłej, w układach dwuskładnikowych (rys. 2.1).



Rys. 2.1. Schemat przedstawiający wodny układ dwufazowy złożony z wody, rozpuszczalnika organicznego i soli – widoczny jest obszar istnienia dwóch faz ciekłych w równowadze (2L).

Najczęściej przy rozpatrywaniu ATPS bierze się pod uwagę układy, w których istotnym składnikiem jest polimer. W takim rozumieniu, naukowcy datują początek ich odkrycia na 1896 rok. Wtedy to Beijerinck [4] zauważył, że jak do wodnego roztworu skrobi doda się wodnego roztworu żelatyny to te dwa roztwory nie będą się ze sobą mieszać. Obserwacja Beijerincka jednak przez wiele lat pozostawała niezauważona, aż w 1952 Albertsson [5] pierwszy raz zastosował ATPS do ekstrakcji. Wykorzystał on wodny roztwór polimeru – glikolu polietylenowego o średniej masie cząsteczkowej równej 4000 Da (PEG 4000) z dodatkiem buforu fosforanowego jako czynnika indukującego rozdział faz. Ekstrahował zaś komórki glonu *Chlorella pyrenoidosa*. Zastosowanie wodnych układów dwufazowych pozwalało na otrzymanie łagodnych warunków ekstrakcji – zapobiegających denaturacji białek, ze względu na to, że w obu fazach ciekłych znajdowała się woda w dużej ilości. Ponadto pozwalało to na zrezygnowanie z użycia lotnych rozpuszczalników organicznych.

Jednak w ostatnich latach pojawiają się prace, w których do grona ATPS zaliczane są układy złożone z wody, rozpuszczalnika organicznego (np. alkoholu [6–9], acetonu [10,11], acetonitrylu [12–14], tetrahydrofuranu [15–17]) i soli/cukru – nie zawierające polimeru. W takiej sytuacji początków tych układów można się doszukiwać znacznie wcześniej. Według niektórych źródeł już Raymundus Lullus, alchemik żyjący na przełomie XIII i XIV wieku, zauważył tworzenie się dwóch faz ciekłych przy działaniu potażu na spirytus [18]. Ponowne odkrycie tych układów przypada na pierwszą połowę XVIII wieku, kiedy to Firnhaber [19] w 1824 roku zaobserwował pojawienie się dwóch faz ciekłych w układzie woda + alkohol + Na₂SO₄. Po nim Brandes [20] w 1830 roku wzmiankował obserwację tego zjawiska w mieszaninie woda + alkohol + MnSO₄, co potwierdził Schiff [21] w pracy z 1861 roku. Kolejne lata przyniosły znaczący rozwój w tej dziedzinie. Na przełomie wieku XIX i XX, pojawiło się wiele prac, tym razem systematycznie już badających równowagi w tego typu układach [22–44]. Natomiast Linebarger [26] w pracy z 1892 roku przedstawił jakościowy wpływ 70 różnych soli na możliwość tworzenia się luki mieszalności w parach rozpuszczalników: woda + metanol/etanol/propanol/aceton, dając tym samym szerokie pole do dalszych badań.

Na początku XXI wieku badania nad wodnymi układami dwufazowymi zostały rozszerzone o kolejną grupę związków – ciecze jonowe. Pracę nad takim układami zapoczątkowali Gutowski i inni [45], którzy w 2003 roku po raz pierwszy zastosowali ciecz jonową do utworzenia wodnego układu dwufazowego. Wykorzystał przez nich substancją był chlorek 1-butylo-3-metyloimidazoliowy, a żeby wywołać rozdział faz dodano fosforanu potasu. Jedną

z głównych zalet cieczy jonowych jest możliwość zmiany ich właściwości, w tym głównie polarności czy hydrofobowości, poprzez rozbudowę kationu bądź anionu, co pozwala rozszerzyć zakres stosowalności w porównaniu do polimerowych ATPS, gdzie przedział polarności jest ograniczony [46]. To sprawia, że można dobrać ciecz jonową specjalnie pod dane zastosowanie, o dowolnie dobranej hydrofilowości/hydrofobowości. Ponadto, w porównaniu do układów polimerowych, ATPS oparte o cieczy jonowe charakteryzują się mniejszą lepkością (choć wciąż znaczącą), co przekłada się na szybkość rozwarstwiania się układu dwufazowego [46]. Wspomniane zalety sprawiły, że cieczy jonowe znalazły szerokie zastosowanie w oczyszczaniu związków o znaczeniu biologicznym, od prostych jak jony metali, aminokwasy, cukry, witaminy, do bardziej skomplikowanych, jak białka, DNA czy całe komórki i okazały się ciekawą alternatywą dla wodnych układów dwufazowych opartych o polimery [46–50]. Mimo zalet układy te, tak samo jak polimerowe, są dosyć kosztowne. Ponadto cieczy jonowe są trudne w odzyskiwaniu z odpadów produkcyjnych i wykazują ograniczoną stabilność termiczną. Jednak zwyczajowo ekstrakcji nie prowadzi się w wysokich temperaturach, więc nie stwarza to problemów operacyjnych. Inną wadą, dotyczącą tylko układów wodnych z dodatkiem soli, jest możliwość zmiany składu przy rozdziale faz – może wystąpić sytuacja, że nie cała ciecz jonowa, ale tylko jej kation będzie przechodził do drugiej fazy (wraz z anionem soli). Zaradzić temu może albo stosowanie cukrów, jako czynników indukujących rozdział faz, albo upewnienie się, że kation i anion cieczy jonowej znajdują się w obrębie tej samej cząsteczki, tj. ciecz jonowa będzie jonem obojnaczym [51,52]. Z innych substancji, do tworzenia ATPS wykorzystywano także mieszaniny o niskiej temperaturze eutektycznej tzw. głębokie eutektyki [53,54] oraz surfaktanty [55,56].

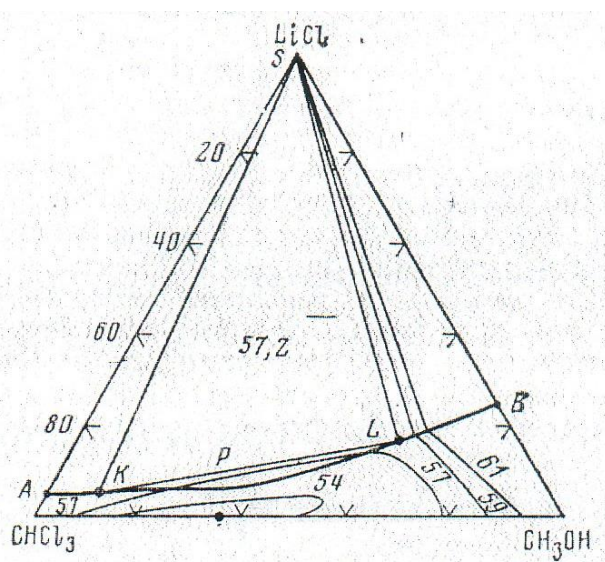
Badania nad wodnymi układami dwufazowymi nie ograniczają się jedynie do znajdowania kolejnych substancji, które mogą dany układ tworzyć, ale także obejmują możliwość usprawniania procesu rozdziału faz. Jak wspomniano w obu fazach ATPS znajdują się znaczące ilości wody. Może to skutkować małymi różnicami w gęstościach, co przełoży się na trudności w rozdzielaniu. Aby usprawnić proces separacji faz można skorzystać, między innymi z fal akustycznych. Okazuje się, że przy odpowiednio wysokiej częstotliwości pola akustycznego można usprawnić proces rozdziału faz [57,58]. W tym wypadku zastosowanie ultradźwięków powoduje tworzenie łagodnych ruchów wirowych cieczy co wspomaga łączenie drobnych, rozdypergowanych kropeł w większe – jest to jeden z czynników wpływających na szybkość rozdzielania faz, drugim jest opadanie kropeł pod wpływem sił

grawitacyjnych. Inną możliwością jest zastosowanie pola magnetycznego. W badaniach wykorzystywano głównie dodatek tlenku żelaza lub ferrocieczy do już powstałego ATPS [59,60], który wraz z jedną z faz można oddzielić od drugiej z użyciem pola magnetycznego. Co szczególnie ciekawe możliwe jest zsyntezowanie cieczy jonowej o właściwościach ferromagnetycznych. W takiej sytuacji dany związek byłby jednocześnie czynnikiem umożliwiającym rozdział faz, a zastosowanie magnetycznej cieczy jonowej usprawniłoby proces rozdzielania, jak w opisanych badaniach [61–63]. Łączenie zastosowań można kontynuować – możliwe jest zsyntezowanie magnetycznej, chiralnej cieczy jonowej [63,64], przez co dany związek pełniłby rolę składnika wodnego układu dwufazowego, selektora chiralnego oraz usprawniałby proces rozdzielania. W innym wypadku, w przypadku chiralnej ekstrakcji z użyciem ATPS należy dodatkowo dodać chiralnego selektora do jednej fazy [65], albo dwóch różnych selektorów do dwóch faz [66]. Druga metoda znana jest w literaturze jako ekstrakcja chiralna z dwufazowym rozpoznanem (biphasic recognition chiral extraction – BRCE).

Na gruncie molekularnym zjawisko tworzenia ATPS nie zostało jeszcze do końca wyjaśnione. W ogólności do wytłumaczenia zjawiska przywołuje się preferencyjną hydratację jednego ze składników, która skutkuje malejącą liczbą molekuł wody dostępną dla drugiego składnika i wzrostem oddziaływań pomiędzy cząsteczkami drugiego składnika, co przy przekroczeniu krytycznego stężenia prowadzi do utworzenia układu heterofazowego [67]. W samym rozdziale faz biorą udział różne oddziaływania, jak: oddziaływania van der Waalsa, wiązania wodorowe, oddziaływania elektrostatyczne między jonami, oddziaływania hydrofobowe czy efekty steryczne [60].

Mimo odkrycia tak wielu układów dwufazowych, zastosowania kolejnych związków, usprawniania metod rozdzielania czy zastosowania nietypowych technik ekstrakcyjnych, zapomniano o jeszcze jednej możliwości – zastąpienia wody przez inny polarny rozpuszczalnik. Otworzyłoby to drogę do kolejnych setek bądź tysięcy układów, tak samo opartych o polimery, cieczy jonowe, sole, surfaktanty. W literaturze, ku mojej wiedzy, pojawiły się tylko dwie prace opisujące niewodne analogi ATPS. Tatievskaya i inni [68] zaobserwowali lukę mieszalności w fazie ciekłej, gdy badali równowagę ciecz-para w układzie metanol + chloroform + chlorek litu (rys. 2.2). W drugiej pracy rozdział faz uzyskano w mieszaninach różnych par rozpuszczalników przez dodatek surfaktantu C₁₀-4-C₁₀·2Br (bromek butanleno- α,ω -bis(dimetylodecyloamoniowy)) [69]. Takie układy można nazwać niewodnymi układami dwufazowymi – NATPS (nonaqueous two-phase

system) i w takim rozumieniu to pojęcie i skrót zostało pierwszy raz zastosowane w pracy inżynierskiej W. Tomaszewskiego [70]. Niewodne układy dwufazowe mogłyby, podobnie jak ATPS, znaleźć zastosowanie w ekstrakcji – między innymi związków zdolnych do hydrolizy lub wybuchowych w kontakcie z wodą, ale nie tylko. W szczególności układy złożone z dwóch niemieszających się faz niewodnych stosowane są w rozdzielaniu jonów metali z użyciem ekstrahentów [71–73] – kwasowych, zasadowych, obojętnych lub kwasowo-zasadowych. Stosowane dodatki mają zapewnić występowanie metalu w postaci odpowiedniego kompleksu, a użycie rozpuszczalnika organicznego zamiast wody zwiększa ich stabilność bądź zapewnia występowanie metalu w odpowiedniej formie specjacyjnej [73]. Poza rozdzielaniem metali niewodne układy można zastosować do ekstrakcji bitumenu z piasków ropośnych [74–76]. Wykorzystanie rozpuszczalników organicznych ma być alternatywą dla procesu Clarka z użyciem gorącej wody [77]. Zastosowanie ich ma być odpowiedzią na problemy środowiskowe związane z dużym zużyciem wody w obszarach obróbki a także generowaniem ogromnej ilości odpadów. Ponadto niewodne układy dwufazowe mogą znaleźć zastosowanie w katalizie przeniesienia fazowego (phase transfer catalysis – PTC), która to technika wykorzystywana jest w przypadku wielu reakcji chemicznych [78,79]. Dodatkowo taki NATPS mógłby zostać zastosowany w katalizie dwufazowej, w której katalizator i produkt reakcji są rozdzielane na dwie fazy przez ochłodzenie mieszaniny poreakcyjnej [80–82], przy czym można by zastosować rozwiązanie, w którym rozdział faz następuje poprzez dodanie soli lub cukru do układu homofazowego.



Rys. 2.2. Diagram przedstawiający obecność dwóch faz ciekłych w układzie chloroform + metanol + chlorek litu w temperaturach wrzenia.

Źródło: G.I. Tatievskaya, T.A. Vitman, T.M. Kushner, L.A. Serafimov, Study of the phase equilibrium of liquid-vapor-solid phase. 2. Chloroform-methanol-lithium chloride system, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 56 (1982) 2353-2356

Ze względu na bardzo małą ilość eksperymentalnie potwierdzonych NATPS, jak i istotny potencjał ich zastosowania postanowiłem sprawdzić czy zjawisko to będzie tak powszechne jak tworzenie się wodnych układów dwufazowych. Przy czym ograniczyłem swoje badania do układów złożonych z dwóch rozpuszczalników organicznych z dodatkiem soli lub węglowodanu.

2.2. Rozpuszczalność soli

Chcąc doprowadzić do wytworzenia luki mieszalności w mieszaninie dwóch rozpuszczalników przez dodanie soli trzeba tak dobrać układ, by dodana sól była dobrze rozpuszczalna w jednym ze składników, gdyż wymagane jest jej odpowiednie stężenie w fazie ciekłej. Aby tego dokonać sprawdziłem dane rozpuszczalności dla kilkudziesięciu soli metali pierwszej i drugiej grupy układu okresowego oraz amoniowych z anionami halogenkowymi, tiocyjanianowymi i typowymi anionami kwasów tlenowych – azotanowymi (V), siarczanowymi (VI), fosforanowymi (V), węglanowymi. Z rozważania wyłączone zostały uwodnione sole, a z rozpuszczalników rozpatrywane były tylko organiczne związki (bez cieczy jonowych). Część zestawienia danych, dla halogenków i tiocyjanianów, została uprzednio opublikowana [83], zaś reszta zawierająca rozpuszczalności azotanów, węglanów, siarczanów i fosforanów zamieszczona została w dodatku 1. Wnioski ze zgromadzonych danych zamieszczone zostały na końcu rozdziału – porównanie rozpuszczalności soli w danym rozpuszczalniku było dokonane w oparciu o liczbę moli substancji rozpuszczonej w takiej samej objętości lub masie rozpuszczalnika.

Dla halogenków o tym samym kationie, z wyłączeniem fluorków, przeważającą zależnością jest wzrost rozpuszczalności wraz ze wzrostem promienia anionu [84–124]. Odnotowano jednak w literaturze przypadki, gdy ta kolejność się zmienia, a zostaną one przedstawione poniżej. Dla halogenków litu temperatura zmienia kolejność w szeregu rozpuszczalności anionów w pirydynie [115]. Jodek litu słabiej rozpuszcza się w 1,2-dimetoksyetanie od bromku, zaś jodek cezu słabiej od jego chlorku w 2-metoksyetanolu, przy czym dla reszty kationów metali I grupy wzrastająca rozpuszczalność w szeregu $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ utrzymuje się [119]. Bromek cezu wykazuje niższą rozpuszczalność od chlorku w propan-1-olu, co wyróżnia sól tego metalu spośród grupy kationów [109]. Dla soli magnezu w octanie etylu, tetrahydrofuranie (THF) i *N,N*-dimetyloformamidzie (DMF) zauważyć można, że rozpuszczalność chlorków przewyższa rozpuszczalność bromków i jodków, a poza DMF jodek jest najslabiej rozpuszczalny [125]. W THF nie tylko sole magnezu przedstawiają zmienioną zależność, ale też halogenki litu [126], dla których rozpuszczalność rośnie

w szeregu $\text{Cl}^- < \text{I}^- < \text{Br}^-$. Odnotowana została także mniejsza rozpuszczalność bromku litu niż chlorku w etylenodiaminie i monoetanoloaminie [90]. Podobnie jodek sodu jest słabiej rozpuszczalny od bromku w tych samych dwóch rozpuszczalnikach – dla soli potasu, jak i dla glikolu rozpuszczalność już rośnie ze wzrostem promienia anionu [90]. Potwierdzono wzrastającą z promieniem anionu rozpuszczalność halogenków (z fluorkami) sodu i potasu w dimetylosulfotlenku (DMSO) – dla litu jodki wyłamują się z kolejności będąc słabiej rozpuszczalnymi od bromków [95]. Kolejnym wyjątkiem od zauważonej zależności jest rozpuszczalność w *N*-metyloacetamidzie (NMA) i *N,N*-dimetyloacetamidzie (DMA). W pierwszym rozpuszczalniku bromek potasu jest lepiej rozpuszczalny od jodku, a gorzej od chlorku [99]. W DMA zaś jodek wapnia i litu są słabiej rozpuszczalne od odpowiadających im chlorków [105]. Rozpatrując pozostałe amidy można zauważyć wyższą rozpuszczalność bromków sodu i potasu niż odpowiadających chlorków w DMF [127]. Ponadto zaobserwowano mniejszą rozpuszczalność bromków wapnia niż chlorku w NMF, a także mniejszą rozpuszczalność bromku litu niż chlorku i jodku sodu niż bromku w DMF (przy zachowaniu zależności z początku paragrafu dla pozostałych halogenków litu, sodu, potasu i wapnia, także w formamidzie) [102] – choć te konkluzje nie są jednoznaczne, ze względu na istnienie wyników z, miejscami, przeciwnymi zależnościami [107]. W końcu, w alkoholach również przeważa przedstawiona na początku zależność. Praca Larsona i Hunta [89] w całości ją potwierdza dla halogenków sodu i potasu w kilku prostych i rozgałęzionych alkoholach. Inną pracą poświęconą alkoholom jest artykuł Stengera [120], zestawiający rozpuszczalność halogenków, w tym fluorków i innych soli kationów metali I i II grupy oraz amonu. Jeśli wyłączy się z rozważania fluorki, to reszta halogenków układa się w szereg rosnącej rozpuszczalności anionów $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ dla wszystkich kationów jednododatnich poza cezem. Dla kationów dwudodatnich i cezu zależności są różne (nie zawsze jest to zależność w przeciwnym kierunku).

Fluorki nie były rozpatrywane w poprzednim rozdziale ze względu na znacznie mniejszą dostępną dla nich ilość danych, w porównaniu do pozostałych halogenków. Jeśli jednak się je uwzględni to często są najslabiej rozpuszczalne z tej grupy związków [88,93,95,98,105,118,120–122,124]. Wyjątkiem są tu fluorki potasu, rubidu i cezu, które najlepiej spośród wszystkich halogenków rozpuszczają się w metanolu [120]. Ponadto fluorki sodu i potasu lepiej rozpuszczają się w acetonitrylu od odpowiednich chlorków (ale słabiej od bromków i jodków) [92], tak samo jak fluorek litu w węglanie dimetylu [124]. W końcu zaobserwowano, że w NMF fluorek potasu jest lepiej rozpuszczalny od odpowiedniego

bromku i jodku [128]. Poza fluorkami także dla węglanów, siarczanów, a zwłaszcza dla fosforanów jest mało dostępnych danych literaturowych rozpuszczalności. Dla wielu fosforanów nie znaleziono ich w ogóle, jedynymi dostępnymi danymi są pojedyncze punkty pomiarowe dla fosforanów sodu, potasu i wapnia [93,129,130]. Liczba dostępnych danych literaturowych dla siarczanów i węglanów danych jest większa (jak widać w dodatku 1) i sugerują one bardzo słabą rozpuszczalność tych związków w rozpuszczalnikach organicznych, poza bardzo dobrze rozpuszczalnymi w metanolu węglanami potasu, rubidu i cezu [120] czy węglanem sodu w glicerolu [131]. Azotany są, poza nielicznymi wyjątkami, lepiej rozpuszczalne od fosforanów, siarczanów i węglanów. Natomiast na tle halogenków ich rozpuszczalność jest zróżnicowana – często są one lepiej rozpuszczalne od chlorków, nierzadko też od pozostałych halogenków [84,86,90,93,94,96,98,104,105,112,120,121,124,127,132–134]. W końcu bardzo dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych charakteryzują się tiocyjaniany, co szczególnie widać na przykładzie tiocyjanianu sodu, potasu czy amonu [90,93,97,105,107,127].

Wśród soli metali I grupy układu okresowego najlepszą rozpuszczalnością charakteryzują się sole litu [92,94,95,97,98,100–103,105,107,110,112,115,116,119,120,123,126,127,135,136]. Nie dotyczy to węglanów i fluorków, w przypadku których sole litowe charakteryzują się najgorszą rozpuszczalnością – co widać na przykładzie rozpuszczalności Li_2CO_3 w metanolu [98,120], DMF, DMSO, DMA, *N*-metylopirolidonie, sulfolanie [137]. Dla węglanów rozpuszczalność w omawianych związkach rośnie wraz z promieniem kationu, przy czym w pracy Celli i Bacona [137] nie jest uwzględniony kation rubidu. Ponadto w literaturze pojawiają się pojedyncze odstępstwa od zauważalnego prymatu soli litu – w dimetoksyetanie jodek litu jest słabiej rozpuszczalny od jodku sodu, ale lepiej od jodków potasu, rubidu i cezu [119]. Przy czym dla chlorków i bromków najlepsza rozpuszczalność soli litu jest zachowana, a dla metoksyetanolu, omawianym w tej samej pracy, dla wszystkich halogenków. Innym przykładem jest mniejsza rozpuszczalność bromku litu od bromku sodu w NMF, w temperaturze 45°C – w niższych temperaturach wzrost rozpuszczalności ze wzrostem promienia jonu jest zachowany. Ostatnim przypadkiem są siarczany metali I grupy, których rozpuszczalność w formamidzie jest najwyższa dla RbSO_4 . Dla pozostałych soli można zauważyć, że sole sodu są lepiej rozpuszczalne od soli potasu w większości rozpuszczalników [84,87,89–94,97,98,103,104,107–112,116,119,120,127,136,138–147] – jednocześnie dla nich dostępnych jest najwięcej danych literaturowych. Wyjątki obejmują wspomniane wcześniej węglany i fluorki [93,98,137,148], a także jodki w DMF [102,107,127]. Dla rozpuszczalności

tiocyjanianów i bromków sodu i potasu w DMF nie ma zgodności w danych literaturowych [107,127]. Ponadto chlorek i jodek sodu są słabiej rozpuszczalne od soli potasu w DMSO, dla bromków sytuacja jest odwrotna [95,108]. W etylenodiaminie jodek sodu jest słabiej rozpuszczalny od soli potasu [90], jednak dla chlorków, bromków, azotanów i tiocyjanianów trend jest odwrotny – podobnie dla halogenków w monoetanolaminie i etano-1,2-diolu, również rozpatrywanych w ramach omawianej publikacji. Pozostałe wyjątki obejmują rozpuszczalniki takie jak acetonitryl [99], aceton [111], dimetoksyetan [119], czy nitrometan [114], w których rozpuszczalność obu soli jest bardzo mała. Położenie dwóch pozostałych kationów, rubidu i cezu, w szeregu rosnącej rozpuszczalności jest bardziej zróżnicowane i nie można wyróżnić przeważającej zależności. W porównaniu do kationów metali I grupy, poza litem, sole amonu w większości wykazują lepszą rozpuszczalność [84,91,97,104,107,109,112,120,135,138,142,149].

Zmiana wody na rozpuszczalnik organiczny wpływa na zmniejszenie rozpuszczalności soli. W takiej samej jednostce objętości bądź masy rozpuszczalnika rozpatrywane sole są lepiej rozpuszczalne w wodzie niż w jakimkolwiek rozpuszczalniku organicznym [89,90,122,123,132,134,136,138,142,144,146,147,150–170]. Jednak jeśli porówna się rozpuszczalności w takiej samej liczbie cząsteczek rozpuszczalnika (tj. liczbie moli) to ze względu na duże różnice w masach molowych rozpuszczalników, czasem rozpuszczalność w organicznym związku będzie wyższa. Do substancji najlepiej rozpuszczających nieorganiczne sole można zaliczyć proste amidy [93,96,102,107,127,129], krótkołańcuchowe alkohole [98,120], glikol, etanolaminę i etylenodiaminę [90], a w niektórych przypadkach też DMSO [95,108].

Analizując powyższe dane można dojść do kilku ogólnych wniosków (od których istnieją podane wcześniej wyjątki):

1. Spośród halogenków rozpuszczalność rośnie wraz ze wzrostem promienia anionu: $F^- < Cl^- < Br^- < I^-$
2. Spośród soli o tym samym anionie sole litu charakteryzują się najlepszą rozpuszczalnością.
3. Amidy i glikol etylenowy są najlepszymi rozpuszczalnikami (poza wodą) dla prostych soli nieorganicznych. Mniej skutecznymi, choć wciąż dobrymi są krótkołańcuchowe alkohole i dimetylosulfotlenek.
4. Siarczany (VI), fosforany (V) i węglany (IV) w większości bardzo słabo rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych.

5. Tiocyjaniany i jodki w większości bardzo dobrze rozpuszczają się w rozpuszczalnikach organicznych.

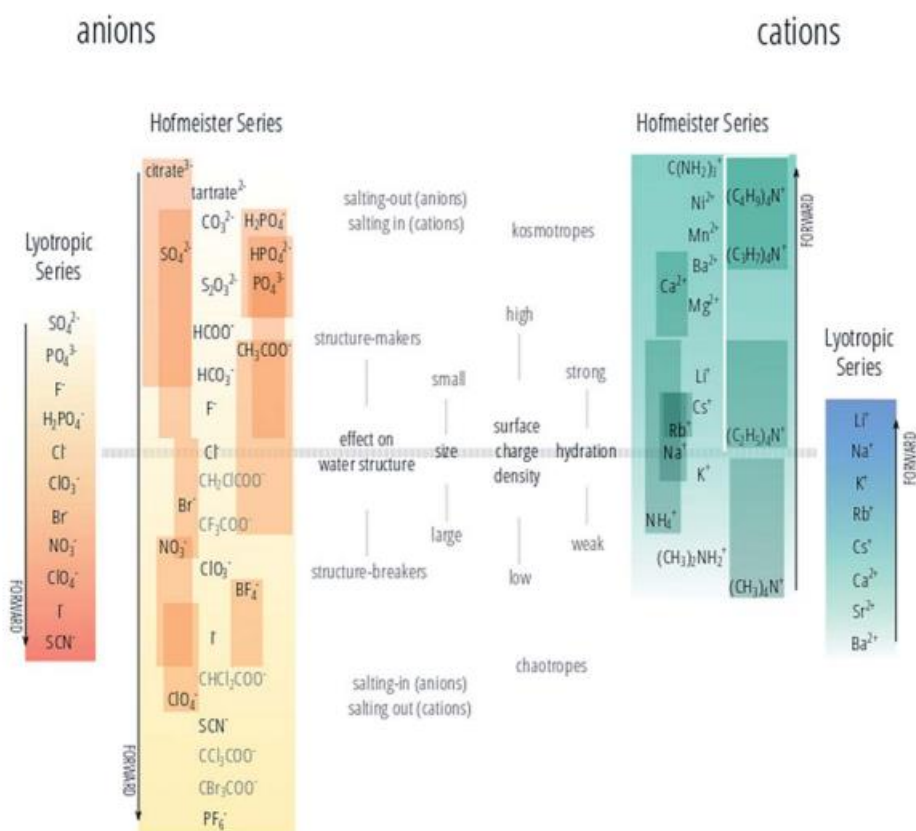
Wnioski płynące z tego rozeznania rzutować będą na dobór rozpuszczalników i soli do badań nad tworzeniem luk mieszalności.

Odznaczająca się na tle różnych soli rozpuszczalność tiocyjanianów skłoniła mnie do refleksji, czy równie dobrą rozpuszczalnością wykazują się związki, w których atom siarki zamieniony jest na inny atom tlenowca: tlen, selen czy tellur. Informacji odnośnie takich soli jest niewiele i stosowne porównanie między analogami nie jest możliwe. Z tego powodu postanowiłem sprawdzić, jak różnią się rozpuszczalnością sole potasowe o anionach cyjanianowym, tiocyjanianowym i selenocyjanianowym w formamidzie, *N*-metyloformamidzie i *N,N*-dimetyloformamidzie. Podyktowane to było dostępnością związków, niskimi temperaturami topnienia tiocyjanianu [171–174] i selenocyjanianu [175] potasu, wysokimi temperaturami wrzenia rozpuszczalników jak i przewidywanymi dużymi rozpuszczalnościami, co ułatwia sporządzenie pełnego diagramu fazowego. Tellurocyjanian potasu został wykluczony z rozważań ze względu na jego niestabilność [176].

Wspomniane dane dla rozpatrywanych związków ograniczają się do rozpuszczalności cyjanianu potasu w wodzie [177], węglanie propylenu [178], węglanie glicerolu [179], DMF [127,180], benzenie i etanolu [181]. Informacji o selenocyjanianie potasu jest mniej i w tym przypadku są tylko jakościowe, a sugerują dobrą rozpuszczalność w wodzie, DMF, eterze dimetylowym, acetonitrylu, metanolu, THF i heksametylofosforoamidzie [182]. W przypadku tiocyjanianu potasu ograniczę się do omówienia układów z amidami. W literaturze można znaleźć pojedyncze dane rozpuszczalności w formamidzie [93,107,129], *N*-metyloformamidzie [107], *N,N*-dimetyloformamidzie [107,127], *N*-metyloacetamidzie [97], *N,N*-dimetyloacetamidzie [105], a w przypadku acetamidu [183,184], propionamidu [185], amidu kwasu stearynowego [186] i mocznika [174,187] dostępne są pełne diagramy fazowe. Ponadto wyznaczone są punkty eutektyczne w układach z formamidem (FA), acetamidem, biuretem i *N*-acetylomocznikiem, a niektóre pozycje literaturowe postulują istnienie niekongruentnie topiących się solwatów, takich jak: KSCN·2FA [188], KSCN·DMF [127], KSCN·2DMF [189], KSCN·biuret [188], KSCN·mocznik [190,191].

2.3. Szereg Hofmeistera – specyficzny efekt jonowy

Pod koniec XIX wieku Frank Hofmeister w ramach swoich prac zauważył, że sole różnią się między sobą zdolnością do strącania białka jaja kurzego z wodnego roztworu – potrzebne są różne ilości soli do zaobserwowania koagulacji, a w niektórych przypadkach można nawet odnotować zwiększenie rozpuszczalności białka [192,193]. Pomiar te były początkiem badań czegoś co obecnie nazywane jest w literaturze specyficznym efektem jonowym, a wnioskiem z tych badań było powstanie szeregu Hofmeistera. Otóż okazuje się, że wpływ jonów na wiele właściwości roztworów nie zależy wyłącznie od ich stężenia i ładunku, a często układa się w charakterystyczny szereg. Na przestrzeni lat specyficzny efekt jonowy zaobserwowano między innymi w przypadku lepkości, zwłaszcza zauważono pokrywanie się położenia jonu w szeregu Hofmeistera z wartością współczynnika B lepkości Jonesa-Dole'a [194–196], krytycznego stężenia micelizacji surfaktantów [197,198], napięcia powierzchniowego cieczy [199–201], aktywności enzymatycznej [202–204], potencjału zeta przy powierzchni stałych biomolekuł [205,206], a także przy tworzeniu się wodnych układów dwufazowych [207–216]. Współczesna wersja szeregu Hofmeistera, biorąca pod uwagę szeroki zakres badań nad nim, została opracowana przez Mazzini i Craiga [217,218], a jej postać przedstawiona jest na rysunku 2.3. Pozycja jonów zapisanych szarą czcionką jest bardziej niepewna a prostokąty, w których umieszczone są niektóre z jonów przedstawiają możliwe odchylenia położenia jonu w szeregu, w oparciu o różne badania. Jest to o tyle istotne, że pokazuje brak stuprocentowej zbieżności w postaci szeregu między różnymi opracowaniami. Choćby prace nad wodnymi układami dwufazowymi złożonymi z cieczy jonowych i soli jasno przedstawiają anion fosforanowy (PO_4^{3-}) jako najsilniej wysalający – bardziej od wodorofosforanowego (HPO_4^{2-}) i węglanowego (CO_3^{2-}), których zdolność wysalania jest zbliżona między sobą [46,216]. Jak można zauważyć aniony o większym ładunku mają większe właściwości wysalające (zdolność do rozdziału układu na dwie fazy ciekłe, zmniejszanie rozpuszczalności). Przeciwną zależność obserwuje się w przypadku kationów, gdzie dwudodatnie kationy mają właściwości wsalające (zwiększające rozpuszczalność). Ponadto widać zależności między położeniem w szeregu a rozmiarem jonu, gęstością ładunku na powierzchni czy jego solwatacją. W tym miejscu warto nadmienić, że wpływ anionów na właściwości wysalające jest istotniejszy od wpływu kationów, a rezultat dodatku soli nie jest prostą sumą specyficznego efektu jonowego tworzących go jonów [201].



Rys. 2.3. Szereg Hofmeistera oraz szereg liotropowy dla kationów oraz anionów. Prostokąty o intensywniejszych barwach odpowiadają możliwej zmianie położenia danego jonu w szeregu w oparciu o rozpatrywane badania. Szereg liotropowy odpowiada rosnącym wartościom liczb liotropowych według definicji Voeta [219].

Źródło: V. Mazzini, V.S.J. Craig, What is the fundamental ion-specific series for anions and cations? Ion specificity in standard partial molar volumes of electrolytes and electrostriction in water and non-aqueous solvents, *Chemical Science* 8/10 (2017) 7052-7065. doi:10.1039/c7sc02691a

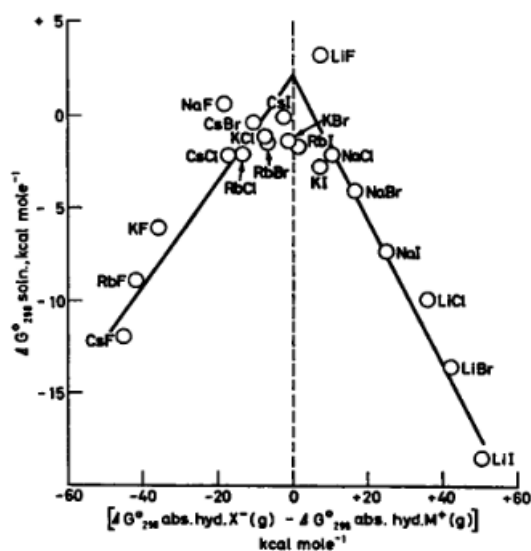
Przedruk za zgodą Royal Society of Chemistry.

Szereg Hofmeistera może być także rozpatrywany w jego odwróconej wersji, w zależności od tego jakie zjawiska oraz w jakim środowisku je rozpatrujemy. W przypadku wysalania białek, w zależności od pH roztworu i tego czy ma wartość większą czy mniejszą od punktu izoelektrycznego można zaobserwować odwrócenie się szeregu i jony, które dobrze wysalały białka w pH powyżej punktu izoelektrycznego mogą słabo wysalać w pH poniżej tej wartości [220–222]. Podobną zmianę kierunku można obserwować przy zmianie stężenia soli z niskich do wysokich [222–224]. Choć większość badań nad specyficznym efektem jonowym zgłębia roztwory wodne to okazuje się, że nie jest on zarezerwowany tylko do nich. W roztworach soli z rozpuszczalnikami organicznymi także można zaobserwować zmianę pewnych zjawisk zgodnie z szeregiem Hofmeistera [121,202,217,225–228], co sugeruje, że oddziaływania między jonem a cząsteczkami rozpuszczalnika organicznego są zbliżone do tych w roztworach wodnych, albo oddziaływania woda-jon nie są kluczowe w tej sytuacji.

Do dzisiaj przyczyna spełniania szeregu Hofmeistera oraz mechanizmy nim rządzące nie zostały w pełni zrozumiane, pomimo że wiele prac w tym zakresie opublikowano [229]. Niemniej jednak poczyniono w tym kierunku pewne kroki. Jednym z największych osiągnięć w tym zakresie zostało opracowanie „prawa o dopasowaniu powinowactw do wody” (Law of Matching Water Affinities) przez Collinsa [195]. Przewiduje ono tworzenie się par jonowych przez jony o podobnych rozmiarach i zbliżonej wartości entalpii hydratacji. Wnioski te zostały sformułowane na podstawie tak zwanej „krzywej wulkanicznej”, którą można zobaczyć na rysunku 2.4. W tym przypadku przedstawia ona zależność między standardową entalpią swobodną rozpuszczenia soli, a różnicą standardowych entalpii swobodnych hydratacji gazowych jonów na tę sól się składających. Zgodnie z wykresem pary jonów znacząco różniące się rozmiarami i entalpiami hydratacji jak Li^+ i I^- czy Cs^+ i F^- , tworzą sole o znacznie ujemnych wartościach standardowej entalpii swobodnej rozpuszczenia. Sugeruje to, że chętnie przechodzą do roztworu i ulegają solwatacji. Przeciwnie zaś pary jonów o podobnych rozmiarach i entalpiach hydratacji jak Li^+ i F^- czy Cs^+ i I^- tworzą sole o małych bezwzględnych wartościach entalpii swobodnej rozpuszczenia – sugeruje to, że rozpuszczanie nie jest tutaj preferencyjne i w roztworze częściej pojawiać się będą pary jonowe. Tworzenie się podobnych krzywych zauważono w roztworach niewodnych – natchnęło to Mazzini i Craiga do rozszerzenia koncepcji Collinsa i sformułowania wymogu dopasowania efektywnych rozmiarów jonów („The matching of effective ion size”) [226], gdzie jony ulegają asocjacji, gdy mają podobne efektywne rozmiary. Kolejnym przełomem były badania Boströma [230] nad zastosowaniem teorii DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) w układach koloidalnych, które potwierdziły, że siły dyspersyjne odgrywają znaczącą rolę w specyficznym efekcie jonowym. Ponadto Gregory i inni [228] pokazali, że na kierunek szeregu Hofmeistera czy jego odwrócenie może mieć wpływ kwasowość Lewisa rozpuszczalnika będącego składnikiem rozpatrywanego roztworu.

Często w rozważaniach nad naturą szeregu Hofmeistera pojawiają się pojęcia kosmotropowości oraz chaotropowości jonu. Znaczyłyby one, że część jonów ma właściwości tworzące strukturę rozpuszczalnika – stabilizują wiązania wodorowe (kosmotropy), a część niszczy strukturę – zrywa wiązania wodorowe między cząsteczkami wody (chaotropy) [231]. Jednakże taki podział został zakwestionowany, gdyż badania nad dynamiką rotacji cząsteczek wody pokazały brak wpływu jonów poza pierwszą warstwą hydratacji [232] – także nie wpływałyby one na wiązania wodorowe w objętości roztworu. Kolejne badania nie rozwiąły wątpliwości, jako że przedstawiły przeciwne rezultaty – pomiary spektroskopii

magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR) i ultraszybkiej podczerwieni potwierdziły brak wpływu jonów na oddziaływania w objętości roztworów [233], zaś pomiary połączonej terahercowej i femtosekundowej spektroskopii w podczerwieni (IR) sugerują wpływ jonów na strukturę wody w większym zasięgu niż tylko pierwszej warstwy hydratacyjnej [234].



Rys. 2.4. Zależność między entalpią swobodną rozpuszczania soli, a różnicą entalpii swobodnych solwatacji kationu i anionu wchodzącego w skład soli.

Źródło: K.D. Collins, Charge density-dependent strength of hydration and biological structure, *Biophysical Journal* 72/1 (1997) 65-76. doi:10.1016/S0006-3495(97)78647-8

Przedruk za zgodą Elsevier.

3. Podstawy teoretyczne

Dla układu n -składnikowego, aby mógł być w stanie równowagi fazowej, muszą zostać spełnione trzy warunki: warunek termiczny – równość temperatur w każdej z faz, warunek mechaniczny – równość ciśnień w każdej z faz oraz warunek dyfuzyjny – równość potencjałów chemicznych każdego składnika w każdej z faz. Można to ująć w postaci układu równań:

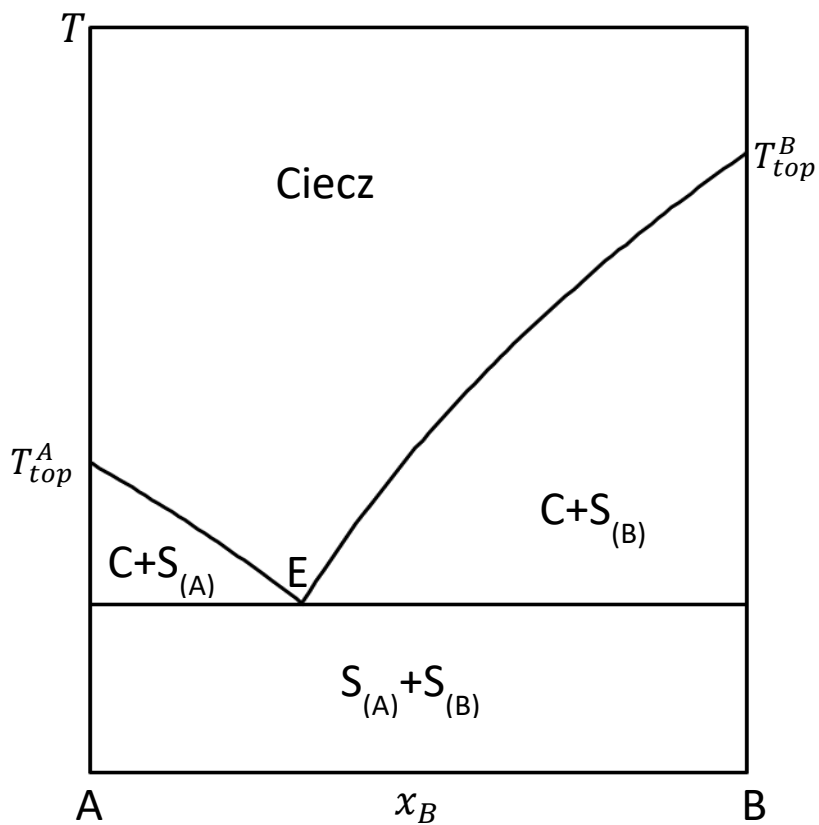
$$\begin{cases} T^\alpha = T^\beta = T^\gamma = \dots \\ p^\alpha = p^\beta = p^\gamma = \dots \\ \mu_1^\alpha = \mu_1^\beta = \mu_1^\gamma = \dots \\ \mu_2^\alpha = \mu_2^\beta = \mu_2^\gamma = \dots \\ \vdots \\ \mu_n^\alpha = \mu_n^\beta = \mu_n^\gamma = \dots \end{cases} \quad (3.1)$$

Gdzie $\alpha, \beta, \gamma \dots$ to poszczególne fazy występujące w układzie.

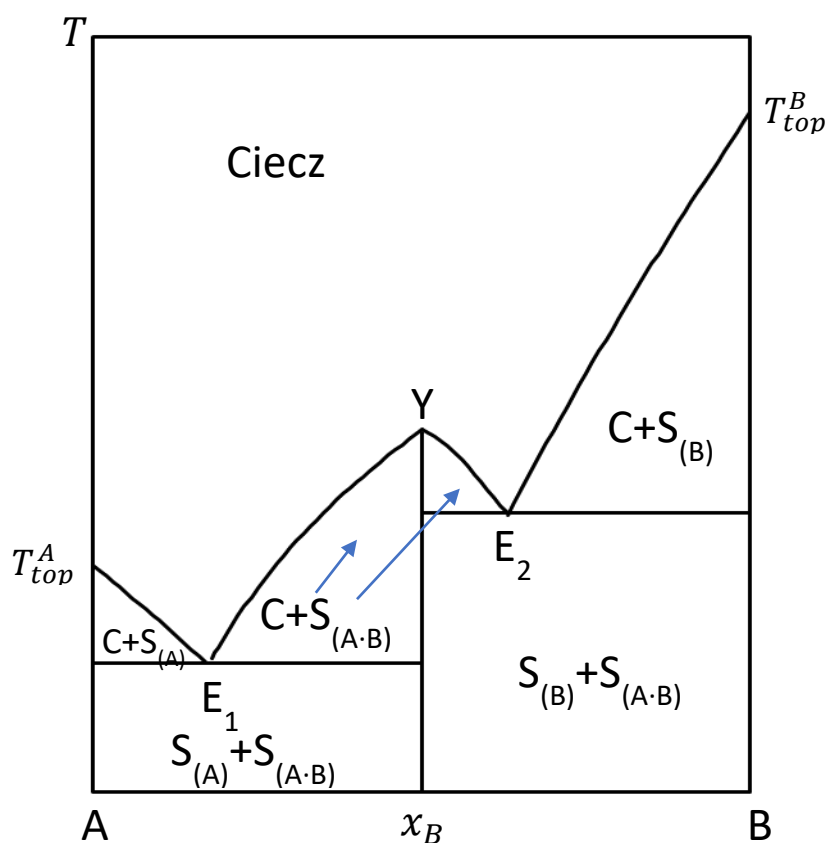
W podrozdziałach omówione zostaną zarówno diagramy fazowe dla równowag ciało stałe-ciecz oraz ciecz-ciecz, jak i wyprowadzone zostaną równania opisujące stan równowagi w danych układach.

3.1. Równowaga ciecz-ciało stałe

Postać jaką przyjmie diagram fazowy dla równowagi ciecz-ciało stałe ściśle zależy od rodzaju związków będących w układzie. Przy założeniu, że nie występuje mieszalność składników w fazie stałej, to najprostszym możliwym układem jest eutektyk prosty (rys. 3.1). Na diagramie występują zakresy stężeń i temperatur, w których roztwór nasycony jest w równowadze z czystym, stałym składnikiem B ($C+S_{(B)}$) albo ze składnikiem A ($C+S_{(A)}$). Skład roztworu nasyconego w danej temperaturze przedstawiony jest na krzywej rozpuszczalności. Krzywe dla obu związków zbiegają się w punkcie, zwanym eutektycznym (E). Jest to punkt charakterystyczny dla danego układu, gdyż dla takiego stężenia i temperatury w równowadze znajdują się trzy fazy: ciekła oraz dwa czyste ciała stałe. Dla trzech faz w układzie dwuskładnikowym przy stałym ciśnieniu, zgodnie z regułą faz Gibbsa, liczba stopni swobody jest równa 0, zatem parametry tego punktu są stałe. Poniżej temperatury punktu eutektycznego nie pojawia się roztwór ciekły, a przy składzie eutektycznym topnienie zachodzi przy stałej temperaturze, tak jak dla czystego związku.

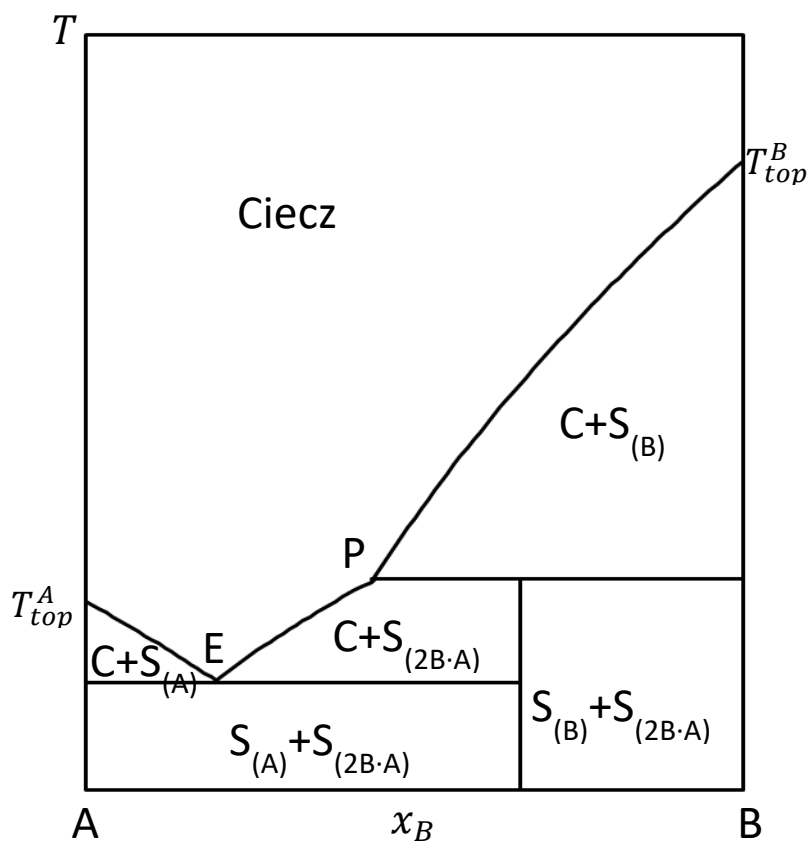


Rys. 3.1. Diagram fazowy dwuskładnikowego układu eutektycznego prostego.



Rys. 3.2. Diagram fazowy równowagi cieczer-ciała stałe z tworzącym się związkiem międzycząsteczkowym, topiącym się kongruentnie.

Możliwa jest jednak sytuacja, w której składniki układu będą tworzyć trwały związek międzycząsteczkowy w fazie stałej (rys. 3.2 i 3.3). W takim przypadku diagram fazowy ulegnie modyfikacji i pojawią się obszary, w których roztwory nasycone będą w równowadze z tworzącym się kompleksem. Związek ten może ulegać rozpadowi, zanim osiągnie temperaturę topnienia – przedstawione zostało to na wykresie 3.3. W przypadku ogrzewania takiego kompleksu, w temperaturze perytektycznej (odpowiadającej punktowi P) nastąpi rozpad na czysty związek B oraz fazę ciekłą o składzie perytektycznym (P) – mówi się wtedy o niekongruentnym topnieniu związku. Wykres 3.2. przedstawia układ, w którym kompleks topi się kongruentnie. Przy ogrzewaniu związku nie dochodzi do rozpadu i można zaobserwować temperaturę topnienia solwatu (punkt Y). Dla takiego układu pojawiają się dwie temperatury eutektyczne (E_1 , E_2), a poszczególne części wykresu przypominają eutektyki proste. Tworzenie się solwatów w układzie można potwierdzić poprzez analizę pochodnej temperatury po składzie dla krzywej rozpuszczalności – na rysunku 3.3 pojawia się nieciągłość w punkcie P.



Rys. 3.3. Diagram fazowy równowagi ciecz-ciało stałe ze związkiem międzycząsteczkowym topiącym się niekongruentnie.

Równowagę ciec-z-ciało stałe można rozpatrywać jako pseudo-równowagę chemiczną pomiędzy stałym związkiem, a ciekłym składnikiem bądź składnikami na jakie się rozpada. Rozważmy w ogólności sytuację, gdy tworzą się w fazie stałej związki międzycząsteczkowe. Dla takiego układu dwuskładnikowego równanie reakcji przyjmie postać:



gdzie A i B to poszczególne składniki, n oraz m to współczynniki stechiometryczne, a (s) i (l) oznaczają fazę stałą i fazę ciekłą.

Układ jest w stanie równowagi, gdy molowa entalpia swobodna osiąga minimum, co prowadzi do następującego warunku [235]:

$$\sum_i \nu_i \mu_i = 0 \quad (3.3)$$

μ_i – potencjał chemiczny i -tego składnika; ν_i – współczynnik stechiometryczny w równaniu. Potencjał chemiczny i -tego składnika można wyrazić za pomocą temperatury i stężeń w następujący sposób:

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln x_i \gamma_i \quad (3.4)$$

gdzie μ_i^0 - standardowy potencjał chemiczny; R – stała gazowa; T – temperatura; x_i - ułamek molowy i -tego składnika, γ_i – współczynnik aktywności i -tego składnika.

Podstawiając wyrażenie z równania (3.4) do równania (3.3) otrzymujemy:

$$\sum_i \nu_i \mu_i^0 + RT \sum_i \nu_i \ln x_i \gamma_i = 0 \quad (3.5)$$

Pierwszy człon tego równania opisuje standardową entalpię swobodną reakcji, zaś drugi człon można uprościć korzystając z równania reakcji (3.2) oraz faktu, że faza stała jest fazą czystą (aktywność jest równa 1):

$$\Delta G_r^0 + RT \ln x_A^n \gamma_A^n x_B^m \gamma_B^m = 0 \quad (3.6)$$

Skorzystanie z definicji entalpii swobodnej i przekształcenie równania prowadzi nas do równania rozpuszczalności:

$$R \ln x_A^n \gamma_A^n x_B^m \gamma_B^m = -\frac{\Delta H_r^0}{T} + \Delta S_r^0 \quad (3.7)$$

W przypadku gdy nie tworzą się solwaty, czyli faza stała będzie czystą solą, entalpia i entropia reakcji będzie równa entalpii i entropii topnienia, a równania (3.2) i (3.7) uproszczą się do postaci:

$$A_{(s)} \rightleftharpoons A_{(l)} \quad (3.8)$$

$$R \ln x_A \gamma_A = -\frac{\Delta H_{mA}^0}{T} + \Delta S_{mA}^0 \quad (3.9)$$

Entropię topnienia czystego związku można przedstawić jako iloraz entalpii topnienia i temperatury przemiany fazowej. Dodatkowo zakładając, że zmiana entropii nie zależy od temperatury (co jest równoznaczne z tym, że zmiana pojemności cieplnej jest równa 0) otrzymujemy postać:

$$R \ln x_A \gamma_A = -\Delta H_{mA}^0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{mA}} \right) \quad (3.10)$$

W tym równaniu entalpia topnienia i temperatura topnienia czystego składnika są wielkościami znanymi, wyznaczonymi na drodze eksperymentu – wielkości zmierzone i użyte do opisu modelowego znajdują się w tabeli 4.2 wraz z wartościami literaturowymi. Współczynnik aktywności jest niejawną funkcją stężenia i temperatury, które to wielkości są mierzone w trakcie badań. Aby użyć równania (3.7) lub (3.10) do korelacji danych pomiarowych należy opisać odchylenia od doskonałości w układzie (nadmiarową entalpię swobodną) odpowiednim modelem, który będzie pozwalał na obliczenie współczynników aktywności. Przy doborze modelu ważnym aspektem jest to, czy rozpatrujemy roztwór pseudohalogenku w amidzie jako roztwór elektrolitu czy może pomijamy wpływ dysocjacji jonowej na współczynniki aktywności. W literaturze można spotkać się z jednym i drugim podejściem, przy czym nawet dla wody stosuje się czasem uproszczenie o braku obecności jonów w roztworze [236,237]. Jednym z równań pozwalających na opis odchyłeń doskonałości jest równanie NRTL [238], oparte na pojęciu stężenia lokalnego. W tym modelu nadmiarowa entalpia swobodna wyrażona jest następująco:

$$\frac{G^E}{RT} = \sum_i^n x_i \left[\frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_l^n G_{li} x_l} \right] \quad (3.11)$$

Gdzie:

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT}, \quad g_{ji} = g_{ij} \quad (3.12)$$

$$G_{ji} = \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji}), \quad \alpha_{ji} = \alpha_{ij} \quad (3.13)$$

Dobieralnymi parametrami w tym modelu są $g_{ji} - g_{ii}$, $g_{ij} - g_{jj}$ oraz α_{ji} , a wyznacza się je dla każdej pary składników w układzie na podstawie danych doświadczalnych, zazwyczaj równowag ciecz-ciecz, ciecz-para, ciecz-ciało stałe. Często zamiast dobierać parametr α_{ji} , zakłada się jego wartość (w tej pracy wartość wszystkich parametrów α równa będzie 0,2).

Zarówno α_{ji} jak i τ_{ji} w wąskim zakresie temperatur są niezależne od temperatury. Zależność tę warto uwzględnić przy pomiarach dla szerokiego zakresu temperaturowego. Przy tak opisanych parametrach współczynniki aktywności można obliczyć następującym wzorem:

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j^n \tau_{ji} G_{ji} x_j}{\sum_l^n G_{li} x_l} + \sum_j^n \frac{G_{ij} x_j}{\sum_l^n G_{lj} x_l} \left(\tau_{ij} - \frac{\sum_k^n \tau_{kj} G_{ki} x_k}{\sum_l^n G_{lj} x_l} \right) \quad (3.14)$$

Jednak biorąc pod uwagę fakt, że parametry i tak muszą być dopasowane do modelu, a ich fizyczne znaczenie nie zawsze jest jasne, skorzystano również z prostszego rozwiązania – opisano nadmiarową entalpię swobodną przy użyciu empirycznego modelu Redlicha-Kistera [239]:

$$G^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^m a_i (x_1 - x_2)^i \quad (3.15)$$

Z indeksami 1, 2 oznaczającymi poszczególne składniki roztworu, zaś a_i oznacza i -ty dobieralny parametr.

Przy tak wyrażonej funkcji nadmiarowej wartości współczynników aktywności można wyznaczyć korzystając z równania Gibbsa-Duhema:

$$RT \ln \gamma_1 = x_2^2 \left(\sum_{i=0}^m a_i (x_1 - x_2)^i + 2x_1 \sum_{i=0}^m a_i (x_1 - x_2)^{i-1} \right) \quad (3.16)$$

$$RT \ln \gamma_2 = x_1^2 \left(\sum_{i=0}^m a_i (x_1 - x_2)^i + 2x_2 \sum_{i=0}^m a_i (x_1 - x_2)^{i-1} \right) \quad (3.17)$$

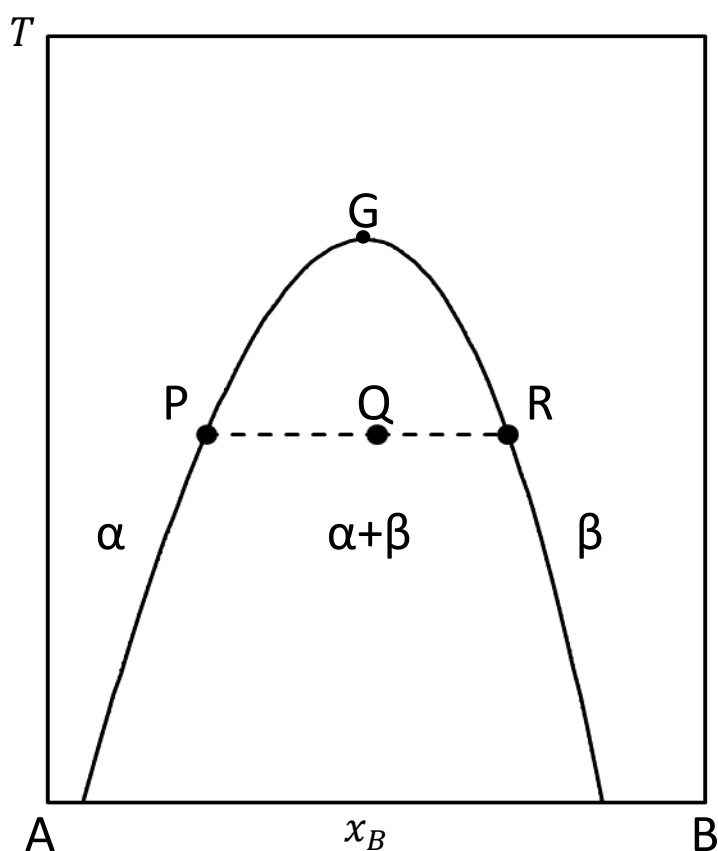
Wartości parametrów można wyznaczyć z warunku minimalizacji pewnej funkcji błędu. W tym wypadku skorzystano z funkcji sumującej kwadraty odchylenia wartości temperatury eksperymentalnej od obliczonej modelem przy ustalonych parametrach dla wszystkich punktów pomiarowych:

$$F(\bar{a}) = \sum (T_i^{eksp} - T_i^{obl}(\bar{a}))^2 \quad (3.18)$$

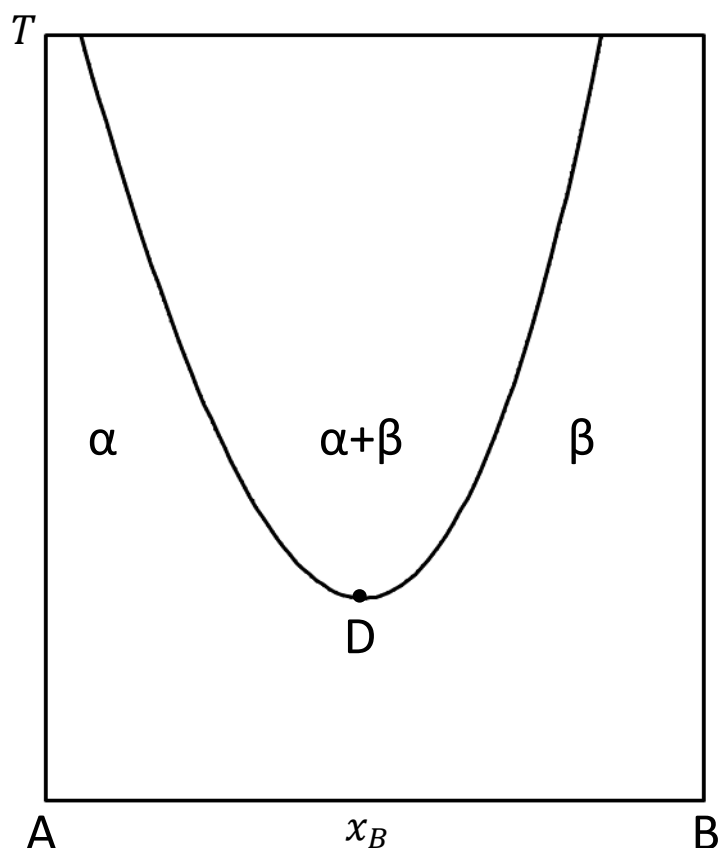
Jak wspomniano parametry modelu optymalizowane były tak, aby zminimalizować funkcję celu, natomiast liczba wykorzystanych parametrów została dobrana tak, że dodanie kolejnego parametru nie zmniejszało w sposób znaczący tej wartości. Przy czym należy pamiętać, że w przypadku opisu równowagi z solwatem w fazie stałej poza parametrami równania Redlicha-Kistera należy jeszcze dobrać dwa parametry: entalpię i entropię reakcji rozpadu solwatu. Dobór odpowiedniego równania – (3.7) lub (3.10) zależał od tego, jaki związek stanowił fazę stałą, a w ramach jednego układu trzeba pamiętać o zastosowaniu równania (3.10) do opisu części krzywej odpowiadającej rozpuszczalności amidu w pseudohalogenku (amid jako faza stała) wraz z odpowiadającymi entalpiami i temperaturami topnienia „rozpuszczalnika”.

3.2. Równowaga ciecz-ciecz

Zakres istnienia luki mieszalności w istotny sposób zależy od temperatury. Przy czym możliwe są dwie sytuacje. W pierwszej wraz ze wzrostem temperatury maleje zakres równowagi ciecz-ciecz – mamy wtedy do czynienia z pojawieniem się górnej, krytycznej temperatury mieszalności (Upper Critical Solution Temperature – UCST) – punkt G na wykresie 3.4. W drugiej wzrost temperatury prowadzi do rozszerzenia luki mieszalności, zaś spadek temperatury skutkuje wzrostem rozpuszczalności – pojawia się wtedy dolna krytyczna temperatura mieszalności (Lower Critical Solution Temperature – LCST) – punkt D na wykresie 3.5. Przy ustalonej temperaturze i składzie w punkcie będącym w zakresie luki mieszalności (rys. 3.4, punkt Q), fazy ciekłe będące w równowadze będą miały skład wyznaczony przez cięciwę równowagi. Faza α będzie zawierała więcej składnika A (rys. 3.4, punkt P), zaś faza β będzie zawierała większe stężenie związku B (rys. 3.4, punkt R). Możliwe są też przypadki, gdy w układzie pojawia się zarówno górna jak i dolna krytyczna temperatura mieszalności – obszar luki mieszalności jest wtedy zamknięty. Obie temperatury można też zauważyć w układzie z dwoma odrębnymi obszarami, które w sytuacji granicznej mogą się połączyć tworząc układ przypominający klepsydrę.

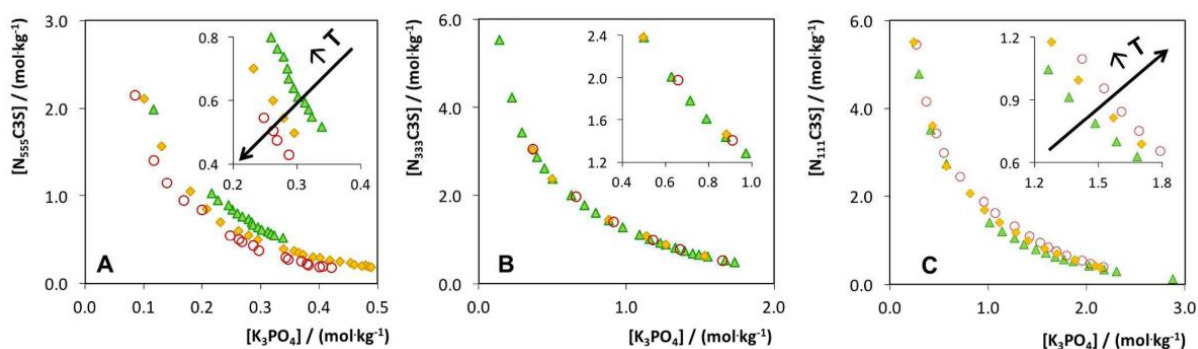


Rys. 3.4. Diagram równowagi ciecz-ciecz z górną krytyczną temperaturą mieszalności (w punkcie G). α i β – fazy ciekłe.



Rys. 3.5. Diagram równowagi ciecz-ciecz z dolną krytyczną temperaturą mieszalności (w punkcie D). α , β – fazy ciekłe.

Odnosząc te rozważania do wodnych układów dwufazowych, można zauważyć, że pierwszy typ zachowania częściej pojawia się w układach polimer + polimer, zaś w układach polimer + sól przeważa druga zależność [240]. Na gruncie termodynamicznym można to wyjaśnić tym, że proces rozdziału w przypadku UCST jest w większym stopniu entalpowy, zaś w przypadku LCST udział entropowy w energii Gibbsa mieszania jest istotniejszy [240,241]. Te dwa udziały – entalpia oddziaływań między związkami i spadek entropii związany z rozdziałem faz i uporządkowaniem związków niejako konkurują ze sobą i przeważający objawia się w zależności temperaturowej. Jak w przypadku układów polimer + polimer, gdzie oddziaływania między wodą a polimerem rosną wraz ze wzrostem łańcucha (są więc istotne), a spadek w entropii przy rozdziale nie jest duży [242]. Natomiast w układach ciecz jonowa + sól entropowy proces tworzenia kompleksów woda-jon jest siłą napędową rozdzielania [216]. Wspomniane w rozdziale 2.1 możliwości w rozbudowie cieczy jonowych i manipulowania ich właściwościami pozwalają na stworzenie szeregu układów, w których ciecze jonowe będą różnić się długością łańcucha alkilowego, a pomiędzy którymi nastąpi przeskok z występowania UCST do LCST [51] (rys. 3.6).



Rys. 3.6. Zmiana w zależności temperaturowej równowagi ciecz-ciecz przy rozbudowie łańcucha alkilowego cieczy jonowej (zmiana grup metylowych na propylowe bądź pentyłowe). Na lewym wykresie widać zwiększenie luki mieszalności ze wzrostem temperatury, zaś na prawym zmniejszenie zakresu istnienia dwóch faz ciekłych.

Źródło: A.M. Ferreira, H. Passos, A. Okafuji, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, H. Ohno, Designing the thermal behaviour of aqueous biphasic systems composed of ammonium-based zwitterions, *Green Chemistry* 19/17 (2017) 4012-4016.

doi:10.1039/c7gc02262j

Przedruk za zgodą Royal Society of Chemistry.

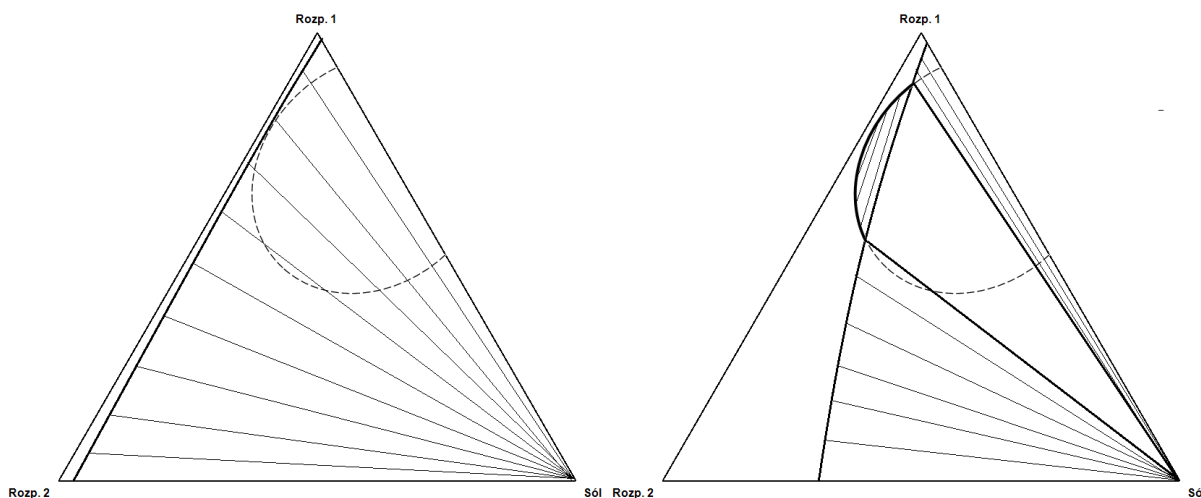
Chcąc stworzyć NATPS (trójskładnikowy z luką luki mieszalności w fazie ciekłej) musi być spełnionych kilka warunków. Mieszanina rozpuszczalników powinna wykazywać duże, dodatnie odchylenia od doskonałości (ale nie generować luki mieszalności), sól musi być dobrze rozpuszczalna w jednym z rozpuszczalników (duże, ujemne odchylenia od doskonałości w układzie dwuskładnikowym), a słabo w drugim (duże, dodatnie odchylenia). Można to zobaczyć analizując obszar hipotetycznego istnienia luki mieszalności w fazie ciekłej (rys. 3.7). Gdyby sól w danych warunkach była cieczą to ze względu na duże dodatnie odchylenia, uzyskano by lukę mieszalności w układzie dwuskładnikowym. Przy bardzo małej rozpuszczalności w obu rozpuszczalnikach luka nie jest w stanie się uzewnętrznić i pojawia się tylko obszar równowagi ciecz-ciało stałe (lewy wykres na rysunku 3.7). Przy dużej rozpuszczalności część hipotetycznego obszaru zyskuje sens fizyczny i tworzy niewodny układ dwufazowy (prawy wykres na rysunku 3.7).

Równanie krzywej równowagi (zwanej binodalną) można otrzymać z warunku równowagi dyfuzyjnej. Dla i -tego składnika mieszaniny, w której znajdują się dwie fazy ciekłe w równowadze warunek ten wygląda następująco:

$$\mu_i^\alpha = \mu_i^\beta \quad (3.19)$$

Potencjał chemiczny składnika można wyrazić za pomocą stężenia w następującej postaci:

$$\mu_i^0 + RT \ln a_i^\alpha = \mu_i^0 + RT \ln a_i^\beta \quad (3.20)$$



Rys. 3.7. Wykresy przedstawiające powstawanie niewodnego układu dwufazowego. Przerywana krzywa odpowiada hipotetycznemu zakresowi istnienia dwóch faz ciekłych, które nie pojawiają się przy ograniczonej rozpuszczalności soli (lewy wykres), zaś uzewnętrznia się w przypadku dużej rozpuszczalności w jednym z rozpuszczalników (prawy wykres).

Ponieważ obie fazy są fazami ciekłymi to standardowy potencjał chemiczny (stanem odniesienia jest czysta substancja) po obu stronach równania będzie równy. Po uproszczeniu otrzymujemy postać:

$$a_i^\alpha = a_i^\beta \quad (3.21a)$$

$$x_i^\alpha \gamma_i^\alpha = x_i^\beta \gamma_i^\beta \quad (3.21b)$$

Współczynniki aktywności występujące w równaniu są funkcją temperatury oraz stężenia i do dalszego opisu należy opisać odchylenia od doskonałości, poprzez nadmiarową entalpię swobodną, tak jak w rozdziale 3.1. Znalezienie optymalnego modelu sprowadza się do rozwiązania układu trzech równań (3.21) dla każdego ze składników – w pracy dobierane będą parametry równania NRTL.

W przypadku pomiarów równowagi ciecz-ciecz w wodnych układach dwufazowych często pomiary wykonywane są przy stałej temperaturze. Do opisu uzyskanych danych stosowane są wtedy proste empiryczne korelacje. Niektóre ze stosowanych równań, wykorzystane w tych badaniach, przedstawione zostały poniżej [8,63,243–245]:

$$w_p = a + b\sqrt{w_q} + w_q \quad (3.22a)$$

$$w_p = a + b\sqrt{w_q} + cw_q + dw_q^2 \quad (3.22b)$$

$$w_p = \exp(a + b\sqrt{w_q} + cw_q + dw_q^2) \quad (3.22c)$$

$$w_p = a \exp(b\sqrt{w_q} - cw_q^3) \quad (3.22d)$$

$$w_p = a + \ln w_q + cw_q \quad (3.22e)$$

$$w_p = a + \ln w_q + cw_q + dw_q^2 \quad (3.22f)$$

Są to zależności między uławkami wagowymi substancji p i q , ale ich empiryczny charakter pozwala na zastosowanie tych równań używając ułamków molowych, co będzie wykorzystane w kolejnych rozdziałach. Uwzględnienie zależności temperaturowej, jeżeli pomiary wykonywane są w kilku temperaturach, przejawia się w uzmiennieniu parametrów i zastosowanie odpowiednich zależności [243,244]:

$$a(T) = a_0 + a_1T \quad (3.23a)$$

$$a(T) = a_0 + a_1\frac{1}{T} \quad (3.23b)$$

Część z wykonanych przeze mnie badań nad równowagami ciec-ciecz w niewodnych układach dwufazowych była mierzona przy zmieniającej się temperaturze, a duża liczba punktów pomiarowych dla badanych układów, jak i szeroki zakres temperatur skłonił mnie do sprawdzenia, czy dalsze rozwinięcie zależności temperaturowej parametrów nie polepszy opisu:

$$a(T) = a_0 + a_1T + a_2T^2 \quad (3.23c)$$

$$a(T) = a_0 + a_1\frac{1}{T} + a_2\frac{1}{T^2} \quad (3.23d)$$

4. Badania własne

4.1. Rozpuszczalność pseudohalogenków

Opisane tutaj badania zostały opublikowane w czasopiśmie *Journal of Molecular Liquids* [246].

Do badań rozpuszczalności pseudohalogenków wykorzystano odczynniki zakupione od firmy Sigma-Aldrich o czystościach przedstawionych w tabeli 4.1. Odczynniki przechowywane były w dryboxie nad żelazem krzemionkowym, w atmosferze gazu obojętnego – azotu o czystości 99,999%, aby uniknąć dostawania się do nich wody z powietrza. Dodatkowo *N*-metyloformamid oraz *N,N*-dimetyloformamid przechowywane były na sitach molekularnych firmy Carl Roth o średnicy 5 Å. Zawartość wody w rozpuszczalnikach była monitorowana i oznaczana metodą Karla Fischera.

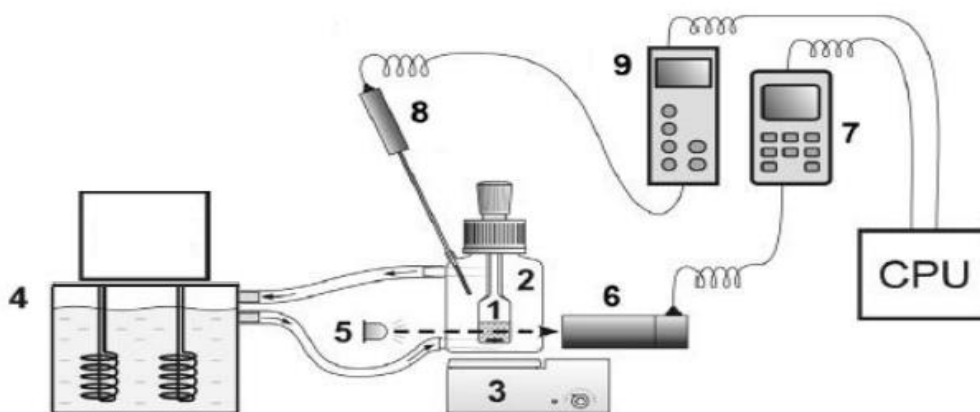
Tabela 4.1. Informacje o odczynnikach użytych w eksperymencie.

Związek	CAS	Czystość (masowa) ¹	Zawartość wody ² /ppm
Formamid	75-12-7	0,995	< 200
<i>N</i> -Metyloformamid	123-39-7	0,99	< 150
<i>N,N</i> -Dimetyloformamid	68-12-2	0,999	< 50
Cyjanian potasu	590-28-3	0,989	
Tiocyjanian potasu	333-20-0	0,99	
Selenocyjanian potasu	3425-46-5	0,99	

¹ deklarowana przez producenta. ² wyznaczona miareczkowaniem Karla Fischera.

4.1.1. Opis eksperymentu

Pomiar równowagi ciecz-ciało stałe odbywał się metodą dynamiczną. Najpierw w naczynku pomiarowym przygotowano próbkę składającą się z soli i rozpuszczalnika o ustalonym składzie. Stężenia wyznaczone były na podstawie pomiaru masy przy użyciu wagi Mettler Toledo XS105 DualRange o niepewności 0,0001 g, a typowa objętość próbki zawierała się w zakresie od 0,5 do 2,0 cm³. Stężenia składników były korygowane z uwzględnieniem odparowania części rozpuszczalnika w objętości naczynka – poprawka ta jest tym większa im wyższa temperatura, a co za tym idzie prężność par związku. Sama procedura dodawania odczynników odbywała się w dryboxie, w warunkach przepływu azotu. Naczynko z próbką umieszczane było w aparaturze pomiarowej (rys. 4.1) – termostatowanym pojemniku (2) nad mieszadłem magnetycznym (3), na drodze światła zmierzającego od diody LED (5) do detektora luminancji (6). Do kontrolowania temperatury w trakcie eksperymentu stosowany był termostat Huber K6-NR (4) z olejem silikonowym firmy Huber jako medium grzewczo-chłodzącym, pozwalającym na zmianę temperatur w zakresie od -25 do 190 stopni Celsjusza.

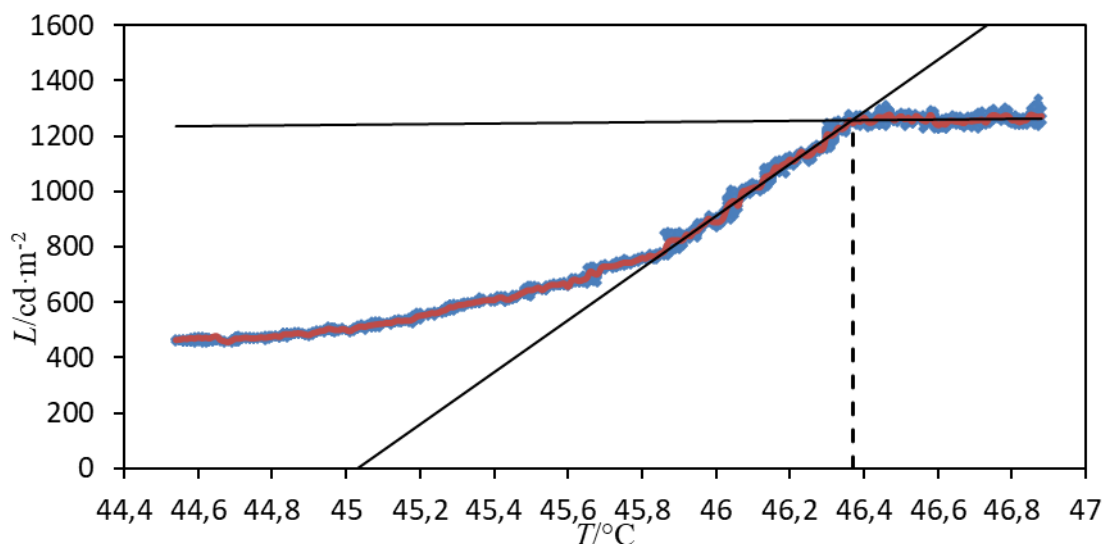


Rys. 4.1. Schemat aparatury badawczej [247], oznaczenia wytłumaczone w tekście.

Na początku próbka była ogrzewana do momentu rozpuszczenia się soli, a następnie ochładzana w celu wytrącenia drobnych kryształków. Po tym zabiegu próbkę ogrzewano z szybkością $4 \text{ K}\cdot\text{h}^{-1}$, przy intensywnym mieszaniu. W trakcie eksperymentu mierzona była wartość temperatury w pobliżu naczynka oraz luminancji od przechodzącego przez próbkę światła. Temperatura, w której nastąpił zanik ostatniego kryształka fazy stałej jest szukaną wartością temperatury rozpuszczania, a wyznaczana była w oparciu o wykres zależności luminancji od temperatury.

Pomiar temperatury był wykonywany przy użyciu termopary z czujnikiem Pt 100 firmy DOSTMANN Electronic (8), połączonej z miernikiem P650 (9). Dokładność odczytu była równa $0,01^\circ\text{C}$. Pomiar luminancji był wykonywany z użyciem sondy LP 471 LUM 2 firmy Delta Ohm (6), skorygowanej do widzenia dziennego, połączonej z miernikiem HD2102.1 (7). Zakres pomiarowy sondy wynosił od 0,1 do $2\cdot 10^6 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$, a dokładność odczytu uzależniona była od wartości luminancji – niemniej jednak z punktu widzenia eksperymentu bezwzględna wielkość nie jest istotna. Wartości temperatury i luminancji szczytowane były co sekundę.

Dla zgromadzonego zestawu danych dokonano uśrednienia wartości luminancji dla każdej temperatury, jak widać na przykładzie rysunku 4.2. Na wykresie zależności można zaobserwować obszar nieliniowego wzrostu oraz obszar stabilizacji wartości luminancji. Przy pomocy regresji liniowej sformułowałem zależność funkcyjną oddzielnie w zakresie skoku i stabilizacji – wartość temperatury na przecięciu prostych jest szukaną wartością pomiarową.



Rys. 4.2. Wykres zależności luminancji od temperatury, będący podstawą do wyznaczenia temperatury rozpuszczenia. Niebieskie punkty – bezpośrednie szczytowane wartości, czerwone punkty – uśrednione wartości luminancji dla kolejnych temperatur różniących się o 0,01 K.

W przypadku pomiarów w bardzo wysokich temperaturach zamiast aparatury z rys. 4.1 stosowano szklane naczynie umieszczone na mieszadle magnetycznym, z temperaturą kontrolowaną grzałką przyłączoną do autotransformatora laboratoryjnego AL-2500 i wizualnym odczytem punktu końcowego. Było to spowodowane wpływem temperatury na połączenia przesyłające medium i szczelność zaworów.

Dodatkowo do pomiarów równowagi ciec-z ciało stałe wykorzystano różnicową kalorymetrię skaningową. W technice różnicowej kalorymetrii skaningowej mierzona jest różnica w przepływie ciepła przez próbkę oraz przez puste naczynko (odnośnik) podczas ich ogrzewania bądź oziębiania. Wykorzystano do eksperymentów aparaturę DSC1 STAR firmy Mettler Toledo. Do badania temperatury próbek wykorzystywana była termopara Pt100 a do zbadania różnicy przepływu ciepła stosowano sensor FRS5. Ogrzewanie oraz utrzymanie odpowiedniej temperatury możliwe jest dzięki piecykowi z czystego srebra z ogrzewaniem elektrycznym oraz dopływowi gazowego i ciekłego azotu. Wstępnie przygotowana próbka (jak wcześniej) była umieszczana w naczynku z czystego glinu o objętości 40 mm^3 i szczelnie zamykana prasą hydrauliczną. Umieszczona w aparaturze próbka była ogrzewana bądź oziębiana z szybkością 1 lub $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$, a wartość przepływu ciepła rejestrowana była przez oprogramowanie.

Aparatura do różnicowej kalorymetrii skaningowej wymaga kalibracji. Takowa była wykonana w oparciu o wartości temperatur oraz entalpii topnienia dla próbek wody, *n*-heptanu, *n*-oktanu oraz indu o czystości 0,999999, z szybkością grzania $5\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$.

Pomiary kalorymetryczne były wykorzystane w celu: wykonania pomiarów dla temperatur niższych od -25°C , wyznaczenia temperatur eutektycznych i/lub perytektycznych, wyznaczenia temperatur topnienia czystych związków, wyznaczenia entalpii topnienia czystych związków. Wartości temperatur i entalpii topnienia umieszczone są w tabeli 4.2 i posłużą w opisie modelowym równowagi ciecz-ciało stałe.

Tabela 4.2. Temperatry oraz entalpie topnienia i przemian polimorficznych pseudohalogenków potasu i amidów.

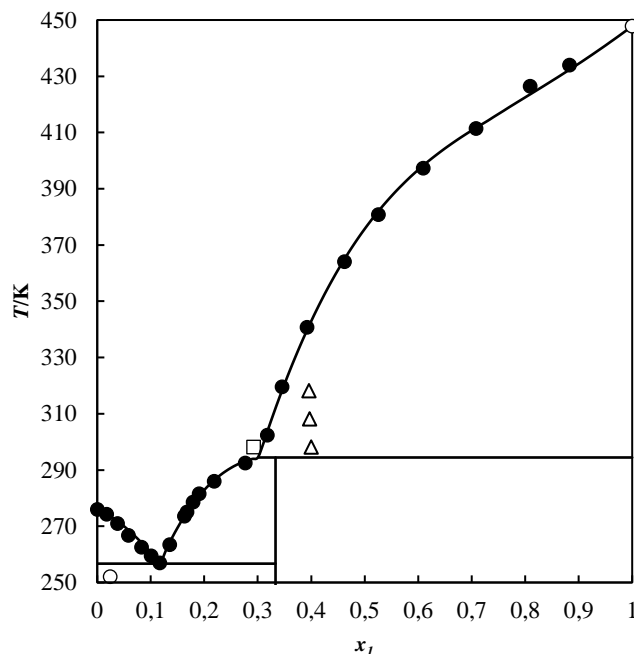
Związek chemiczny	Przemiana fazowa	T_m/K		$\Delta H_m/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
		T_{tr}/K		$\Delta H_{\alpha\rightarrow\beta}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	
		ta praca	literatura	ta praca	literatura
Tiocyjanian potasu	Topnienie	447,8	448,3 [173] 451,60 [172] 450,5 [174] 448,2 [171]	11,9	14,19 [173]
		Przemiana polimorficzna	414,1	414,6 [173] 414,54 [248] 415,9 [172] 412,4 [249]	1,26
Selenocyjanian potasu	Topnienie	426,1	428 [175]	10,9	
Cyjanian potasu	Topnienie	582,3	602,2 [250] 588 [251]	19,7	
		Formamid	Topnienie	275,9	275,60 [252] 275,65 [253] 275,72 [254]
<i>N</i> -Metyloformamid	Topnienie	270,8	269,4 [256] 270,60 [257]	9,79	10,449 [257]
<i>N,N</i> -Dimetyloformamid	Topnienie	211,7	212,7 [258]	8,68	8,950 [259]
			212,86 [259]		8,047 [261]
			212,71 [260]		

4.1.2. Wyniki

Wyniki pomiarów rozpuszczalności zamieszczone są w dodatku 2 (tabela 7.2), zaś parametry modelu Redlicha-Kistera umieszczone zostały w tabeli 4.3. Zrezygnowano ze stosowania modelu NRTL ze względu na bardzo duże odchylenia wartości obliczonych od eksperymentalnych – wielokrotnie wyższe niż przy użyciu równania Redlicha-Kistera. Wynika to z większej liczby dobieralnych parametrów w modelu Redlicha-Kistera, co przekłada się na większą elastyczność otrzymywanych krzywych. Ponadto w oparciu o korelacje wyznaczono współrzędne punktów inwariantnych (0 stopni swobody) – eutektycznych i perytektycznych oraz zestawiono z wynikami pomiarów DSC w tabelce 4.4.

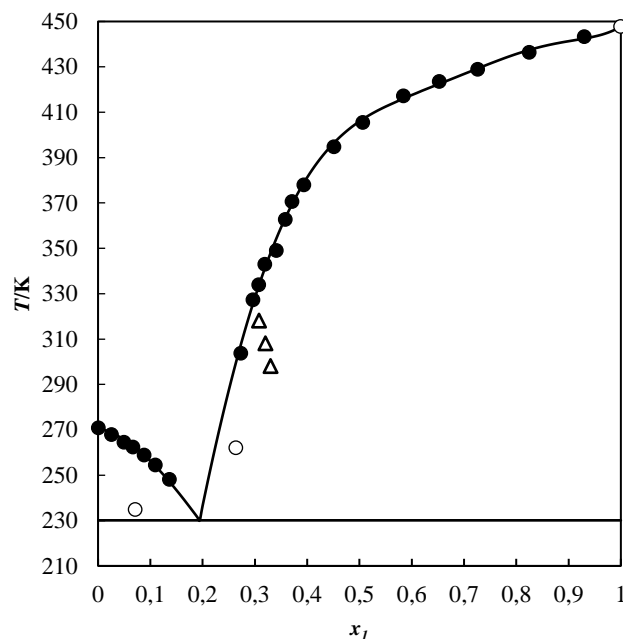
Przy pomocy różnicowej kalorymetrii skaningowej wyznaczono temperaturę topnienia i entalpię topnienia tiocyjanianu potasu. Ich wartości równe są 447,8 K i 11,9 kJ·mol⁻¹. Wartość temperatury topnienia jest bliska wartościom literaturowym, a w przypadku entalpii przemiany fazowej różni się ona o około 2,3 kJ·mol⁻¹ (tabela 4.2). Podczas ogrzewania próbki, poza pikem od topnienia zaobserwowano także mniejszy, dla temperatury 414,1 K. Jest on związany z przemianą polimorficzną ze struktury tetragonalnej do rombowej [262], którego wyznaczone ciepło przemiany równe jest 1,26 kJ·mol⁻¹ i podobnie różni się od wartości literaturowej – w tym przypadku jest dwukrotnie niższe (tabela 4.2). Przy czym warto zauważyć, że entalpia przemiany polimorficznej jest wielokrotnie mniejsza od entalpii topnienia. Pojawienie się takiej przemiany fazowej skutkuje pojawieniem się przegięcia na diagramie fazowym, przy danej temperaturze.

Diagram fazowy dla układu tiocyjanian potasu + formamid można zobaczyć na wykresie 4.3. Jak widać, pojawia się na nim przegięcie, które sugeruje tworzenie się solwatu soli z rozpuszczalnikiem w fazie stałej. Stechiometria tego solwatu będzie miała najprawdopodobniej postać KSCN·2FA, jako że obliczenia, przy założeniu tworzenia się tej postaci skutkowały w mniejszych odchyleniach punktów od korelowanej krzywej. Bleshinskaya i inni [188] również sugerują tworzenie się właśnie tej formy. Niemniej jednak nie można całkowicie wykluczyć formowania się monosolvatu. Zgodnie z obliczeniami solwat powinien topić się niekongruentnie, a temperatura punktu perytektycznego równa jest 294,5 K. Z niewyjaśnionego powodu nie można było zauważyć tej przemiany w analizie kalorymetrycznej. Jednakże przy pomocy DSC wyznaczono temperaturę eutektyczną, której zgodność z literaturą była bardzo dobra [188]. Mniejsza była zgodność między wyznaczoną kalorymetrycznie, a wyliczoną na podstawie modelu temperaturą eutektyczną (wynikającą z przecięcia krzywych rozpuszczalności) – w tym przypadku różnica wynosi 4,6 K. Optymalny opis modelowy wykorzystywał 3 parametry Redlicha-Kistera oraz standardową entalpię i entropię rozkładu solwatu (razem 5 parametrów dobieralnych) a odchylenie standardowe temperatury wynosiło 1,2 K. Pomiary rozpuszczalności były tylko w części zgodne z literaturą. Badania Coltona i Brookera [93] są bliższe moim wynikom, zaś Paula i innych [107] prezentują większe odchylenie i nieznaczne zmniejszenie rozpuszczalności ze wzrostem temperatury. Jednakże te prace obejmują istotnie mniejszy zakres temperatur.



Rys. 4.3. Równowaga ciec-ciało stałe w układzie tiocyjanian potasu (1) + formamid (2). ● – ta praca (puste kółko – pomiar DSC); □ – Colton i Brooker [93]; Δ - Paul i inni [107]. Krzywe zostały obliczone za pomocą modelu Redlicha-Kistera o parametrach z tabeli 4.3.

Dla układu tiocyjanian potasu + *N*-metyloformamid diagram fazowy został przedstawiony na rysunku 4.4. W tym przypadku nie widać, aby miał tworzyć się solwat w fazie stałej, dlatego nie było potrzeby dobierania dodatkowych parametrów charakteryzujących solwat (ΔH_r^0 i ΔS_r^0). Optymalna liczba parametrów wyniosła 5, a model generował odchylenia od wartości eksperymentalnych rzędu 1,3 K. W tym przypadku nie udało się wyznaczyć rozpuszczalności w pobliżu punktu eutektycznego, ze względu na zbyt duże przechłodzenie układu i niezdolność do krystalizacji (nawet przy ochładzaniu mieszaniną suchego lodu z acetonem). Dla tych stężeń próbowano wykonać pomiary kalorymetryczne obniżając temperaturę próbki ciekłym azotem do -150°C , jednak w tej sytuacji nie obserwowano typowego dla krzepnięcia piku, a falę na wykresie. Podobnie jak dla formamidu, tak i tutaj badania Paula i innych [107] sugerują zmniejszenie rozpuszczalności ze wzrostem temperatury, ale w tym przypadku rozpuszczalności są bliższe zmierzonym przeze mnie, zwłaszcza dla wyższych temperatur. Wartość temperatury eutektycznej została wyznaczona kalorymetrycznie i jest równa 234,8 K, większa od uzyskanej z modelu o 4,7 K.



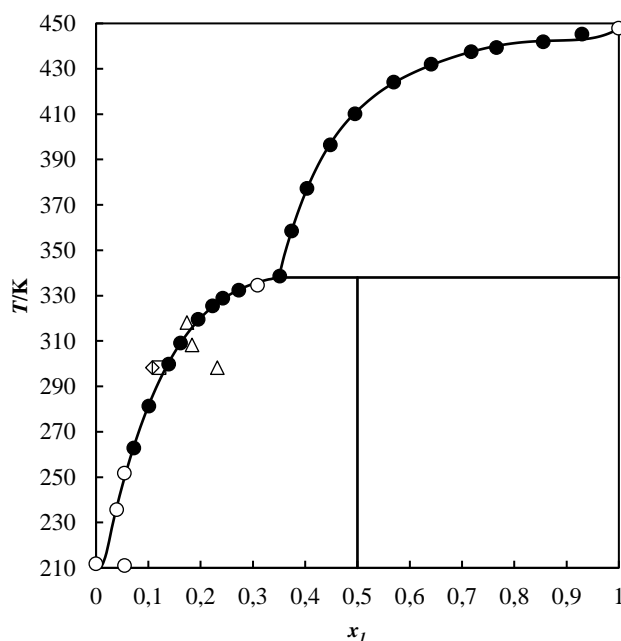
Rys. 4.4. Równowaga ciec-z ciało stałe w układzie tiocyjanian potasu (1) + *N*-metyloformamid (2). ● – ta praca (puste kółko – pomiar DSC); Δ - Paul i inni [107]. Krzywe zostały obliczone za pomocą modelu Redlicha-Kistera o parametrach z tabeli 4.3.

Diagram fazowy układu tiocyjanian potasu + *N,N*-dimetyloformamid przedstawiony został na rysunku 4.5. Podobnie jak dla układu z formamidem można zaobserwować wyraźne przegięcie na wykresie, sugerujące tworzenie się w fazie stałej solwatu soli. Jednakże w tym przypadku określenie jego stechiometrii jest trudniejsze w wykonaniu niż dla układu z formamidem. Wynika to z faktu, że w literaturze potwierdzono istnienie zarówno mono [127] ($\text{KSCN} \cdot \text{DMF}$) jak i disolvatu [189] ($\text{KSCN} \cdot 2\text{DMF}$) – możliwe jest, że jeden z nich jest formą metastabilną. Obliczenia, przy założeniu tworzenia się monosolvatu jednak prowadzą do mniejszych odchyłek standardowych – 0,82 K przy pięciu parametrach i dobieralnych entalpii/entropii rozpadu (dla disolvatu – 1,1 K przy tej samej liczbie parametrów) i to taką stechiometrię założono. Różnice te nie są znaczne i kategoryczne odrzucenie jednej postaci nie jest możliwe. Przy takiej korelacji solwat topi się niekongruentnie w temperaturze 338,0 K (disolwat topiłby się w 335,6 K). Nie udało się wyznaczyć części diagramu związanej z krzywą rozpuszczalności DMF, ze względu na bliskość punktu eutektycznego, którego temperatura wyznaczona kalorymetrycznie była równa 206,5 K. Jest to zaledwie 5 K mniej od temperatury topnienia czystego rozpuszczalnika, przy czym temperatura eutektyczna obliczona modelem daje wartość jeszcze bliższą – 210,0 K, niecałe 2 K mniejszą. Spośród danych literaturowych rozpuszczalność zmierzona przez Paula i Sreenathana [127] w 298,15 K, Paula i innych [107] w 308,15 K i 318,15 K oraz zaraportowana przez du Pont

[263] są zbliżone do zmierzonych przeze mnie. Jednak Paul i inni [107] dla 298,15 K odnotowują rozpuszczalność znacznie się różniącą – ułamek molowy soli w roztworze nasyconym jest według tamtej pracy większy o 0,1. Podobnie jak wcześniej obserwują też spadek rozpuszczalności ze wzrostem temperatury.

Dla selenocyjanianu potasu wyznaczono kalorymetrycznie temperaturę oraz entalpię topnienia. Wartość temperatury topnienia równa jest 426,1 K i jest mniejsza od jedynej literaturowej wartości o 1,9 K. Wartość entalpii topnienia, równa $10,9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, jest, zgodnie z moją wiedzą, pierwszą zaraportowaną wartością tej wielkości dla KSeCN. Nie zaobserwowano przemian polimorficznych.

Diagram fazowy dla układu selenocyjanian potasu + formamid ukazany jest na rysunku 4.6. Tutaj, w przeciwieństwie do KSCN, nie widać przegięć na krzywej rozpuszczalności soli, co sugeruje brak solwatów. Do opisu danych wykorzystano model Redlicha-Kistera z czterema parametrami, uzyskując odchylenie standardowe rzędu 1,1 K. Punkt eutektyczny wyznaczony w oparciu o model (temperatura 214,5 K) znacznie różni się od wyznaczonego kalorymetrycznie (225,9 K). W pobliżu punktu eutektycznego nie można było zmierzyć rozpuszczalności ze względu na przechłodzenie układu i jego niezdolność do wytrącenia fazy stałej (podobnie jak dla KSCN + NMF) W tym przypadku, jak i pozostałych układów z selenocyjanianem potasu, nie są dostępne dane literaturowe.



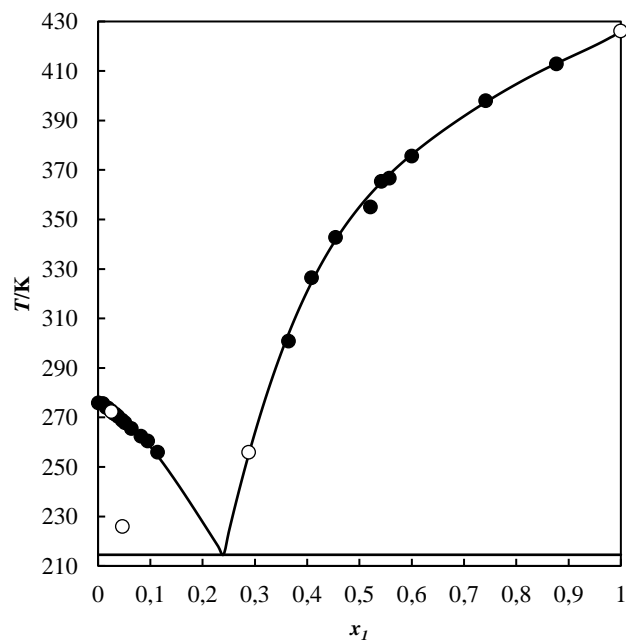
Rys. 4.5. Równowaga ciecz-ciało stałe w układzie tiocyjanian potasu (1) + *N,N*-dimetyloformamid (2). ● – ta praca (puste kółko – pomiar DSC); Δ - Paul i inni [107]; □ – Paul i Sreenathan [127]; ◇ - raport du Pont [263]. Krzywe zostały obliczone za pomocą modelu Redlicha-Kistera o parametrach z tabeli 4.3.

Tabela 4.3. Parametry równania Redlicha-Kistera (a_i) oraz funkcje termodynamiczne dla solwatów (ΔH_r^0 , ΔS_r^0) dopasowane do danych eksperymentalnych.

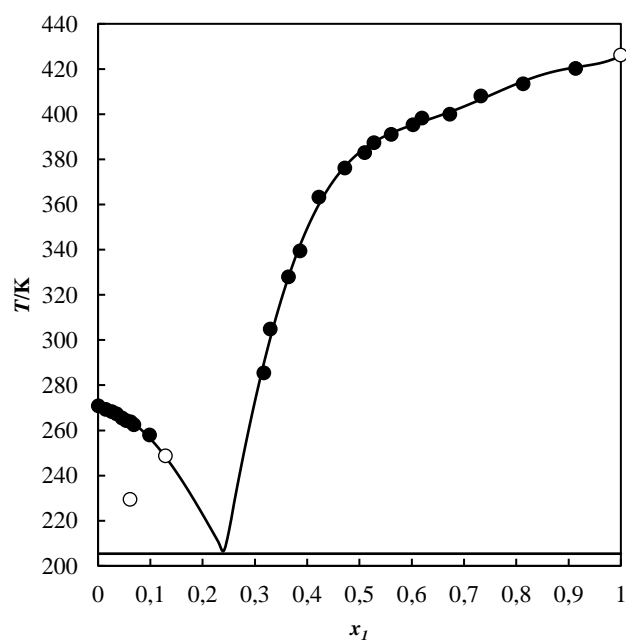
System	$10^3 \cdot a_i$ /J·mol ⁻¹	Solwat			σ^b /K
		Wzór	ΔH_r^0 /kJ·mol ⁻¹	ΔS_r^0 /J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	
KSCN + FA	-4,7525 5,3053 -1,7945	KSCN·2FA	31,0	74,0	1,2
KSCN + NMF	-3,1157 7,9406 -4,3300 1,2807 3,4351				1,3
KSCN + DMF	-14,404 20,022 -13,563 9,4631 -0,63969	KSCN·DMF	138	373	0,82
KSeCN + FA	-5,4802 6,3704 -3,1825 0,9963 1,1919				1,1
KSeCN + NMF	-5,6763 10,088 -6,0408 -0,09293 5,5604				1,7
KSeCN + DMF	-8,2708 12,947 -5,5732 1,4149 3,4823	KSeCN·2DMF	46	94	1,0
KOCN + FA	-5,4670 -24,694 -29,897				2,0
KOCN + NMF ^c	3,8963 ^a 0,014476 ^a -0,098861 ^a				1,3

FA – formamid; NMF – *N*-metyloformamid; DMF – *N,N*-dimetyloformamid

^a – dla równania Apelblata pierwszy parameter ma jednostkę K (kelwin), pozostałe są bezwymiarowe. $\sigma = \left[\sum_{i=1}^n (T_i^{eksp} - T_i^{obl})^2 / n \right]^{0,5}$. ^cParametry równania Apelblata $\ln x = a_0/T + a_1/\ln T + a_2$ [264]



Rys. 4.6. Równowaga ciecż-ciało stałe w układzie selenocyjanian potasu (1) + formamid (2). Puste kółka – pomiary różnicowej kalorymetrii skaningowej. Krzywe zostały obliczone za pomocą modelu Redlicha-Kistera o parametrach z tabeli 4.3.

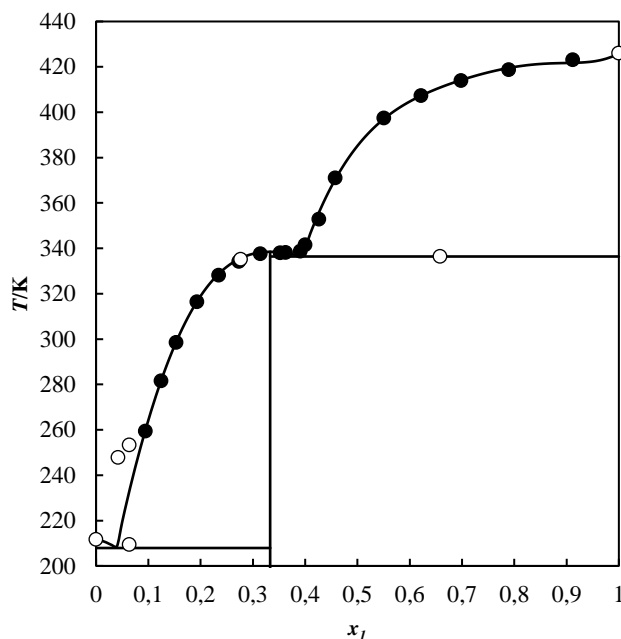


Rys. 4.7. Równowaga ciecż-ciało stałe w układzie selenocyjanian potasu (1) + *N*-metyloformamid (2). Puste kółka odnoszą się do pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej. Krzywe zostały obliczone za pomocą modelu Redlicha-Kistera o parametrach z tabeli 4.3.

Wykres dla układu selenocyjanian potasu + *N*-metyloformamid wygląda podobnie (rys. 4.7). Nie zauważono tworzenia się solwatów. Tutaj do opisu wykorzystano jednak większą liczbę parametrów niż dla poprzedniego układu (5), a uzyskane odchylenia były wyższe (1,7 K). Ponadto różnice pomiędzy temperaturami eutektycznymi obliczonymi w oparciu o model, a wyznaczonymi kalorymetrycznie się zwiększyły. W tym przypadku jak i układu z formamidem uzyskano podobną wartość składu eutektycznego – około 0,24 ułamka molowego soli. Z podobnych powodów co wcześniej, w pobliżu punktu eutektycznego nie zmierzono rozpuszczalności.

Ostatni dla selenocyjanianu układ – z *N,N*-dimetyloformamidem pokazany został na rysunku 4.8. Tutaj można już zaobserwować pojawianie się solwatu, ze względu na charakterystyczne przebiegię na wykresie. Może być ono związane z tworzeniem się mono lub disolvatu. Literatura nie daje żadnych informacji na ten temat, jednak w oparciu o model bardziej prawdopodobną stechiometrią będzie $\text{KSeCN} \cdot 2\text{DMF}$. Dla disolvatu uzyskanie optymalnej korelacji wymaga mniej parametrów – 5 dla disolvatu, 6 dla monosolvatu (nie licząc entalpii i entropii rozpadu), a wciąż prowadzi do mniejszych odchyleń (1,0 K dla disolvatu; 1,2 K dla monosolvatu). W tym przypadku, w odróżnieniu od układu z KSCN , obliczenia sugerują kongruentne topnienie solwatu. Dla tego układu uzyskano bardzo dobrą zgodność temperatur eutektycznych pomiędzy analizą kalorymetryczną, a obliczeniem z modelu – uzyskano zaledwie 0,1 K różnicy dla drugiej temperatury eutektycznej (równowaga między fazą ciekłą, KSeCN i $\text{KSeCN} \cdot 2\text{DMF}$). Dla małych stężeń soli wykonano pomiary rozpuszczalności kalorymetrycznie i uzyskano punkty pomiarowe, które znacząco odbiegają od krzywej dla pozostałych punktów – różnica temperatur jest rzędu 25-35 K. Nie uwzględniono ich przy korelacji, aczkolwiek nie wiadomo, czy to odchylenie wynika z trudności wyznaczenia temperatury w pobliżu punktu eutektycznego, czy może tworzy się jeszcze jeden solwat w układzie. W takim wypadku na wykresie powinno być zaznaczone przebiegię.

Cyjanian potasu nie wykazuje przemian polimorficznych, a jego temperatura topnienia wyznaczona kalorymetrycznie wynosi 582,3 K i jest znacząco wyższa od tych dla KSCN i KSeCN . Różni się ona od wartości literaturowych [250,251] o około 6 i 20 K, jednakże i te wartości nie są ze sobą spójne. Wyznaczona entalpia topnienia, równa $19,72 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ również jest najwyższa spośród badanych pseudohalogenków. Nie ma dostępnych danych literaturowych do porównania.



Rys. 4.8. Równowaga ciecż-ciało stałe w układzie selenocyjanian potasu (1) + *N,N*-dimetyloformamid (2). Puste kółka odnoszą się do pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej. Krzywe zostały obliczone za pomocą modelu Redlicha-Kistera o parametrach z tabeli 4.3.

Tabela 4.4. Charakterystyczne punkty na diagramie fazowym równowagi ciecż-ciało stałe, wyznaczone eksperymentalnie (różnicową kalorymetrią skaningową) i obliczone w oparciu o parametry modelu.

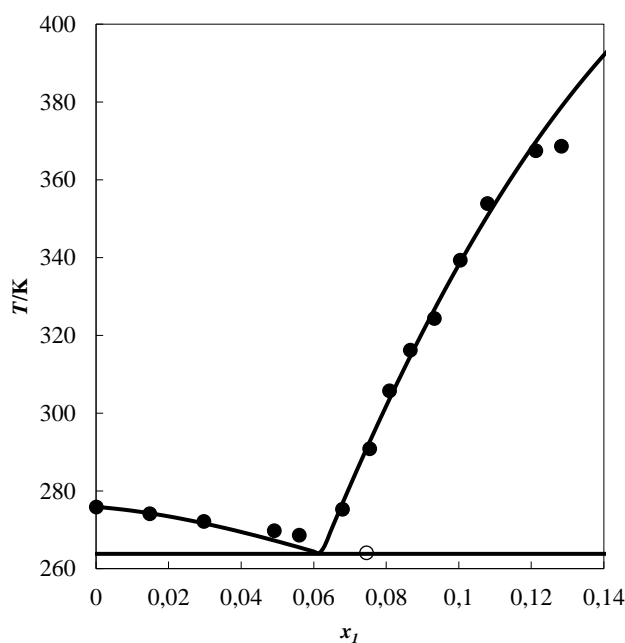
Układ	obliczone		exp	Typ	Fazy stałe
	x_1	T/K	T/K		
KSCN + FA	0,1171	256,7	252,1	eutektyk	FA, KSCN·2FA
	0,3020	294,5	252,7 ^a	perytektyk	KSCN·2FA, KSCN
KSCN + NMF	0,1944	230,1	234,8	eutektyk	NMF, KSCN
KSCN + DMF	0,0144	210,0	206,5	eutektyk	DMF, KSCN·DMF
	0,3487	338,0	329,5	perytektyk	KSCN·DMF, KSCN
KSeCN + FA	0,2400	214,5	225,9	eutektyk	FA, KSeCN
KSeCN + NMF	0,2427	205,4	229,4	eutektyk	NMF, KSeCN
KSeCN + DMF	0,0394	207,9	209,4	eutektyk	DMF, KSeCN·2DMF
	0,3333	336,4		topnienie	KSeCN·2DMF
	0,3938	336,4	336,3	eutektyk	KSeCN·2DMF, KSeCN
KOCN + FA	0,0621	263,8	264,1	eutektyk	FA, KOCN(?)

FA – formamid; NMF – *N*-metyloformamid; DMF – *N,N*-dimetyloformamid;

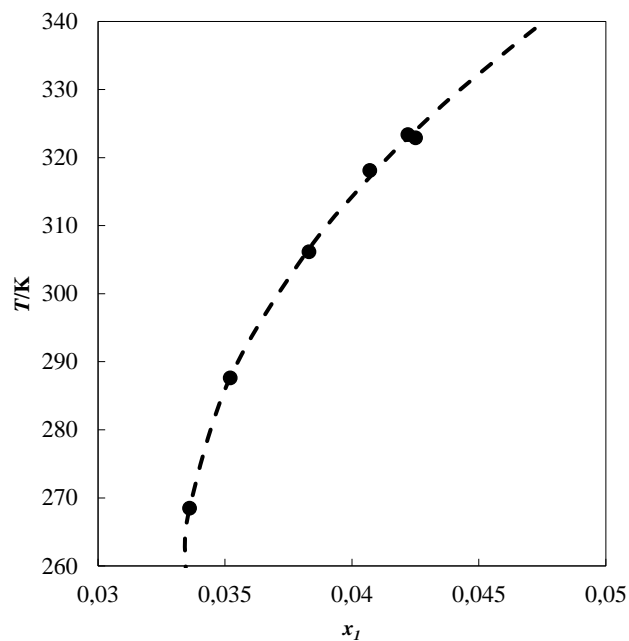
^a – wartość literaturowa o składzie eutektycznym $x_1 = 0,1126$ [188]

Układ cyjanian potasu + formamid przedstawiony jest na rysunku 4.9. W tym przypadku nie udało się uzyskać pełnego diagramu, ze względu na wysoką temperaturę topnienia soli, znacznie przewyższającą temperatury wrzenia wszystkich badanych rozpuszczalników. Ponadto w wysokich temperaturach zaobserwowano wydzielanie się pęcherzyków gazu, przez co zrezygnowałem z pomiarów dla wyższych stężeń. Z tego też powodu nie można wykluczyć ani potwierdzić tworzenia się solwatów w układzie. Do obliczeń założono ich brak, a uzyskany model posiadający 3 parametry dawał odchylenia rzędu 2,0 K. Wyznaczona kalorymetrycznie temperatura eutektyczna jest zgodna z obliczoną modelem.

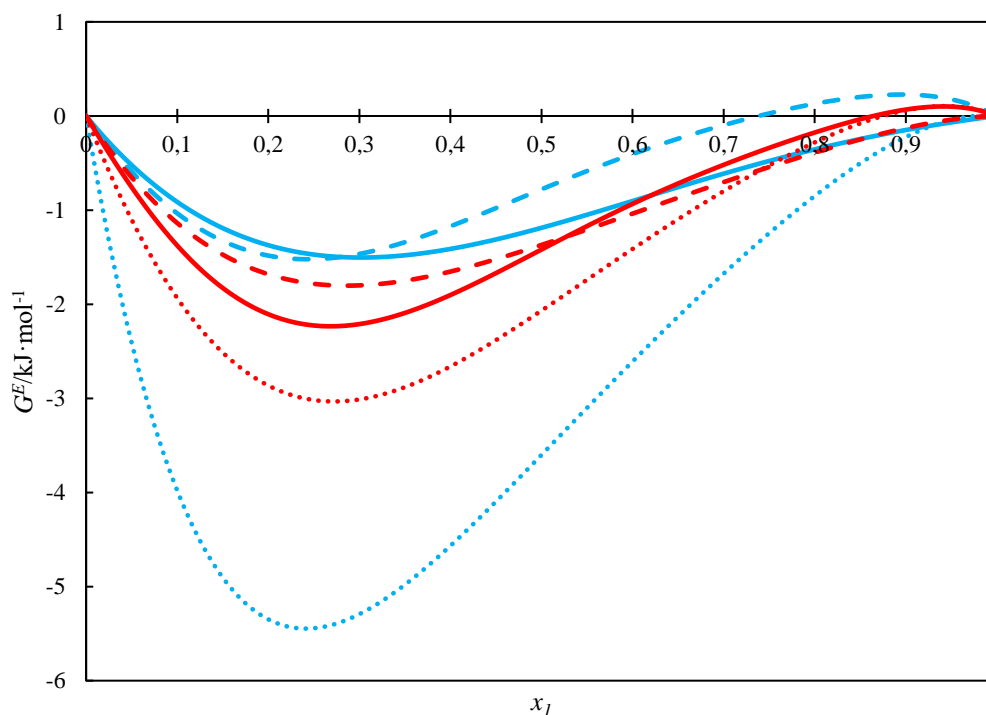
Dla układu cyjanian potasu + *N*-metyloformamid uzyskano tylko kilka punktów (rys. 4.10), z których nie da się wyznaczyć parametrów punktu eutektycznego, ani innych charakterystycznych wielkości. Ze względu na małą liczbę punktów pomiarowych i niskie stężenia do opisu użyto równanie Apelblata [264], którego parametry zestawione są w tabeli 4.3, a uzyskane odchylenie jest rzędu 1,3 K. Nie udało się zmierzyć rozpuszczalności cyjanianu potasu w DMF, ze względu na zbyt niskie jej wartości. Dla układów cyjanianu potasu z amidami również nie ma dostępnych danych literaturowych.



Rys. 4.9. Równowaga ciecz-ciało stałe w układzie cyjanian potasu (1) + formamid (2). Puste kółka odnoszą się do pomiarów różnicowej kalorymetrii skaningowej. Krzywe zostały obliczone za pomocą modelu Redlicha-Kistera o parametrach z tabeli 4.3.

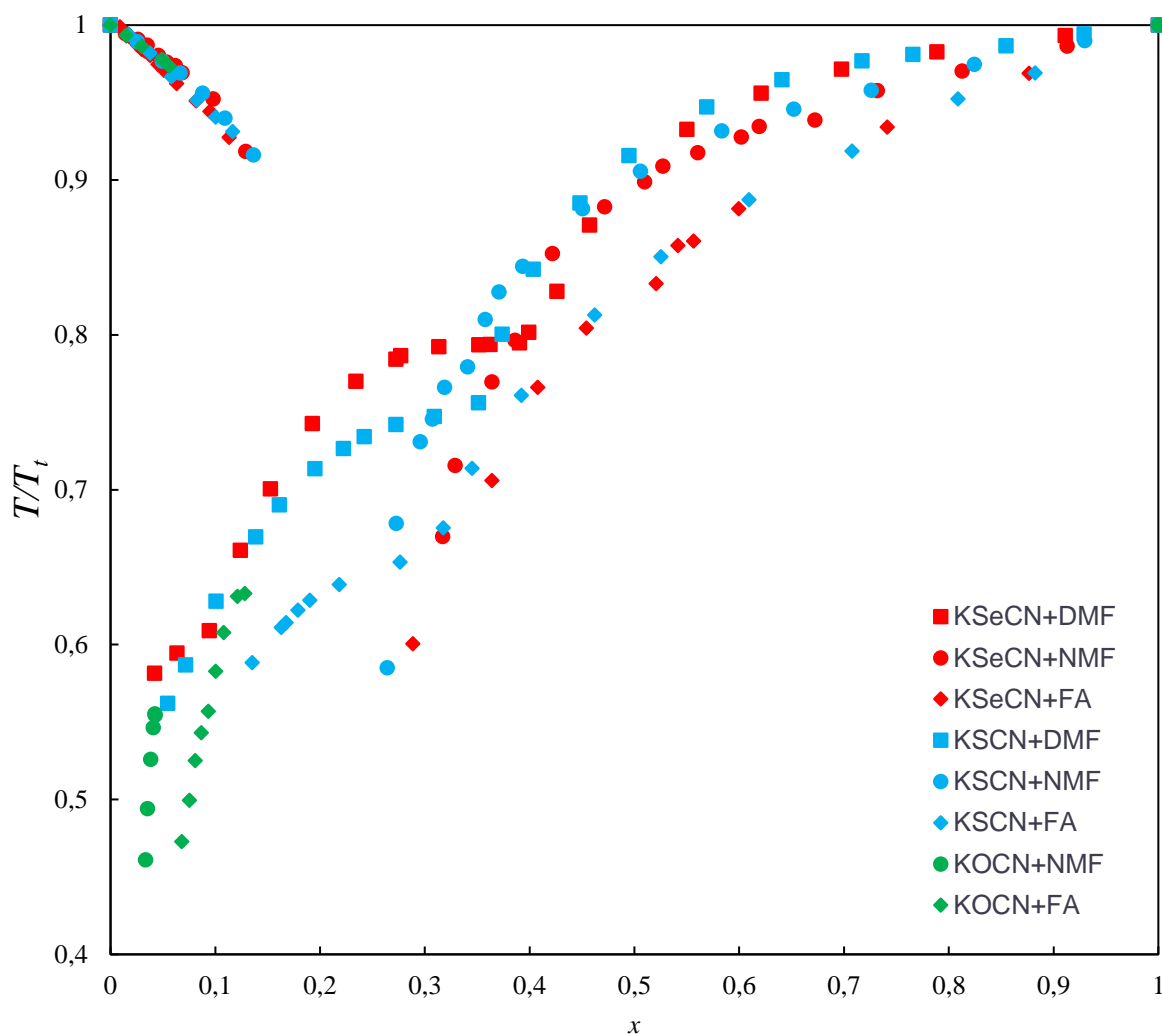


Rys. 4.10. Równowaga ciecż-ciało stałe w układzie cyjanian potasu (1) + *N*-metyloformamid (2). Przerywana krzywa została obliczona przy użyciu równania Apelblata o parametrach z tabeli 4.3.



Rys. 4.11. Wykres zależności nadmiarowej entalpii swobodnej dla układów pseudohalogenek potasu (1) + amid (2) w funkcji składu, wyliczonej modelem Redlicha-Kistera z parametrami umieszczonymi w tabeli 4.3. KSCN + FA (niebieska, ciągła); KSCN + NMF (niebieska przerywana); KSCN + DMF (niebieska, kropkowana); KSeCN + FA (czerwona, ciągła); KSeCN + NMF (czerwona, przerywana); KSeCN + DMF (czerwona, kropkowana). FA – formamid, NMF – *N*-metyloformamid, DMF – *N,N*-dimetyloformamid.

Wyliczone modelem entalpie swobodne przedstawione są na rysunku 4.11 – są to wartości liczone po krzywej rozpuszczalności (zatem nieizotermiczne). Jak można zauważyć w większości przypadków układ pseudohalogenek potasu + amid wykazuje ujemne odchylenia od doskonałości, za wyjątkiem bardzo stężonych roztworów. Sama nadmiarowa funkcja Gibbsa jest bardzo niesymetryczna i w większości przypadków minimum położone jest gdzieś w pobliżu ułamka molowego równego 0,25. Tak ujemne wartości świadczą o silnych oddziaływaniach między solą a rozpuszczalnikiem. Skutkuje to tworzeniem się solwatów, co też zaobserwowano. Spośród rozpuszczalników to dla DMF pojawiają się największe odchylenia od doskonałości, wartości dla formamidu i NMF są zbliżone. W tym przypadku nie ma wyraźnego rozróżnienia między selenocyjanianem a tiocyjanianem.



Rys. 4.12. Diagram fazowy równowagi ciecz-ciało stałe w badanych układach z pseudohalogenkami wyrażony w funkcji stosunku temperatury do temperatury topnienia czystego związku od ułamka molowego soli.

FA – formamid, NMF – *N*-metyloformamid, DMF – *N,N*-dimetyloformamid.

Porównując do siebie rozpuszczalności danej soli między trzema rozpuszczalnikami można zauważyć, że zdolność do rozpuszczania pseudohalogenku w większości maleje w następującej kolejności: FA > NMF > DMF (rys. 4.12). Dla cyjanianu jest to zachowane w całości pomiarów. W przypadku selenocyjanianu potasu najlepsze rozpuszczalności uzyskano w formamidzie, natomiast dla dwóch pozostałych można wydzielić zakresy temperatur, w których NMF będzie lepiej rozpuszczać KSeCN oraz te, w których lepszym rozpuszczalnikiem okaże się DMF (między 340 a 380 K). Jednakże zakres dla DMF jest węższy, a różnice w rozpuszczalnościach na tym obszarze są znacząco mniejsze, od różnic w niższych temperaturach. Tym samym można ogólnie potwierdzić zaproponowaną wcześniej zależność. Dla tiocyjanianu potasu sytuacja jest podobna. Z pewnością można stwierdzić, że formamid lepiej rozpuszcza tę sól od DMF. Jeśli chodzi o NMF to jest zakres, w którym słabiej się rozpuszcza od DMF (od około 335 K do 395 K), jednak tutaj też te różnice są mało znaczące, w porównaniu do o wiele większej rozpuszczalności w temperaturach poniżej 335 K. Formamid natomiast na większości zakresu temperaturowego lepiej rozpuszcza KSCN od DMF, dopiero poniżej około 290 K zależność się odwraca. Ostatecznie można ustalić, że rozpuszczalność maleje w kolejności: FA > NMF > DMF, pamiętając jednak o tych niuansach. Przy porównywaniu rozpuszczalników nie można zapomnieć o tym, że formamid tworzył solwat z jedną z badanych soli, DMF z dwiema, zaś NMF nie tworzył solwatów z żadną z nich. Powodem tego, że DMF tworzy solwaty może być fakt, że nie może on tworzyć wiązań wodorowych między swoimi cząsteczkami, przez co chętniej oddziałuje z innymi składnikami roztworu. Z drugiej strony właściwości elektronoakceptorowe rozpatrywanych rozpuszczalników maleją w kolejności FA > NMF > DMF (patrz na liczby akceptorowe Gutmanna równe kolejno 39,8; 32,1; 16,0 [265]). Możliwym jest, że cząsteczki formamidu czy NMF chętniej otaczają anion soli, zaś DMF będzie ukierunkowany na oddziaływanie z kationem, zwłaszcza że posiada największą gęstość elektronową na atomie azotu spośród tych amidów [266]. Elektronoakceptorowość rozpuszczalników układa się w tej samej kolejności co analizowana rozpuszczalność soli, co sugeruje, że może mieć ona na nią duży wpływ.

Rozpatrzmy teraz różnice w rozpuszczalnościach różnych soli w tym samym rozpuszczalniku. W formamidzie najlepiej rozpuszcza się KSeCN, następnie KSCN, a najslabiej KOCN. Przy czym jeśli rozpatrzemy diagram fazowy dla temperatur zredukowanych (temperatura podzielona przez temperaturę topnienia soli) to przy dużych ich wartościach różnice między KSeCN a KSCN się zmniejszają. Dla NMF sytuacja jest podobna – również najlepiej

rozpuszcza się selenocyjanian potasu, następnie tiocyjanian i na końcu cyjanian. W końcu w DMF schemat jest powielony przy rozpatrywaniu bezwzględnych wartości temperatur. W tym przypadku jednak, jak przeanalizujemy diagram fazowy z temperaturami zredukowanymi (rys. 4.12), to dla pewnego zakresu (T_r od 0,7 do 0,8) krzywa rozpuszczalności KSeCN znajduje się ponad krzywą dla KSCN. Niemniej jednak, zważywszy że dla dwóch rozpuszczalników uzyskano podobny wynik, a tylko w jednym i tylko na pewnym zakresie uzyskano inny, można uogólnić wniosek i stwierdzić, że rozpuszczalność pseudohalogenków potasu maleje w kolejności: KSeCN > KSCN > KOCN. Chcąc wytłumaczyć taką kolejność trzeba odwołać się tym razem do właściwości soli. Nie powinno dziwić, że cyjanian potasu przejawia najslabszą rozpuszczalność. Ma on znacznie wyższą temperaturę i entalpię topnienia (tabela 4.2), a to te dwie wielkości wpływają na równanie rozpuszczalności. Podobnie selenocyjanian potasu ma te dwie wielkości najmniejsze spośród rozpatrywanych związków, jednak różnica między nim a tiocyjanianem nie jest już tak znacząca. Powodem, dla którego temperatury i entalpie topnienia tak się układają są różnice w promieniach jonów. Wzrastająca od cyjanianu do selenocyjanianu długość promienia [267,268] przekłada się na różnice w energiach sieci krystalicznych, którą trzeba zniszczyć, chcąc przeprowadzić związek do roztworu. Dla KSCN i KOCN wartości energii sieci równe są 623 i 726 kJ·mol⁻¹ [269], widać zatem że solwatacja drugiego jest utrudniona. W literaturze jednak można spotkać się z informacją, że jony cyjanianowe, spośród omawianych, są najsilniej solwatowane w polarnych rozpuszczalnikach [270,271]. Te same prace sugerują tworzenie się wiązań wodorowych głównie przez atom azotu, przy czym dla cyjanianu i tiocyjanianu pojawiają się jeszcze wiązania wodorowe przez atom tlenowca, a w przypadku selenocyjanianu nie ma tych drugich w ogóle. Taki przebieg zdarzeń zdaje się być jednak sprzeczny z procentowym udziałem struktur rezonansowych dla tych jonów [272]. Konieczność wzięcia pod uwagę wielu czynników utrudnia interpretację zjawiska.

Mimo użycia modelu zaniedbującego dysocjację jonową otrzymane korelacje są zadowalające. Odchylenia wartości eksperymentalnych od literaturowych nie są duże. Jedynym frapującym faktem są różnice dla punktów eutektycznych, jednak w tym przypadku trzeba mieć na uwadze dokładność pomiaru kalorymetrycznego, a także, w większości, brak danych w pobliżu tego punktu.

4.2. Niewodne układy dwufazowe – badania jakościowe

Opisane tutaj badania zostały opublikowane w czasopiśmie *Fluid Phase Equilibria* [273]. Informacje na temat zastosowanych odczynników oraz ich czystości, ze względu na ich dużą liczbę, zostały umieszczone w dodatku 3.

Badania jakościowe zostały podjęte w celu sprawdzenia w jakiego typu układach pojawia się luka mieszalności i czy jest to powszechnie występujące zjawisko, a także do wytypowania układów do dokładniejszego zbadania równowag.

4.2.1. Opis eksperymentu

W badaniach jakościowych sprawdzano czy w danym układzie, składającym się z dwóch rozpuszczalników organicznych oraz soli lub cukru, pojawia się luka mieszalności w fazie ciekłej (równowaga ciecz-ciecz). Odbywało się to poprzez sporządzenie roztworu soli/cukru w bardziej polarnym z rozpuszczalników aż do osiągnięcia roztworu przesyconego, czyli zawierającego w równowadze fazę stałą. Następnie do takiej mieszaniny dodawany był porcjami drugi rozpuszczalnik, a całość była mieszana. W trakcie wkraplania sprawdzano wizualnie czy pojawia się druga faza ciekła, poprzez zatrzymanie obrotów mieszadła magnetycznego i odczekanie na rozdział faz. Ze względu na sposób przygotowania próbki, jak i większy obszar występowania, częściej obserwowano równowagę ciecz-ciecz-ciało stałe niż ciecz-ciecz. Niemniej jednak obecność takiej równowagi w układzie trójskładnikowym jest nierozzerwalnie związana z pojawieniem się równowagi ciecz-ciecz w pewnym zakresie stężeń (rys. 2.1). Dla poszczególnych eksperymentów temperatura była stała, przy czym jej wartość znajdowała się w zakresie od 15 do 25 stopni Celsjusza. Dwuskładnikowe układy rozpuszczalników były tak dobrane, by nie pojawiała się w nich luka mieszalności bez dodatków, co zostało eksperymentalnie potwierdzone w podobny sposób – wkraplanie jednego rozpuszczalnika do próbki drugiego i obserwację układu. W sytuacji gdy rozpuszczalność stałego dodatku była zbyt duża, co mogło prowadzić do otrzymania roztworów nasyconych o dużej lepkości (trudno mieszalnych), przygotowywano mniej stężone wyjściowe roztwory.

Rozpuszczalniki oraz sole do badań starano się dobrać tak, aby sól miała duże powinowactwo do jednego z pary rozpuszczalników, a małe do drugiego. To powinowactwo wyraża się przez rozpuszczalność soli w danych rozpuszczalnikach. W większości przypadków rozpuszczalność soli jest związana z polarnością rozpuszczalnika i związki o wyższej stałej dielektrycznej powinny lepiej rozpuszczać daną sól. Jednakże czasem pojawiają się wyjątki,

jak w przypadku acetonitrylu, który mimo dużej polarności, często jest słabym rozpuszczalnikiem dla soli, a z pewnością słabszym od podobnie polarnych alkoholi jak metanol czy etanol. Wszystkie użyte rozpuszczalniki, razem z dostępnymi wartościami stałych dielektrycznych umieszczone zostały w tabeli 4.5. Jako jeden z rozpuszczalników (bardziej polarny) zastosowane zostały, zgodnie z wnioskami z rozdziału 2.2 dobrze rozpuszczające sole związki takie jak: formamid, *N*-metyloformamid, *N,N*-dimetyloformamid, glikol etylenowy, metanol, etanol, dimetylosulfotlenek, aceton, a także propan-2-ol i butan-1-ol, aby sprawdzić różnice pomiędzy alkoholami. Do każdego z tych rozpuszczalników dobrano zestaw mniej polarnych rozpuszczalników mieszających się z nimi w całym zakresie stężeń – docelowo odchylenia od doskonałości dla pary rozpuszczalników muszą być duże i dodatnie, jednak niegenerujące luki mieszalności. Często zestaw ten zawierał kilka związków z tej samej grupy. Przykładowo dla formamidu sprawdzano obecność luki mieszalności po dodaniu soli lub cukru w mieszaninie z pentan-1-olem, butan-1-olem, propan-1-olem i etanolem – nie sprawdzano heksan-1-olu, bo już bez dodatku soli pojawia się luka mieszalności, ani metanolu, bo już dla etanolu nie osiągnięto żadnych pozytywnych rezultatów. Spośród soli do badań wybrano, zgodnie z konkluzjami z rozdziału 2.2, dobrze rozpuszczalne takie jak tiocyjaniany, jodki, bromki, azotany. Poza tym także chlorki, mrówczany i octany. Ponadto, sprawdzono pojedyncze siarczany, węglany i wodorowęglany, aby upewnić się, że słaba rozpuszczalność uniemożliwi generowanie luki mieszalności. Wspomniane sole w większości zawierają jednododatnie kationy, wyjątkami będą azotan (V) baru, azotan (V) strontu i chlorek wapnia. Do badań wykorzystano także cukry i alkohol cukrowy: D-sorbitol, D-fruktozę i sacharozę.

Ostatecznie sprawdzono 2557 układów trójskładnikowych składających się z 117 różnych par rozpuszczalników, 22 soli, 2 cukrów i 1 alkoholu cukrowego (dalej D-sorbitol będzie rozpatrywany razem z węglowodanami).

4.2.2. Wyniki

Wyniki pomiarów jakościowych przedstawione zostały w tabelach 7.4 i 7.5 w dodatku 4. W kolumnie z lewej strony znajdują się bardziej polarne rozpuszczalniki, które mieszane były z jednym z rozpuszczalników z prawej kolumny i wybraną solą/wybrany węglowodanem. Znakiem (+) oznaczone są układy, w których zaobserwowano lukę mieszalności, znakiem (-) układy, w których nie zaobserwowano rozdziału na dwie fazy ciekłe. Pomiarów, których wynik jest niepewny oznaczone są znakiem zapytania. Fakt nie zaobserwowania luki mieszalności nie jest jednoznaczny z jej nie pojawianiem się w układzie – niemożliwym jest sprawdzenie

Tabela 4.5. Stałe dielektryczne oraz współczynniki podziału oktanol/woda dla rozpuszczalników używanych do badań, w temperaturze 298,2 K [274].

Nazwa ^a	Wzór	log <i>P</i>	ϵ	Nazwa	Wzór	log <i>P</i>	ϵ
Formamid	CH ₃ NO	-1,67	109,50	Benzen	C ₆ H ₆	2,13	2,27
Nitrometan	CH ₃ NO ₂	-0,34	35,87	Cykloheksanon	C ₆ H ₁₀ O	0,81	15,50
Metanol	CH ₄ O	-0,74 ^c	32,66	Cykloheksan	C ₆ H ₁₂	3,34	2,02
Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	-0,34	35,94	Octan <i>n</i> -butylu	C ₆ H ₁₂ O ₂	1,82	5,01
NMF	C ₂ H ₅ NO	-0,97	182,40	<i>n</i> -Heksan	C ₆ H ₁₄	3,90	1,88
Etanol	C ₂ H ₆ O	-0,32 ^c	24,55	Heksan-1-ol	C ₆ H ₁₄ O	2,03	13,30
Etano-1,2-diol	C ₂ H ₆ O ₂	-2,27	37,70	Heksano-1,2-diol	C ₆ H ₁₄ O ₂	0,25	-
<i>DMSO</i>	C ₂ H ₆ OS	-1,35	46,45	Toluen	C ₇ H ₈	2,69	2,38
<i>Aceton</i>	C ₃ H ₆ O	-0,24	20,56	Heptan-2-on	C ₇ H ₁₄ O	1,98	11,98
<i>Octan metylu</i> ^b	C ₃ H ₆ O ₂	0,18	6,68	<i>n</i> -Heptan	C ₇ H ₁₆	4,66	1,92
<i>DMF</i>	C ₃ H ₇ NO	-1,01	36,71	Heptan-1-ol	C ₇ H ₁₆ O	2,63 ^d	11,793 ^e
Propan-1-ol	C ₃ H ₈ O	0,25 ^f	20,45	<i>n</i> -Oktan	C ₈ H ₁₈	5,18	1,94
Propan-2-ol ^b	C ₃ H ₈ O	0,13	19,92	Eter <i>n</i> -butylowy	C ₈ H ₁₈ O	3,21	3,08
Butan-2-on	C ₄ H ₈ O ₂	0,29	18,11	Oktan-1-ol	C ₈ H ₁₈ O	3,15	10,34
<i>Octan etylu</i>	C ₄ H ₈ O ₂	0,73	6,02	Propiofenon	C ₉ H ₁₀ O	2,20	15,50
DMA	C ₄ H ₉ NO	-0,77	37,78	Nonan-2-on	C ₉ H ₁₈ O	2,94 ^g	-
<i>Butan-1-ol</i> ^b	C ₄ H ₁₀ O	0,75	17,51	Nonan-1-ol	C ₉ H ₂₀ O	3,77 ^f	9,00 ^h
Pentan-3-on	C ₅ H ₁₀ O	0,82	17,00	(<i>R</i>)-Limonen	C ₁₀ H ₁₆	3,62 ⁱ	-
Octan izopropylu	C ₅ H ₁₀ O ₂	1,22 ^j	-	Dekan-1-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	4,57 ^f	8,10
Pentan-1-ol	C ₅ H ₁₂ O	1,40	13,90	Dodekan-1-ol	C ₁₂ H ₂₆ O	5,13	6,274 ^e

^aDMSO – dimetylosulfotlenek, DMF – *N,N*-dimetyloformamid, NMF – *N*-metyloformamid, DMA – *N,N*-dimetyloacetamid.

^bnie zaobserwowano żadnych luk mieszalności, gdy ten rozpuszczalnik został zastosowany jako bardziej polarny z pary. ^cdla nieokreślonej temperatury [275]. ^ddla 293,2 K [276]. ^edla 298,2 K [277]. ^fdla nieokreślonej temperatury, materiały dodatkowe z pracy Chena i innych [278]. ^gdla nieokreślonej temperatury [279]. ^hdla 298,2 K [280]. ⁱdla nieokreślonej temperatury [281].

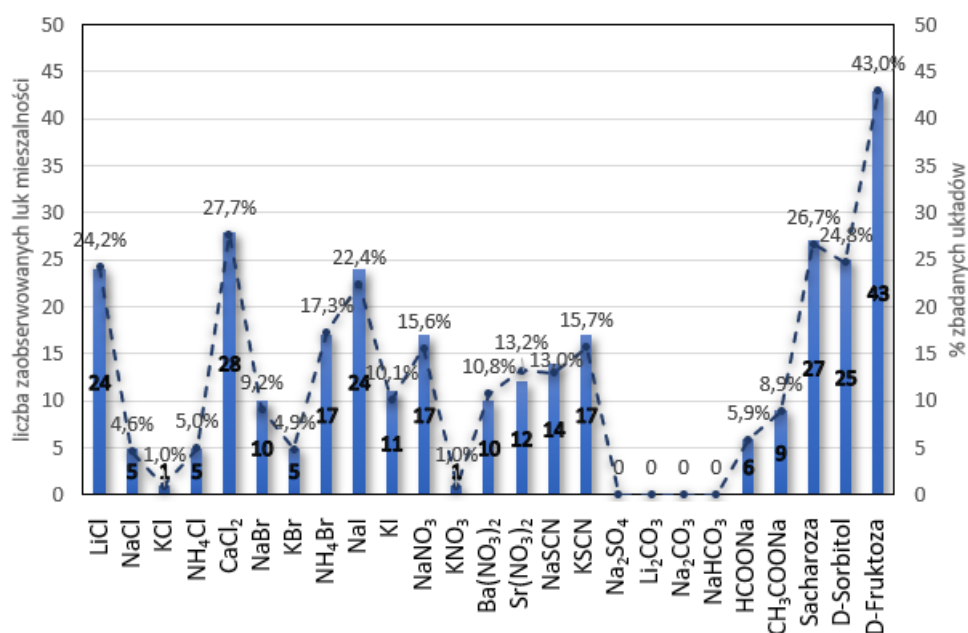
^jdla temperatury pokojowej [282]

Rozpuszczalniki pogrubione były stosowane jako bardziej polarne z pary rozpuszczalników, niepogrubione jako mniej polarny z pary, kursywy – mniej lub bardziej polarny w zależności od konfiguracji.

każdego składu układu trójskładnikowego (całej powierzchni trójkąta Gibbsa) co sprawia, że możliwe jest przeoczenie równowagi ciecz-ciecz. Ponadto mogą pojawić się układy, w których nastąpiłby rozpad na dwie fazy ciekłe przy nieznacznym oziębieniu lub ogrzaniu mieszaniny. Wyniki potwierdzają pojawianie się luki mieszalności w fazie ciekłej, ale nie wykluczają jej istnienia.

Pojawianie się luki mieszalności w zależności od dodawanego stałego składnika przedstawiono na wykresie 4.13. Spośród rozpatrywanych soli najlepszymi czynnikami wytrącającymi drugą fazę ciekłą okazały się chlorek wapnia, chlorek litu oraz jodek sodu, dla których uzyskano lukę mieszalności w kolejno 28, 24 i 24 układach. Stanowi to około 22-28% zbadanych trójskładnikowych mieszanin z daną solą. Jednak związki te różnią się pod względem układów, w których najczęściej powodują powstanie drugiej fazy ciekłej. Spośród nich chlorek litu jest w stanie wytworzyć lukę mieszalności nawet w mieszaninach

dwóch polarnych rozpuszczalników, takich jak formamid + nitrometan, formamid + acetonitryl, formamid + aceton, *N*-metyloformamid + aceton, *N*-metyloformamid + nitrometan, etano-1,2-diol + aceton, etano-1,2-diol + acetonitryl. Dodatek jodku sodu natomiast doprowadziłby do zaistnienia równowagi ciecz-ciecz tylko w układzie formamid + nitrometan, spośród wcześniej wymienionych. W końcu chlorek wapnia byłby w stanie wytworzyć lukę mieszalności w układach NMF + aceton, etano-1,2-diol + aceton I etano-1,2-diol + acetonitryl. Ponadto, w przeciwieństwie do chlorku litu, chlorek wapnia indukuje także lukę mieszalności w mieszaninie NMF + acetonitryl. LiCl, mimo względnie dobrego działania w układach dwóch polarnych rozpuszczalników nie nadaje się do wysalania alkoholi, z ich mieszanin z polarnymi rozpuszczalnikami – coś do czego zdolne są inne sole, nawet te, z małą uzyskaną liczbą luk w ramach pomiarów. Chlorek wapnia do pewnego stopnia powieliła to zachowanie jak i wiele innych. W przypadku mieszanin NMF czy etano-1,2-diolu oba chlorki (LiCl i CaCl₂) nie wysalają alkoholi, jedynie w układzie formamid + pentan-1-ol + CaCl₂ pojawia się luka mieszalności. Obie sole dobrze indukują rozdział faz ciekłych w mieszaninach etanolu z węglowodorami.



Rys. 4.13. Luki mieszalności w układach niewodnych. Kolumny przedstawiają liczbę układów, w których nastąpił rozdział faz po dodaniu konkretnego dodatku (soli/cukru). Punkty połączone przerywaną krzywą przedstawiają procentowy udział układów z lukami spośród sprawdzonych dla danego związku. Dla wymienionych dodatków liczba zbadanych układów trójskładnikowych zawierała się w zakresie od 91 do 109.

Spośród innych soli również dobre właściwości wysalające przejawiają bromek amonu, azotan sodu i tiocyjanian potasu – dla każdej z tych soli otrzymano 17 układów z równowagą ciecz-ciecz. Przy czym KSCN i NH_4Br najefektywniej działają w mieszaninach z DMSO – 10 z układów dla każdego otrzymano w roztworach tego rozpuszczalnika. Azotan sodu podobnie, choć w tym przypadku otrzymano 8 luk mieszalności w układach z DMSO – podobnie dużo co dla układów z formamidem (7).

Nie zaobserwowano tworzenia się luki mieszalności w żadnym z układów, do którego dodawano siarczan (VI) sodu, węglan litu, węglan sodu bądź wodorowęglan sodu. Słaba rozpuszczalność tych związków, potwierdzona danymi literaturowymi: Li_2CO_3 w metanolu, etanolu [140], DMF, DMSO, DMA [137]; Na_2CO_3 w metanolu [140,283], etanolu [140,284], DMF, DMSO, DMA, formamidzie [93], acetonie [283]; NaHCO_3 w metanolu [285], formamidzie [93], acetonie [283]; Na_2SO_4 w metanolu, etanolu, propan-2-olu [143], formamidzie [141], DMSO [144], uniemożliwiła pojawienie się równowagi ciecz-ciecz. Niemniej jednak siarczan sodu i węglan sodu są zdolne do wysalania fazy ciekłej w układach wodnych – tworzenia ATPS [13,211,212,286]. Gdyby znaleźć rozpuszczalnik organiczny, w których sole te dobrze się rozpuszczają to prawdopodobnie możliwe by było także otrzymanie NATPS.

Poza umieszczonymi w tabeli solami zbadano też kilka układów z selenocyjanianem potasu, aby sprawdzić, czy związek ten ma potencjał do wysalania, podobny do KSCN. Zaobserwowano lukę mieszalności w układach KSeCN i: formamid + pentan-1-ol; DMSO + octan *n*-butylu; aceton + *n*-heptan, zaś nie zaobserwowano luk w mieszaninach; formamid + pentan-3-on; formamid + octan metylu; formamid + acetonitryl; NMF + acetonitryl; aceton + octan butylu; etanol + *n*-oktan; octan metylu + (*R*)-limonen. Ta niewielka liczba prób może sugerować podobną lub większą zdolność do wysalania od KSCN, jako że tiocyjanian potasu również rozdziela fazy ciekłe po dodaniu do mieszanin formamid + pentan-1-ol; DMSO + octan *n*-butylu; jednak nie w układzie aceton + *n*-heptan. KSeCN jednak ma słabszy potencjał do rozdzielania faz od chlorku litu bądź wapnia, gdyż nie rozdziela takich mieszanin jak formamid + acetonitryl; NMF + acetonitryl; formamid + octan metylu; etanol + *n*-oktan.

Węglowodany wydają się lepiej wywoływać rozpad na dwie fazy ciekłe od soli, choć ze względu na małą liczbę badanych związków (3) te wnioski nie są definitywne. D-fruktoza indukuje powstanie luki mieszalności w 43 zbadanych układach, sacharoza w 27, a D-sorbitol w 25. Gdy rozpatrzymy układy pod względem rozpuszczalników to zauważymy, że w ponad 60% układów opartych o formamid lub DMSO, po dodaniu cukru uzyskano lukę

mieszalności (rys. 4.14). Ponadto cukry w wielu przypadkach pozwalają na wywołanie rozdziału faz w mieszaninach rozpuszczalników o mniejszych różnicach w polarności – jak w układzie formamid + nitrometan, formamid + acetonitryl; formamid + aceton. D-fruktoza jako jedyna jest w stanie wytworzyć lukę mieszalności po dodaniu do układu formamid + propan-1-ol. Jednakże cukry nie nadają się do wytrącania drugiej fazy ciekłej w układach, w którym polarnym rozpuszczalnikiem jest etanol lub aceton. Na tle cukrów szczególnie odznacza się D-fruktoza, co może być zadziwiające, biorąc pod uwagę, że w układach wodnych zdolność do wycukrzania okazuje się być silniejsza dla węglowodanów z większą liczbą grup hydroksylowych – zwłaszcza gdy są w pozycji ekwatorialnej [14–16,287,288].

Próba wytłumaczenia wpływu soli na rozdział faz przy użyciu szeregu Hofmeistera może okazać się zbyt skomplikowana. Powodem ku temu jest to, że specyficzny efekt jonowy głównie badany był w oparciu o układy wodne z solą. W przypadku tych pomiarów natomiast mamy układy niewodne, z rozpuszczalnikami mniej lub bardziej różniącymi się od wody, a ponadto w każdej opcji rozpatrujemy układy mieszanych rozpuszczalników, a nie zwykły układ dwuskładnikowy rozpuszczalnik + sól. Niemniej jednak warto sprawdzić czy to jest w ogóle możliwe.

Chcąc zaproponować postać szeregu Hofmeistera dla rozpuszczalników niewodnych trzeba porównać zdolność do tworzenia luk mieszalności (rys. 4.13) dla soli o wspólnym kationie bądź wspólnym anionie. Jeśli będziemy rozpatrywać szereg dla kationów to można go sformułować głównie w oparciu o wyniki dla chlorków oraz azotanów. Dla chlorków zdolność kationu do tworzenia luki mieszalności maleje w następującej kolejności: $\text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{NH}_4^+ \cong \text{Na}^+ > \text{K}^+$. Takie ułożenie zgadzałoby się z odwrotnym szeregiem Hofmeistera, poza odstającym kationem amoniowym, który w szeregu Hofmeistera byłby za kationem potasu [218]. Dla azotanów natomiast można dodatkowo znaleźć położenie kationów baru i strontu, jako że dla tych soli zdolność do tworzenia luki mieszalności maleje w kolejności: $\text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{K}^+$. Szereg ten potwierdza położenie kationu sodu przed kationem potasu, tak samo jak porównanie między bromkami potasu i sodu czy jodkami potasu i sodu – jedynie dla tiocyjanianów kation potasu wykazywał porównywalne zdolności wysalające. Dalsze porównanie między bromkami pozwala ustalić pozycję jonu amonowego przed jonem sodu. Ze wszystkich tych wyników można uzyskać ostateczną formę szeregu kationów dla układów niewodnych, w postaci: $\text{Ca}^{2+} > \text{Li}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{Sr}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{K}^+$. Jak wspomniano ułożenie w pewnym stopniu pokrywa się z odwrotnym szeregiem Hofmeistera, poza kationem amonu, a także kationami baru i strontu. Dwa ostatnie, według współczesnej

wersji szeregu Hofmeistera mają zdolności wysalające podobne do kationu wapnia [218]. Jednakże jeśli pominiemy kation amonu to takie ułożenie baru i strontu dobrze koreluje z promieniami jonów, które rosną w kolejności [289,290]: $\text{Li}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{K}^+ < \text{NH}_4^+$. Położenie wapnia jest nieznacznie inne niż zaobserwowane przez nas – może to sugerować konieczność oddzielnego rozpatrywania kationów o różnym ładunku. Wspomniany kation amonu zarówno w przypadku szeregu Hofmeistera jak i dla promieni jonu zajmuje ostatnią pozycję. Ze względu na to, że jest złożony z więcej niż jednego atomu, jak i przez swoje niepasujące ułożenie w uzyskanym w ramach tych pomiarów i szeregu Hofmeistera, można sugerować, że w tym przypadku znaczącą rolę odgrywają pewne dodatkowe efekty.

Dla kationów można zaproponować podobne szeregi, w tym wypadku jednak rozważania będą się opierać głównie o sole z kationem sodu lub potasu. W przypadku soli sodowych zdolność do wysalania drugiej fazy ciekłej maleją w szeregu: $\text{I}^- > \text{NO}_3^- \cong \text{SCN}^- > \text{Br}^- \cong \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^- > \text{Cl}^-$. Jeśli jednak rozpatrzmy sole potasowe to szereg wyglądałby następująco: $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- \cong \text{Cl}^-$. W obu przypadkach występuje zmniejszenie zdolności wraz ze zmniejszeniem promienia jonu dla halogenków, jednak różni się położenie jonu azotanowego i tiocyjanianowego. Dla anionów również ułożenie bliższe jest odwróconemu szeregowi Hofmeistera [218]: $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{NO}_3^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{HCOO}^-$. W tym przypadku promienie jonów częściowo korelują z wynikiem eksperymentu [291]: $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{CH}_3\text{COO}^-$.

Do pewnego stopnia udało się określić wpływ jonów na pojawianie się równowagi ciecz-ciecz w układach niewodnych. Wpływ rozpuszczalnika rozpatrzeć można w oparciu o polarność i hydrofobowość związków. Tabela 4.6 oraz rysunek 4.14 przedstawiają sumaryczne wyniki pomiarów jakościowych, z podziałem na rozpuszczalniki. Jest wśród nich kilka, dla których zaobserwowano nadzwyczaj dużo luk mieszalności. Należą do nich: formamid (68 układów dwufazowych dla soli i 27 dla cukrów co stanowi 23% i 64% zbadanych w tych grupach), DMSO (49 dla soli i 40 dla cukrów, odpowiednio 13% i 68%), NMF (31 dla soli i 20 dla cukrów, odpowiednio 9% i 43%) oraz etano-1,2-diol (33 dla soli i 6 dla cukrów, odpowiednio 19% i 25%). Stanowią one te o najwyższej stałej dielektrycznej spośród badanych rozpuszczalników, choć nie układają się one tak samo jak zdolność do tworzenia układów dwufazowych. Stała dielektryczna maleje w kolejności $\text{NMF} > \text{formamid} > \text{DMSO} > \text{etano-1,2-diol}$ (tabela 4.5), zaś najwięcej układów dwufazowych zaobserwowano dla formamidu i DMSO. W szczególności niepokrywanie się nadzwyczaj wysokiej stałej

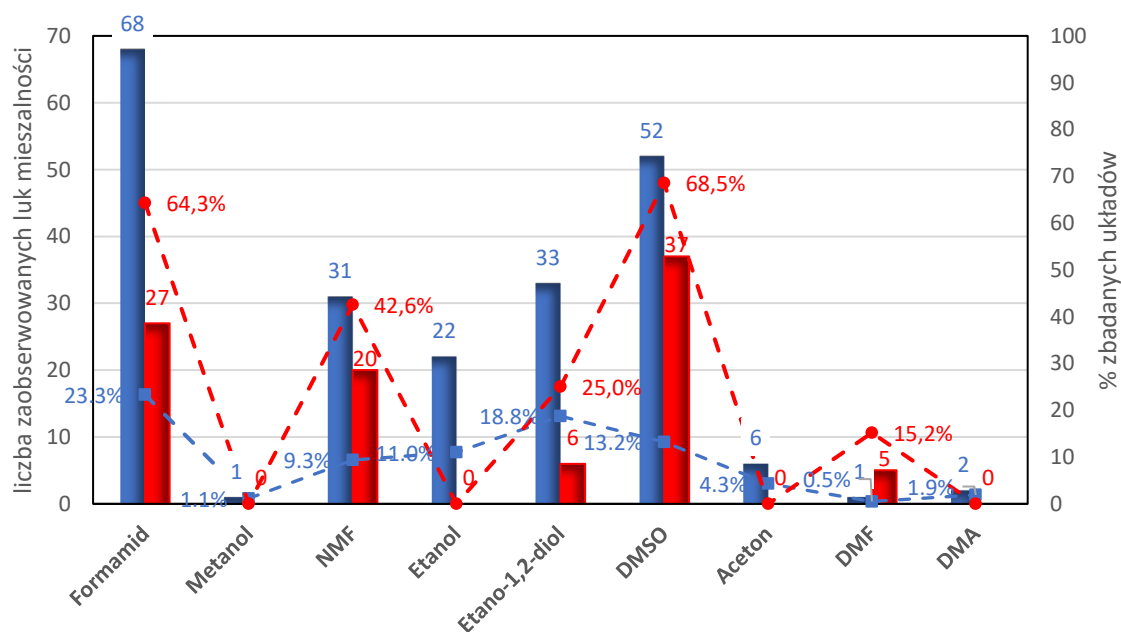
Tabela 4.6. Luki mieszalności w układach trójskładnikowych dla poszczególnych rozpuszczalników. N – liczba układów, w których nastąpił rozdział faz (w nawiasach podana dodatkowa liczba niepewnych pomiarów), N_i – liczba zbadanych układów, dla danego rozpuszczalnika jako bardziej polarnego.

Bardziej polarny rozpuszczalnik ^a	Sole		Cukry		Mniej polarny rozpuszczalnik ^b
	N	N_i	N	N_i	
Formamid	68(2)	292	27	42	Ketony, alkanole ($n_C > 3$), estry, nitrometan, acetonitryl
Metanol	1(1)	88	0	6	(Dodekanol)
NMF	31(2)	332	20(1)	47	Ketony, wyższe alkohole, estry, nitrometan, [acetonitryl]
Etanol	22	200	0	21	(Alkany, benzen)
Etano-1,2-diol	33(1)	176	6	24	Ketony, wyższe alkohole, estry, acetonitryl
DMSO	52(4)	394	37(5)	54	Ketony, wyższe alkohole, estry
Aceton	6(1)	139	0	15	(Alkany, eter <i>n</i> -butylowy)
DMF	1(1)	199	5(3)	33	Wyższe ketony, wyższe estry, [eter <i>n</i> -butylowy]
DMA	2(1)	105	0	15	((<i>R</i>)-Limonen)

^a DMSO – dimetylosulfotlenek; DMF – *N,N*-dimetyloformamid; NMF – *N*-metyloformamid; DMA – *N,N*-dimetyloacetamid.

^b n_C – liczba atomów węgla w cząsteczce

Nazwy w okrągłych nawiasach odnoszą się do układów, w których rozdział faz zachodzi tylko po dodaniu soli; nazwy w kwadratowych nawiasach odnoszą się do układów, w których rozdział faz zachodzi tylko po podaniu cukru



Rys. 4.14. Luki mieszalności w układach niewodnych. Kolumny przedstawiają liczbę układów, w których nastąpił rozdział faz po dodaniu soli (niebieskie) lub cukru (czerwone), gdy bardziej polarnym z pary rozpuszczalników był jeden z wymienionych na osi. Punkty połączone przerywaną krzywą przedstawiają procentowy udział układów z lukami mieszalności wśród wszystkich zbadanych dla danego rozpuszczalnika (w obrębie grup sole/węglowodany). Całkowita liczba zbadanych układów znacząco różni się między rozpuszczalnikami.

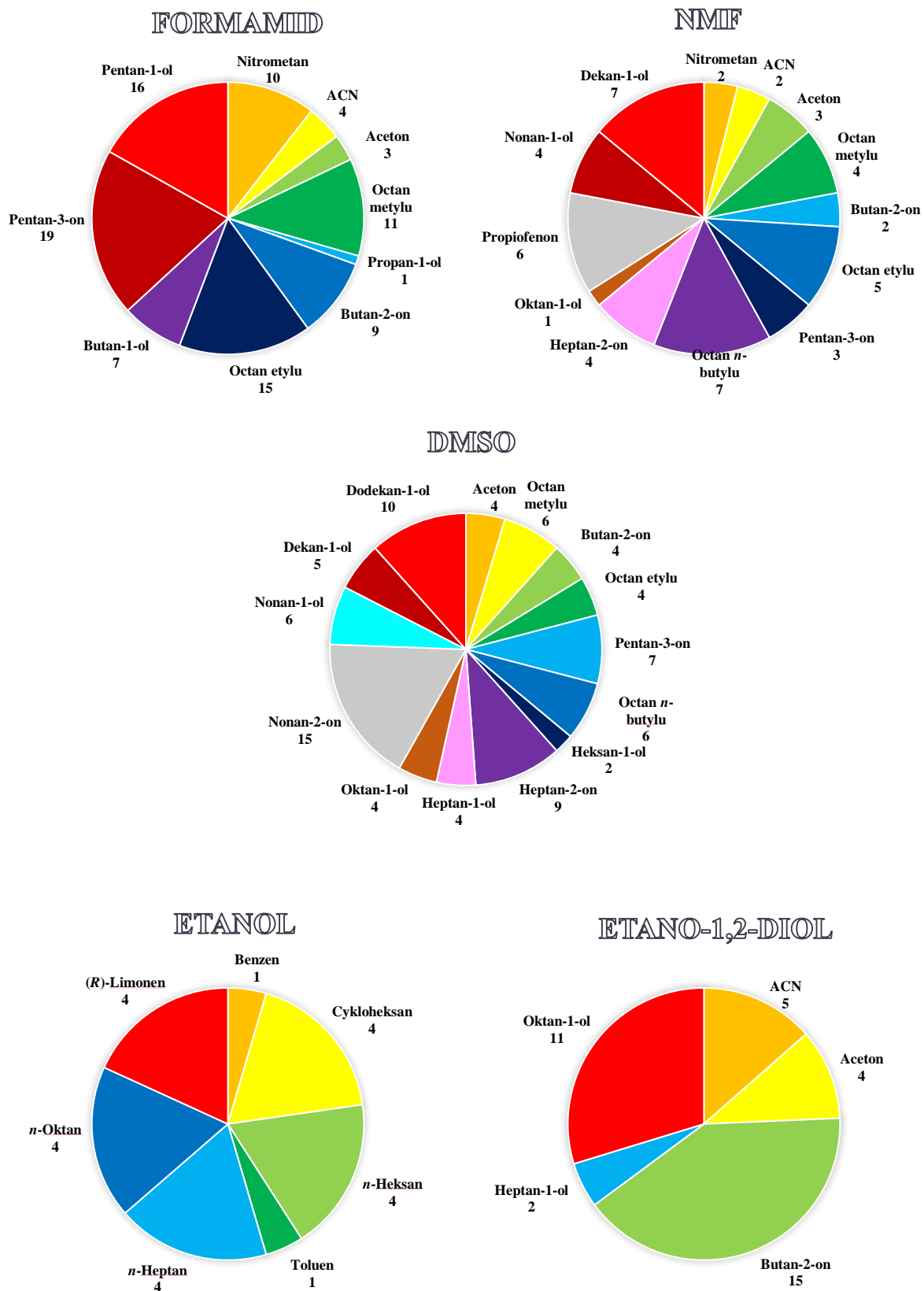
DMSO – dimetylosulfotlenek; DMF – *N,N*-dimetyloformamid; NMF – *N*-metyloformamid; DMA – *N,N*-dimetyloacetamid.

dielektrycznej ze zdolnościami do tworzenia luk mieszalności, dowodzi, że polarność związku nie jest jedynym czynnikiem, który należy brać pod uwagę analizując to zjawisko. Dla tych rozpuszczalników pojawiają się też różnice we wpływie soli i węglowodanu. Przykładowo etano-1,2-diol w układach z solami wykazuje właściwości podobne do formamidu lub DMSO, lecz w układach z węglowodanami ustępuje im znacznie, tak jak NMF. Podobnie sytuacja wygląda dla etanolu. Dla tego rozpuszczalnika nie zaobserwowano żadnej luki w układach z cukrami, mimo większej liczby (procentowo) układów dwufazowych z solami niż dla NMF. Rozpuszczalniki można dodatkowo rozróżnić patrząc na zdolność do tworzenia układów dwufazowych z coraz to bardziej polarnymi związkami – rys. 4.15. Dla formamidu uzyskano lukę mieszalności w 10 układach z nitrometanem jako drugim rozpuszczalnikiem – w przypadku NMF tylko dwa takie znaleziono, a dla DMSO żadnego. Podobnie w przypadku acetonitrylu – uzyskano rozdział faz w mieszaninach soli/węglowodanu w 4 układach z formamidem, 1 z NMF, 5 z etano-1,2-diolem i ponownie żadnym z DMSO. Kolejny, poza acetonitrylem i nitrometanem, rozpuszczalnik – aceton, nie jest już tak różnicujący. Niemniej jednak spośród omawianych związków formamid prezentuje się jako najlepszy.

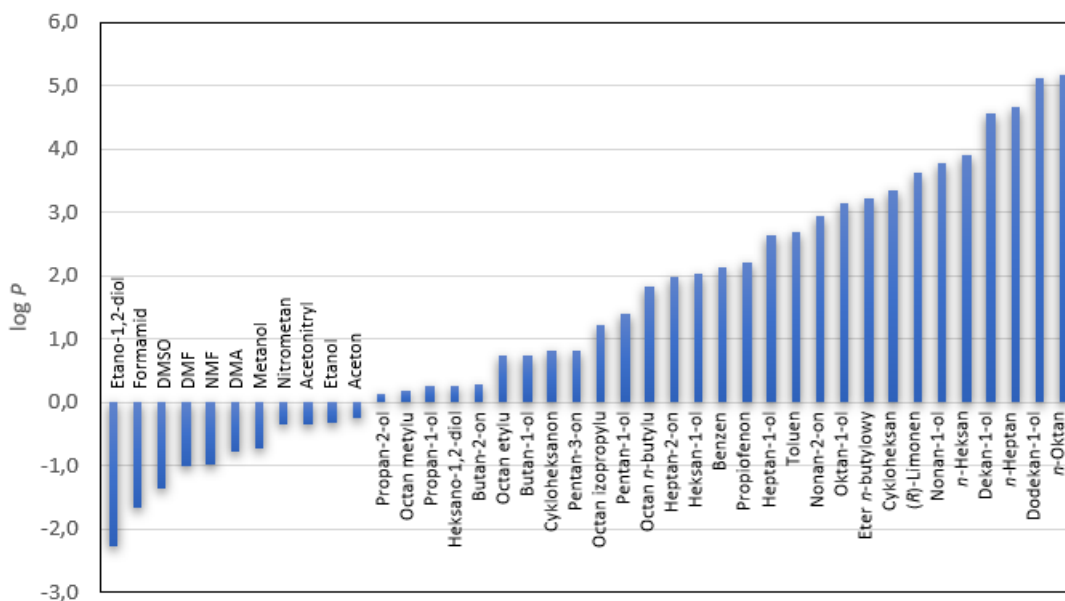
Dla każdego z omawianych polarnych rozpuszczalników, starano się dobrać drugie rozpuszczalniki, aby można było przeanalizować różnice w szeregu związków tego samego typu. Można zauważyć, że w mieszaninie formamidu z pentan-1-olem względnie łatwo uzyskać lukę mieszalności przez dodatek polarnej substancji (jako że wykazuje ten układ duże, dodatnie odchylenia od doskonałości), trochę trudniej z butan-1-olem, a dla mieszaniny z propan-1-olem można to zrobić tylko przez dodatek D-fruktozy (rys. 4.15). W przypadku pozostałych rozpuszczalników, mają one tendencję do lepszego mieszania się z dłuższymi alkoholami, a wywołanie rozdziału faz jest tam trudniejsze. Wciąż można wywołać rozpad na dwie fazy ciekłej w mieszaninie NMF z dekan-1-olem bądź nonan-1-olem przez dodanie soli lub węglowodanu, ale nie udało uzyskać się luki mieszalności w mieszaninie z oktan-1-olem. Można założyć, że dla krótszych alkoholi też się to nie uda. W przypadku DMSO rozdział na dwie fazy uzyskano z dodatkiem soli/węglowodanu do mieszanin z alkoholami od dodekan-1-olu do heksan-1-olu. Dla etano-1,2-diolu można uzyskać układy dwufazowe w mieszaninach z oktan-1-olem bądź heptan-1-olem, ale już nie z heksan-1-olem. Dla DMF uzyskano tylko jedną lukę mieszalności z dekan-1-olem, dla DMA żadnej. Analizując te przypadki można zauważyć, że ze skracaniem się długości łańcucha coraz mniej czynników jest w stanie doprowadzić do rozdziału faz, aż w końcu żaden nie jest do tego zdolny. Jest to

tak samo widoczne w układach z ketonami. Najbardziej jaskrawym przykładem są układy z DMSO, gdzie 12 różnych soli może zainicjować rozdział faz w mieszaninie z nonan-2-onem; 6 z heptan-2-onem, 4 z pentan-3-onem i tylko jedna z butan-2-onem lub acetonem. Jak widać są takie sole, które działają w całym szeregu ketonów – jak NH_4Br z DMSO czy LiCl lub CaCl_2 z NMF. Podobne rozróżnienie jak dla ketonów można zaobserwować w estrach – dla układów z octanem butylu i DMSO/NMF pojawia się więcej luk niż dla octanu etylu lub metylu.

Pozostałe rozpuszczalniki – metanol, aceton, etanol, DMF, DMA są znacznie mniej polarne od poprzednich (formamidu, NMF, DMSO, etano-1,2-diolu) dlatego trzeba do nich dopasować jeszcze mniej polarne rozpuszczalniki. Dla DMF można zainicjować rozdział faz w układach z wyższymi ketonami, eterem *n*-butylowym, octanem *n*-butylu czy dekan-1-olem, choć większość luk mieszalności powstała po dodaniu D-fruktozy. W przypadku DMA nie jest już możliwe rozdzielenie go od dekan-1-olu, ale można jeszcze wywołać lukę w układzie z (*R*)-limonenem. Metanol można oddzielić od dodekan-1-olu, ale tylko po dodaniu jodku sodu. Aceton i etanol wyróżniają się na tle tych związków, gdyż mieszają się one z węglowodorami. Ze względu na to, że różnice w polarnościach między węglowodorami a acetonem/etanolem są bardzo duże, a odchylenia od doskonałości w takiej mieszaninie uzyskują duże dodatnie wartości, to można tam stosunkowo łatwo uzyskać rozpad na dwie fazy ciekłe. Układy dwufazowe otrzymano dla mieszanin soli z acetonem i *n*-heptanem lub *n*-heksanem, lub eterem *n*-butylowym, a w przypadku etanolu w jego mieszaninach z solą i *n*-oktanem, *n*-heptanem, *n*-heksanem, cykloheksanem, benzenem, toluenem lub też (*R*)-limonenem.



Rys. 4.15. Liczba zaobserwowanych luk mieszalności w podanych układach – bazyowy rozpuszczalnik podany nad diagramem. DMSO – dimetylosulfotlenek, NMF – *N*-metyloformamid, ACN – acetonitryl.



Rys. 4.16. Logarytmy współczynnika podziału oktanol/woda dla rozpuszczalników używanych w jakościowych badaniach równowagi ciecz-ciecz w układach niewodnych. Wartości uszeregowane są względem rosnącej wartości – dokładne wartości umieszczone są w tabeli 4.5.

DMSO – dimetylosulfotlenek; DMF – *N,N*-dimetyloformamid; NMF – *N*-metyloformamid; DMA – *N,N*-dimetyloacetamid.

Nie można określić prostej zależności między zdolnością do indukowania rozdziału faz a różnicami w stałych dielektrycznych lub hydrofobowościach (rys. 4.16) pomiędzy rozpuszczalnikami. Zauważono więcej układów dwufazowych dla mieszanin formamidu i nitrometanu z solą/węglowodanem niż dla mieszanin z acetonitrylem, mimo że te dwa związki mają taki sam współczynnik podziału oktanol/woda. Podobnie można zauważyć więcej luk mieszalności dla układów formamidu z nitrometanem niż z mniej od niego hydrofobowymi alkoholem jak butan-1-ol. Taka zależność pojawia się również dla innych rozpuszczalników – NMF i etano-1,2-diolu. W ich przypadku łatwiej jest uzyskać lukę mieszalności przez dodatek soli/węglowodanu do ich mieszanin z hydrofilowymi związkami jak aceton, acetonitryl, bądź trochę mniej jak octan metylu lub butan-2-on niż ze znacząco bardziej hydrofobowymi jak długołańcuchowe alkohole. Z drugiej strony NMF i DMF, które mają podobną wartość współczynnika podziału oktanol/woda różnią się drastycznie pod kątem zdolności do tworzenia niewodnych układów dwufazowych. W tym przypadku jednak ta różnica uwypuklona jest w stałej dielektrycznej. Z drugiej strony stała dielektryczna zawodzi przy analizie różnic między formamidem a NMF, a pomaga tutaj hydrofobowość. Przy analizie zachodzących zjawisk nie można opierać się tylko na jednym parametrze, bądź wielkości fizycznej. Koniecznym jest uwzględnienie wielu czynników.

Przy omawianiu zdolności soli do tworzenia niewodnych układów dwufazowych nie rozpatrywano jakich ilości związku trzeba użyć, aby luka mieszalności powstała. Jak

omówiono w rozdziale 3.2 można wyobrazić sobie sytuację, w której hipotetyczny zakres istnienia dwóch faz ciekłych jest „przesłonięty” przez obszar równowagi ciecz-ciało stałe (rys. 3.7) i dopiero dla związków o odpowiednio dużej rozpuszczalności powstanie niewodnego układu dwufazowego jest możliwe. Zaproponowane wcześniej szeregi wynikają z kompromisu między rozpuszczalnością soli, a jej zdolnością do wysalania drugiej fazy ciekłej. Efekt ten może odpowiadać za brak luk mieszalności w układach z siarczanami, mimo potwierdzonej zdolności do tworzenia przez nie wodnych układów dwufazowych.

4.3. Badania równowag ciecz-ciecz

Układy trójskładnikowe wybrane do zbadania równowag ciecz-ciecz, a także informacje odnośnie użytych odczynników przedstawione zostały w tabeli 4.7.

Tabela 4.7. Badane układy i odczynniki użyte w badaniach równowagi ciecz-ciecz.

Związek	CAS	Czystość (masowa) ^a	Zawartość wody ^b /ppm
Pomiary izotermiczne – badane układy			
NaBr + formamid + octan etylu			
NaSCN + etanol + (<i>R</i>)-limonen			
NaSCN + metanol + eter <i>n</i> -butylowy			
Aceton	67-64-1	0,995	
Azotan (V) srebra (I)	7761-88-8	0,995	
Bromek potasu	7758-02-3	0,990	
Bromek sodu	7647-15-6	0,990	
Butan-1-ol	71-36-3	0,995	
Chromian (VI) potasu	7789-00-6	0,995	
Etanol	64-17-5	0,998	<45
Eter <i>n</i> -butylowy	142-96-1	0,990	<15
Formamid	75-12-7	0,995	<170
Metanol	67-56-1	0,995	<500
Octan etylu	141-78-6	0,990	<12
Pentan-3-on	96-22-0	0,990	
Propan-1-ol	71-23-8	0,995	
(<i>R</i>)-Limonen	5989-27-5	0,970	~0
Tiocyanian sodu	540-72-7	0,990	
Pomiary temperaturowe – badane układy			
D-Sorbitol + formamid + butan-1-ol			
NaNO ₃ + formamid + butan-1-ol			
NaNO ₃ + formamid + pentan-1-ol			
NaBr + formamid + pentan-1-ol			
D-Fruktoza + formamid + acetonitryl			
D-Fruktoza + woda + acetonitryl			
Woda	7732-18-5	<0,1 μS·cm ⁻¹	
Formamid	75-12-7	0,995	<230
Butan-1-ol	71-36-3	0,995	<105
Pentan-1-ol	71-41-0	0,990	<90
Acetonitryl	75-05-8	0,999	<80
Azotan (V) sodu	7631-99-4	0,990	
Bromek sodu	7547-15-6	0,990	
D-Sorbitol	50-70-4	0,990	
D-Fruktoza	57-48-7	0,990	

^a Deklarowana przez producenta, dla wody podana przewodność. ^b wyznaczona miareczkowaniem Karla Fischera.

4.3.1. Pomiary izotermiczne – opis eksperymentu

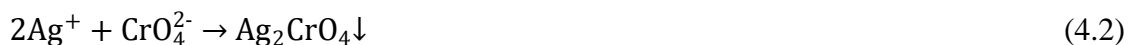
Pomiar równowagi ciecz-ciecz w stałej temperaturze odbywał się poprzez przygotowanie próbki o ustalonym składzie, w zakresie stężeń w których pojawia się luka mieszalności, a po doprowadzeniu do stanu równowagi w roztworze, oznaczeniu zawartości składników poszczególnych faz. W tym celu w szklanych naczynkach o objętości 20 cm³ przygotowano próbki do badań, korzystając z wagi analitycznej RADWAG XA 160.3Y o dokładności pomiaru masy równej 0,0001 g. Dodawanie składników do naczynka odbywało się w dryboxie, w warunkach przepływu azotu. Przygotowane naczynka z próbkami umieszczane były w termostatowanej łaźni, zawierającej glikol etylenowy. Łaźnia usytuowana była na mieszkadle magnetycznym i połączona z termostatem LAUDA Alpha A12, który zapewniał ustaloną temperaturę pomiarów z dokładnością do 0,5 K. Pomiary były prowadzone w dwóch temperaturach: 298,2 K oraz 313,2 K. Przez pierwsze 24 godziny próbki były mieszane w celu osiągnięcia stanu równowagi. Następnie wyłączono mieszanie i kolejną dobę czekano, aż nastąpi rozdział faz. Po tym czasie pobrano strzykawkami próbki jednej i drugiej fazy, i poddano je analizie składu.

Dla badanych układów trójskładnikowych, zawartość poszczególnych związków w próbce była wyznaczana dwiema metodami: chromatograficzną – w celu oznaczenia ilości etanolu, octanu etylu, (*R*)-limonenu, metanolu i eteru *n*-butylowego oraz przez miareczkowanie argentometryczne w celu oznaczenia bromku sodu. Stężenie trzeciego ze składników (tiocyanian sodu albo formamid) wyznaczane było z różnicy mas.

Analiza chromatograficzna wykonywana była metodą dodatku wzorca. Pobraną próbkę fazy górnej lub dolnej (około 10 kropeł) umieszczono w fiołce z 1 cm³ rozpuszczalnika zawierającego znane stężenie wzorca wewnętrznego, ważąc masę zarówno próbki, jak i dodanego rozpuszczalnika. Następnie przez układ nastrzykowy, zawierający wkładkę szklaną, wypełnioną watą, mającą na celu gromadzenie wytrąconej soli, wprowadzono próbkę do chromatografu gazowego. Używanym modelem był PerkinElmer Clarus 580 GC z detektorem płomieniowo-jonizacyjnym (FID), a do efektywnego rozdzielania została zastosowana kolumna kapilarna BP20 WAX z polarnym wypełnieniem (glikol etylenowy). Do detektora dostarczane było syntetyczne powietrze oraz wodór z elektrolitycznego generatora wodoru, a jako gaz nośny stosowany był hel. Dla jednej próbki pomiar wykonywany był trzykrotnie. Masy składników w próbce były wyznaczane w oparciu o krzywą kalibracji. Dla układu formamid + octan etylu + bromek sodu użyto etanolu jako rozpuszczalnika i butan-1-olu jako wzorca wewnętrznego. Dla układu etanol + (*R*)-limonen +

tiocyjanian sodu wykorzystano propan-1-ol jako rozpuszczalnik i pentan-3-on jako wzorzec. W końcu, w układzie metanol + eter *n*-butylowy + tiocyjanian sodu też zastosowano propan-1-ol jako rozpuszczalnik, a jako wzorzec – aceton.

Zastosowanie miareczkowania argentometrycznego wynikało z niemożności oznaczenia formamidu metodą chromatograficzną, generującą w tym przypadku bardzo duży błąd. W tej analizie pobrano przygotowane dwie próbki fazy górnej (około 30 kropeł) i dolnej (około 15 kropeł), zważono je i dodano do nich 0,1 cm³ roztworu chromianu (VI) potasu jako wskaźnika punktu końcowego miareczkowania. Przygotowane próbki miareczkowano roztworem azotanu (V) srebra (I). Równania reakcji, będące podstawą oznaczania wyglądają następująco:



Dla fazy górnej wykorzystano zmianowany roztwór azotanu (V) srebra (I) o stężeniu 0,0038 mol·dm⁻³, zaś dla fazy dolnej, bogatszej w formamid, użyto wyższego stężenia titranta – 0,0964 mol·dm⁻³. Miana były wyznaczane w oparciu o wzorcowy roztwór bromku potasu. W oparciu o objętość titranta zużytą do miareczkowania wyznaczono ilość bromku sodu w próbkach.

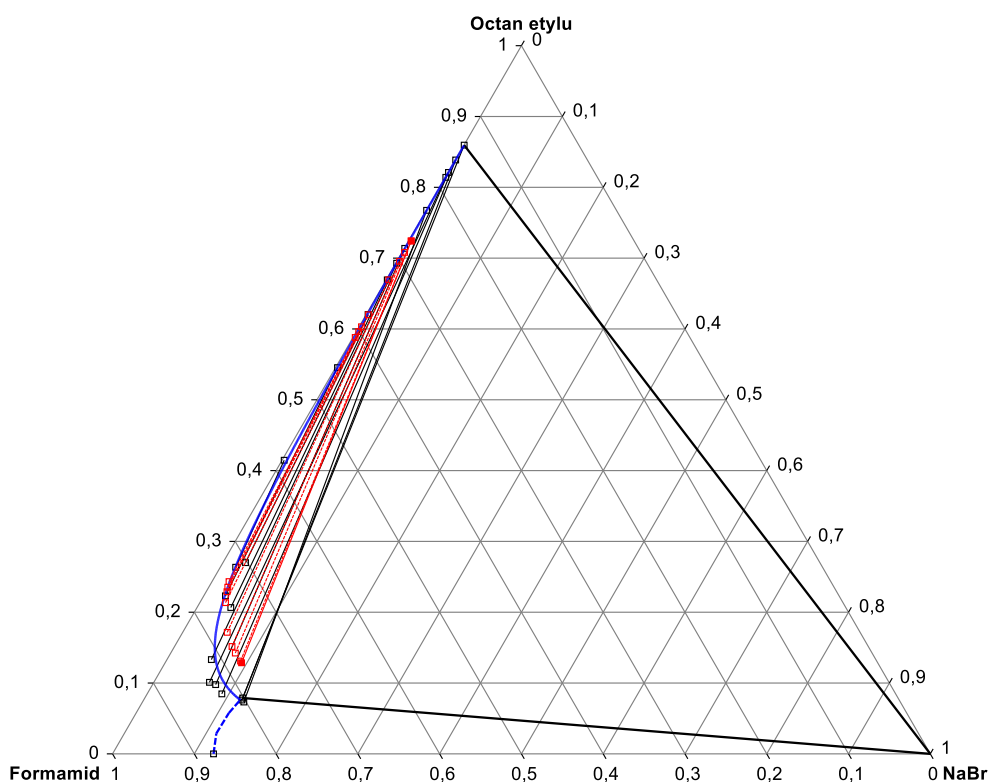
4.3.2. Pomiary izotermiczne – wyniki

Wyniki pomiarów izotermicznych, przedstawiające składy faz w równowadze umieszczone są w tabeli 7.6 (dodatek 5), a ich graficzną prezentację widać na wykresach 4.17-4.19.

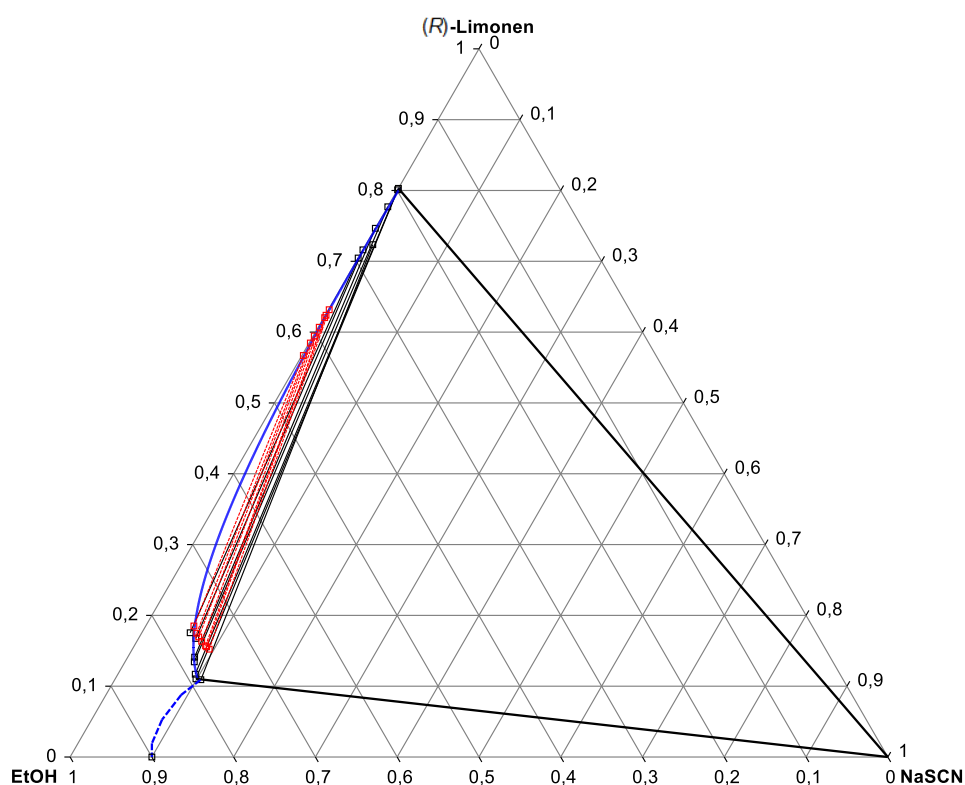
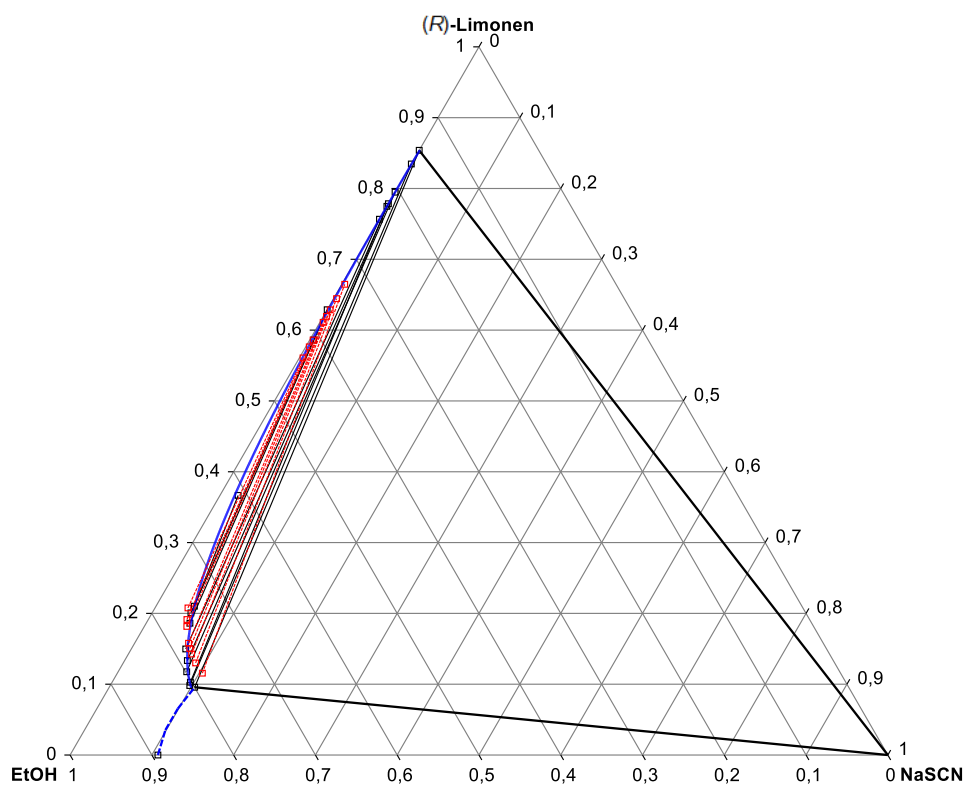
Dla układu bromek sodu + formamid + octan etylu wykonano pomiary w temperaturze 298,2 K. Jak widać na wykresie w fazie zawierającej więcej formamidu rozpuszczona jest też większa ilość bromku sodu niż w fazie estrowej – potwierdza to lepsze powinowactwo do amidu jako bardziej polarnego związku. Dla drugiej fazy stężenia soli są bardzo małe i zawierają się w zakresie od 0,0002 do 0,0026 ułamka molowego, gdzie w fazie formamidowej ułamek molowy soli ma wartości od 0,0265 do 0,1239. Widać, że już znikome ilości bromku sodu są w stanie wygenerować w układzie lukę mieszalności. Zarówno faza estrowa jak i amidowa zawiera pewne stężenie drugiego rozpuszczalnika – minimalny ułamek molowy formamidu potrzebny do powstania równowagi ciec-ciecz równy jest około 0,14. Ze względu na gęstość formamidu jak i większą zawartość soli, faza amidowa opadała na dno przy rozdzielaniu. Sprawdzone także czy w układzie tworzą się stałe solwaty, poprzez chromatograficzne sprawdzenie zawartości rozpuszczalnika w fazie stałej, będącej

w równowadze z nasyconym roztworem. W tym przypadku nie zaobserwowano takowych indywiduów, dlatego na wykresie, w obszarze trójfazowym jako faza stała zaznaczony został czysty bromek sodu.

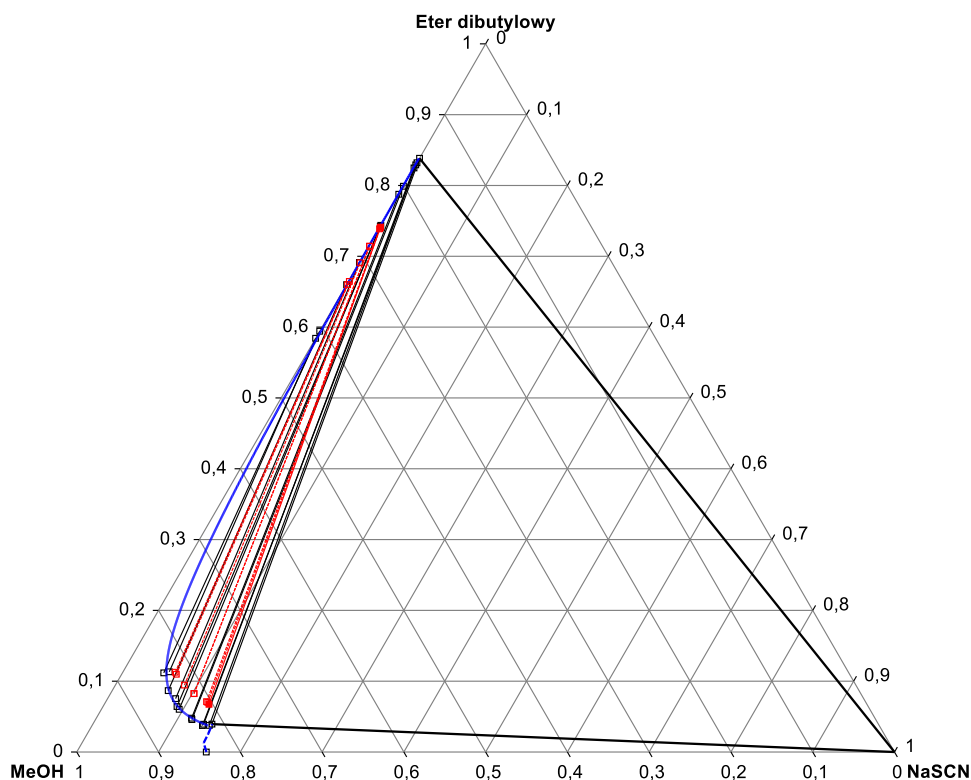
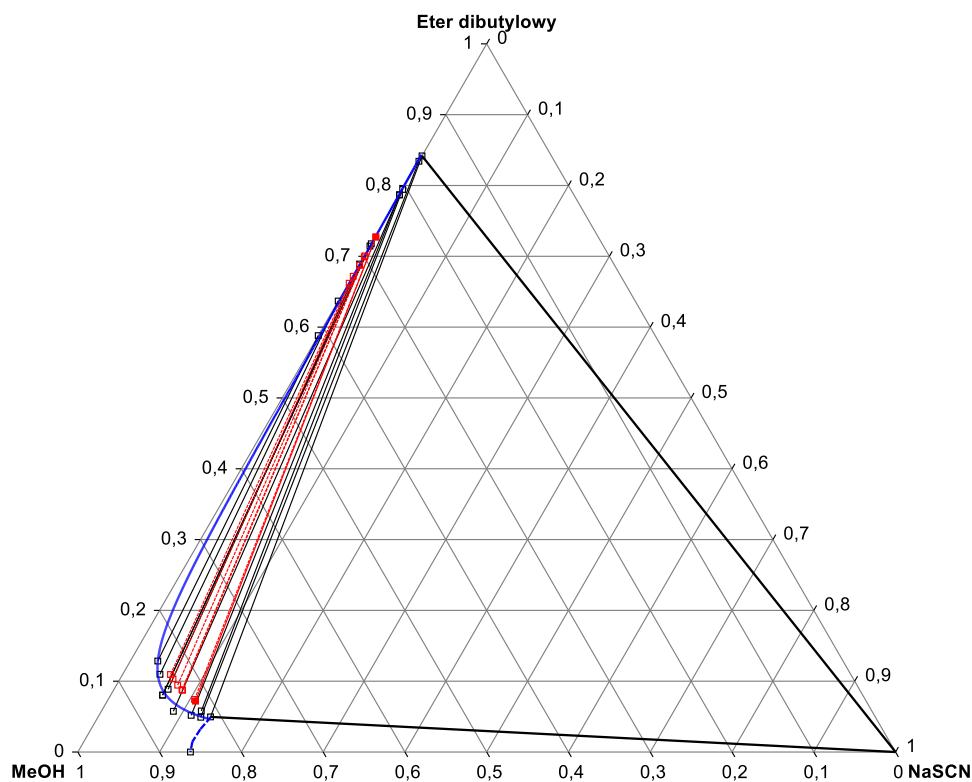
Dla układu tiocyjanian sodu + etanol + (*R*)-limonen wykonano pomiary w dwóch temperaturach – 298,2 K oraz 313,2 K. Podobnie jak w poprzednim przypadku jedna faza – tutaj limonenowa – zawiera znikomą zawartość soli, niemożliwą do wykrycia za pomocą stosowanej metody analitycznej. Niemniej jednak można stwierdzić, że niewielkich ilości soli potrzeba by uzyskać lukę mieszalności. Ze wzrostem temperatury zakres równowagi ciecz-ciecz jedynie nieznacznie się zmniejszył. Badania chromatograficzne fazy stałej nie przewidują tworzenia się solwatów etanolu i tiocyjanianu sodu – w obszarze trójfazowym, w równowadze znajduje się czysta, stała sól.



Rys. 4.17. Diagram fazowy w układzie formamid + octan etylu + NaBr dla temperatury 298,2 K przy ciśnieniu atmosferycznym – stężenia wyrażone w ułamkach molowych. Punkty połączone cięciwami równowagi odpowiadają składom faz w równowadze (czerwone odcinki – obliczone równaniem NRTL o parametrach z tabeli 4.9). Niebieska krzywa uzyskana została poprzez korelację zamieszczoną w tabeli 4.8. Przerywana krzywa – hipotetyczny przebieg krzywej rozpuszczalności NaBr (równowaga ciecz-ciało stałe), rozpuszczalność w formamidzie w oparciu o pracę Berardelli i innych [102].



Rys. 4.18. Diagram fazowy w układzie etanol + (*R*)-limonen + NaSCN dla temperatury 298,2 K (u góry) i 313,2 K (u dołu) przy ciśnieniu atmosferycznym – stężenia wyrażone w ułamkach molowych. Punkty połączone cięciwami równowagi odpowiadają składom faz w równowadze (czerwone odcinki – obliczone równaniem NRTL o parametrach z tabeli 4.9). Niebieska krzywa uzyskana została poprzez korelację zamieszczoną w tabeli 4.8. Przerwana krzywa – hipotetyczny przebieg krzywej rozpuszczalności NaSCN, rozpuszczalność w etanolu na podstawie pracy Hughesa i Meada [292].



Rys. 4.19. Diagram fazowy w układzie metanol + eter *n*-butylowy + NaSCN dla temperatury 298,2 K (u góry) i 313,2 K (u dołu) przy ciśnieniu atmosferycznym – stężenia wyrażone w ułamkach molowych. Punkty połączone cięciwami równowagi odpowiadają składom faz w równowadze (czerwone odcinki – obliczone równaniem NRTL o parametrach z tabeli 4.9). Niebieska krzywa uzyskana została poprzez korelację zamieszczoną w tabeli 4.8. Przerywana krzywa – hipotetyczny przebieg krzywej rozpuszczalności NaSCN, rozpuszczalność w metanolu na podstawie pracy Hughesa i Meada [292].

Ostatni zbadany układ, tiocyjanian sodu + metanol + eter *n*-butylowy charakterem przypomina pozostałe. Potrzebne są nieznaczne ilości soli do zainicjowania rozpadu faz. NaSCN znajduje się głównie w fazie alkoholowej, będącej fazą dolną, a jego stężenie w fazie eterowej nie przekracza błędu pomiaru. Wpływ temperatury na pomiary nie jest tutaj zauważalny. Podobnie jak dla etanolu, tak i w układzie metanolowym nie tworzą się solwaty z tiocyjanianem sodu. Jediną fazą stałą w układzie, w danych temperaturach, jest czysty NaSCN.

Dane dla punktów na krzywych binodalnych korelowano równaniami (3.22a)-(3.22f), korzystając z regresji liniowej (równania (3.22c) i (3.22d) zlogarytmowano). Przy doborze optymalnego równania zwracano uwagę na wartość odchylenia obliczonych wartości ułamka molowego od wartości eksperymentalnej. Drugim czynnikiem było sprawdzenie przebiegu generowanej krzywej. W niektórych przypadkach, ze względu na niskie stężenia soli w układzie, uzyskiwane krzywe przechodziły przez oś układu i generowały ujemne wartości ułamków molowych – takie korelacje, mimo często lepszych dokładności, były odrzucane. Ponieważ dla niektórych układów uzyskiwano stężenia soli równe 0, to w takich przypadkach ułamek molowy soli nie mógł pojawiać się w równaniach zawierających zależności logarytmiczne – rozpatrywano zatem różne pary ułamków molowych w ramach korelacji – zależności $x_1(x_2)$, $x_1(x_3)$, $x_2(x_3)$ etc. W tabeli 4.8. zestawione zostały optymalne równania, wraz z wartościami parametrów i odchylenia. Uzyskane krzywe zobrazowane zostały na wykresach (4.17)-(4.19).

Dla układu NaBr + formamid + octan etylu optymalny model uzyskano korzystając z równania (3.22d). To jedyny układ, w którym to równanie daje najlepszy opis – w reszcie przypadków generuje znacząco większe odchylenia ułamka molowego (o 0,002-0,01). Spośród pozostałych równań to równanie zawierające logarytmiczną zależność okazuje się najbardziej adekwatne do opisu danych dla zbadanych układów – w każdym przypadku równanie (3.22e) generuje mniejsze odchylenia niż podobne równanie (3.22a) z czynnikiem \sqrt{x} . Dopiero przy rozwijaniu zależności o czynniki kwadratowe – opis równaniem (3.22b) jest w stanie dorównać dokładnością opisowi w oparciu o równanie (3.22f).

Dla układu NaSCN + etanol + (*R*)-limonen uzyskano najmniejsze odchylenia obliczonych ułamków molowych od eksperymentalnych spośród wszystkich układów. Wykorzystanie 3 parametrów pozwoliło na uzyskanie odchylenia rzędu 0,0019 (dla pomiarów w temperaturze 298,2 K) lub 0,0029 (dla pomiarów w temperaturze 313,2 K). Dodatkowy parametr zmniejszyłby te odchylenia o jedyne 0,0002; zatem nie jest on wymagany.

W końcu dla układu NaSCN + metanol + eter *n*-butylowy zdecydowano skorzystać z zależności między uławkami wagowymi, nie molowymi. Wynikało to z uzyskiwanych dużych odchyień, rzędu 0,05 ułamka molowego (dla fizycznych przebiegów krzywej). Dla zależności między uławkami wagowymi udało się uzyskać znacząco mniejsze odchylenia, równe 0,0064 i 0,0029 dla odpowiednio pomiarów w temperaturach 298,2 i 313 K. Dla niższej z temperatur niezbędne było zastosowanie czteroparametrowego równania.

Tego typu równania jak omawiane wcześniej pozwalają na opis krzywej binodalnej. Natomiast do modelowego opisu cięciw równowagi wykorzystano równanie NRTL, którego parametry zamieszczone zostały w tabeli 4.9. Chcąc zapewnić jak największą spójność z literaturowymi danymi dla poszczególnych układów dwuskładnikowych, wchodzących w skład trójskładnikowego układu, stosowano parametry binarne wyznaczone w oparciu o dane równowagi ciecz-para (w przypadku układów rozpuszczalnik-rozpuszczalnik) lub równowagi ciecz-ciało stałe (dla układów sól-rozpuszczalnik). Zrezygnowano z parametrów dopasowanych do danych nadmiarowej entalpii, gdyż wykazywały brak zgodności z tymi otrzymanymi z równowagi ciecz-para, a te drugie powinny mieć pierwszeństwo biorąc pod uwagę założenia tego modelu. Tak ustalone parametry oznaczone są w tabeli kursywą i udało się je otrzymać dla mieszanin: NaBr + formamid, NaSCN + etanol, NaSCN + metanol, etanol + (*R*)-limonen. Nie można było wykonać tej procedury dla układów formamid + octan etylu, NaBr + octan etylu, NaSCN + (*R*)-limonen oraz NaSCN + eter *n*-butylowy ze względu na brak odpowiednich danych literaturowych. Niestety, okazało się też, że parametry uzyskane

Tabela 4.8. Zestawienie optymalnych korelacji z odpowiadającymi im parametrami dla izotermicznych pomiarów równowagi ciecz-ciecz.

Równanie	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	$\sigma(x_1)^a$	<i>T</i> /K
NaBr (1) + formamid (2) + octan etylu (3)						
$x_1 = a \exp(b\sqrt{x_3} - cx_3^3)$	1,023	-7,652	2,187		0,0063	298,2
NaSCN (1) + etanol (2) + (<i>R</i>)-limonen (3)						
$x_2 = a + b \ln x_3 + cx_3$	1,105	0,08293	-1,108		0,0019	298,2
$x_2 = a + b \ln x_3 + cx_3$	1,133	0,09917	-1,141		0,0029	313,2
NaSCN (1) + metanol (2) + eter <i>n</i> -butylowy (3)						
$w_2 = a + b \ln w_3 + cw_3 + dw_3^2$	1,611	0,3817	-1,875	0,2667	0,0064	298,2
$w_2 = a + b \ln w_3 + cw_3$	1,216	0,2123	-1,215		0,0029	313,2

$$^a - \sigma = \left[\sum_{i=1}^n (x_{1i}^{eksp} - x_{1i}^{obl})^2 / n \right]^{0,5}$$

z danych równowagi ciecz-para [293] dla układu metanol + eter *n*-butylowy generowały lukę mieszalności w układzie dwuskładnikowym. Powodem ku temu jest fakt, że jest to układ o bardzo dużych, dodatnich odchyleniach od doskonałości, przez co bliski rozpadowi na dwie fazy ciekłe, a jednocześnie tworzy on azeotrop. Ostatecznie trzeba było zrezygnować z tych współczynników. Parametry nieustalone były dobierane tak, aby otrzymać optymalny opis dla uzyskanych danych równowagi ciecz-ciecz w układzie trójskładnikowym. W kilku przypadkach dla optymalnych wartości parametrów uzyskiwano model generujący lukę mieszalności już w układzie samych rozpuszczalników (bez dodatku soli). W takiej sytuacji arbitralnie zmieniano niektóre parametry o niewielkie wartości aż do uzyskania opisu zgodnego z obserwacjami eksperymentalnymi. Tak dostosowane wartości oznaczone są w tabeli poprzez podkreślenie. Uzyskane cięciwy równowagi przedstawione zostały na wykresach 4.17-4.19, wraz z odcinkiem odpowiadającym równowadze ciecz-ciecz-ciało stałe – wyliczonym poprzez porównanie aktywności soli wyliczonej z modelu z obliczoną równaniem rozpuszczalności [294,295].

Tabela 4.9. Zestawienie parametrów równania NRTL. Parametry wyznaczone w oparciu o dane dla układów dwuskładnikowych zapisane zostały kursywą. Podkreślone parametry – nie są optymalne dla opisywanych danych, zostały zmodyfikowane, aby uniknąć pojawiania się luki mieszalności w układzie dwuskładnikowym.

$\frac{g_{12}-g_{22}}{R}/K$	$\frac{g_{21}-g_{11}}{R}/K$	$\frac{g_{13}-g_{33}}{R}/K$	$\frac{g_{31}-g_{11}}{R}/K$	$\frac{g_{23}-g_{33}}{R}/K$	$\frac{g_{32}-g_{22}}{R}/K$	σ^a
NaBr (1) + formamid (2) + octan etylu (3) – $T = 298,2$ K						
-176,0 ^b	-1625 ^b	1823	468,6	502,3	179,1	0,044
NaSCN (1) + etanol (2) + (<i>R</i>)-limonen (3) – $T = 298,2$ K						
-927,6 [292]	1413 [292]	1041	1126	454,6 [296]	181,1 [296]	0,070
NaSCN (1) + etanol (2) + (<i>R</i>)-limonen (3) – $T = 313,2$ K						
-927,6 [292]	1413 [292]	52,87	3408	454,6 [296]	181,1 [296]	0,077
NaSCN (1) + metanol (2) + eter <i>n</i> -butylowy (3) – $T = 298,2$ K						
-602,9 [292]	134,4 [292]	1939	2028	<u>580,0</u>	<u>120,0</u>	0,029
NaSCN (1) + metanol (2) + eter <i>n</i> -butylowy (3) – $T = 313,2$ K						
-602,9 [292]	134,4 [292]	2045	2045	<u>590,0</u>	<u>130,0</u>	0,032
NaBr (1) + formamid (2) + pentan-1-ol (3) – $T \neq const$						
-176,0 ^b	-1625 ^b	2000	200	600	50	-

$\alpha_{12} = \alpha_{13} = \alpha_{23} = 0,2$ dla każdego z układów; ^a $\sigma = [\sum_{i=1}^n \sum_{j=1}^3 (x_{ij}^{exp} - x_{ij}^{obl})^2 / n]^{0,5}$, ^b parametry wyliczone w oparciu o kilka prac [83,96,102,107].

Dla większości układów modelowe cięciwy równowagi charakteryzują się mniejszym stężeniem dominującego składnika w poszczególnych fazach. Cięciwy są krótsze, a stężenie bardziej polarnego rozpuszczalnika w fazie polarnej jest mniejsze niż sugeruje eksperyment. Podobnie jest w przypadku drugiej fazy. Luka mieszalności jednak nie zawsze jest mniejsza, gdyż graniczne cięciwy przesuwają się w kierunku wyższych stężeń soli i nachodzą na rejon współistnienia dwóch faz ciekłych z fazą stałą. Jest to widoczne zwłaszcza dla układów NaBr + formamid + octan etylu i NaSCN + metanol + eter *n*-butylowy. W przypadku układu NaSCN + etanol + (*R*)-limonen, dla 298,2 K wyliczone wartości składów w fazie alkoholowej wykazują się najlepszą zbieżnością spośród badanych układów. W pozostałych przypadkach różnice w stężeniach składników dla odpowiadających punktów są większe. Jednakże w tym samym układzie najgorzej opisywany jest skład fazy mniej polarnej. Każdorazowo niedoszacowana jest zawartość (*R*)-limonenu.

Przy dobieraniu parametrów zauważono, że minima funkcji celu są bardzo płaskie, tj. podobne odchylenia uzyskuje się dla pewnego zakresu wartości parametrów. Warto zauważyć, że uzyskiwane minimum i wartości parametrów są uzależnione od wartości początkowych w stosowanym algorytmie obliczeniowym. W sytuacji, gdy pojawiają się minima lokalne to przedstawione rozwiązanie może nie być tym optymalnym. Lepszy opis, co do otrzymywanych odchyleń, otrzymać można poprzez uwolnienie parametrów i dobieranie wszystkich 6 do danych eksperymentalnych. Jednak zwiększenie ilości dobieranych parametrów utrudniłoby znalezienie optymalnego rozwiązania oraz stracono by powiązanie z innymi danymi literaturowymi. Niepowodzenia modelu mogą wynikać z jego uproszczonego charakteru, który zawodzi przy opisie tak skomplikowanych oddziaływań. Dodatkowym utrudnieniem był fakt, że krzywe binodalne w większości przebiegały bardzo blisko boku trójkąta Gibbisa, co sprzyjało uzyskiwaniu luki mieszalności już w układzie dwuskładnikowym przy użyciu modelu.

4.3.3. Pomiary w funkcji temperatury – opis eksperymentu

Badanie równowagi ciecz-ciecz w funkcji temperatury odbywało się metodą dynamiczną, a procedura wyglądała tak samo jak przy pomiarze rozpuszczalności (rozdział 4.1.1), tylko tym razem przygotowywano układy trójskładnikowe i mierzono temperaturę zaniku zmętnienia (związana z rozpuszczeniem drugiej fazy ciekłej), a szybkość grzania zmniejszono do 2 K·h⁻¹. Próbkę przygotowywano na dwa różne sposoby. W jednym przypadku sporządzano próbkę o ustalonym stosunku soli do formamidu (pamiętając by sól się rozpuściła) i do takiej próbki dodano trzeci składnik, pamiętając o ważeniu na każdym etapie.

Po oznaczeniu temperatury równowagowej dodawano kolejną porcję rozpuszczalnika. W ten sposób stosunek soli do formamidu pozostawał stały. W drugim przypadku do naważki soli dodawano uprzednio przygotowaną mieszaninę rozpuszczalników, przez co stosunek formamidu do mniej polarnego rozpuszczalnika pozostawał stały – punkty z serii takich próbek układają się na odcinku na trójkącie Gibbsa, co będzie można zauważyć na wykresach z wynikami.

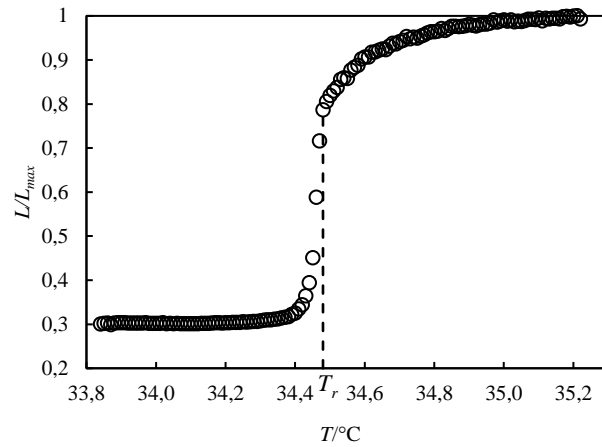
W rozdziale 4.1.1. zaprezentowałem wykres zależności luminancji od temperatury, który był podstawą do wyznaczenia mierzonej wielkości. W tym przypadku również z nich korzystano, jednak poza typowym jak wcześniej przebiegiem zależności, pojawiały się również inne, jak można zobaczyć na rysunkach 4.20-4.22.

W pierwszej sytuacji (rys. 4.20) następuje gwałtowny wzrost wartości luminancji, przy czym nie osiąga ona od razu wartości maksymalnej tylko dalej, bardzo powoli rośnie. Jest to związane ze zjawiskiem opalescencji krytycznej. W takim przypadku za temperaturę równowagową bierze się wartość w przejściu z obszaru gwałtownego do powolnego wzrostu, gdyż dalszy wzrost luminancji i klarowanie się roztworu odbywa się w obszarze jednofazowym i jest związane z fluktuacjami w gęstości i współczynniku załamania światła w różnych częściach roztworu [297,298]. Za faktem, że to opalescencja krytyczna za taki przebieg zależności odpowiada, przemawia też wizualna obserwacja próbki – w obszarze po rozpuszczeniu drugiej fazy widać tylko niebieskawe światło w próbce, nie widać zaś poruszania i mieszania się dwóch faz, jak przed osiągnięciem temperatury zmętnienia.

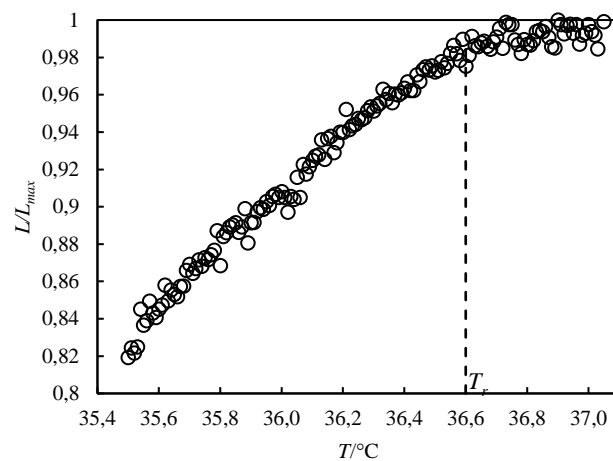
W drugim przypadku mamy do czynienia z powolnym wzrostem luminancji do wartości maksymalnej, bez obserwowalnego gwałtownego skoku wartości (rys. 4.21). Ten przebieg odpowiada koagulowaniu się kropeł drugiej fazy ciekłej w większe, co skutkować będzie mniej wydajnym mieszaniem się faz. Ponadto tutaj przy oziębianiu próbki w celu wytrącenia drugiej fazy można zaobserwować gwałtowny spadek luminancji, która następnie szybko zaczyna rosnać, mimo dalszego oziębiania. Ma to miejsce ze względu na wspomniane formowanie się większych kropeł. Jako punkt końcowy brana jest temperatura osiągnięcia maksymalnej, stałej wartości (przebiegiem na wykresie).

W ostatnim rozpatrywanym przypadku (rys. 4.22) zaobserwować można pik – luminancja osiąga maksimum po czym nieznacznie maleje i osiąga stałą wartość. Nie jestem w stanie wytłumaczyć tego zjawiska, ale z pewnością dany przebieg związany jest z równowagą ciecz-ciecz, co potwierdza wizualna obserwacja. W tej sytuacji jako wynik pomiaru brałem

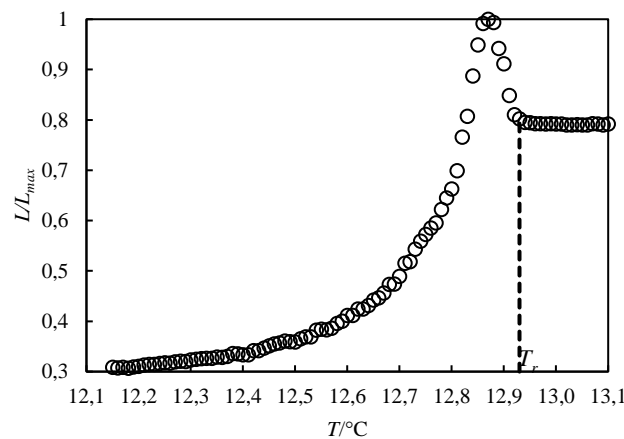
temperaturę, w której luminancja osiąga stałą wartość, przy czym zazwyczaj różnica między tą wartością, a wartością w maksimum sięga do 0,1 K.



Rys. 4.20. Przebieg zależności luminancji od temperatury w pobliżu temperatury zmętnienia dla równowagi ciecz-ciecz w przypadku występowania opalescencji krytycznej. T_r – wartość temperatury uznana za równowagową.



Rys. 4.21. Przebieg zależności luminancji od temperatury w pobliżu temperatury zmętnienia dla równowagi ciecz-ciecz w przypadku, gdy zachodzi koagulacja kropelek drugiej fazy ciekłej. T_r – wartość temperatury uznana za równowagową.



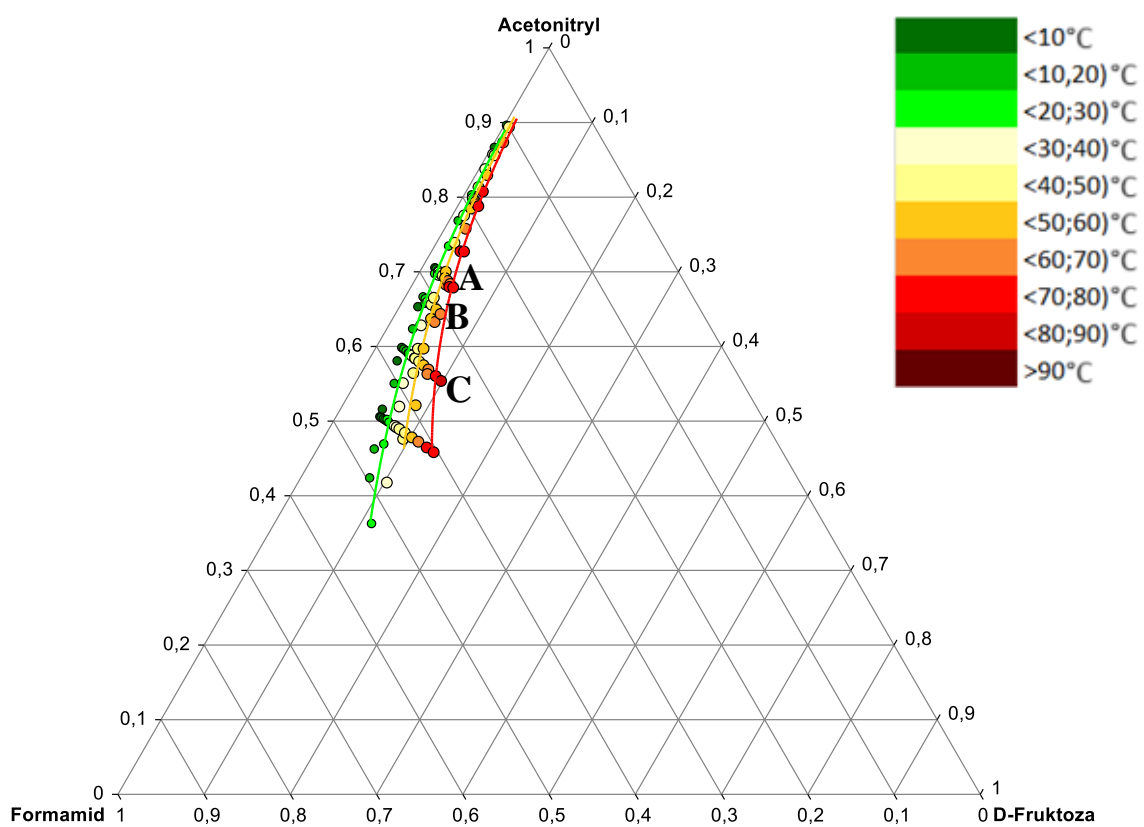
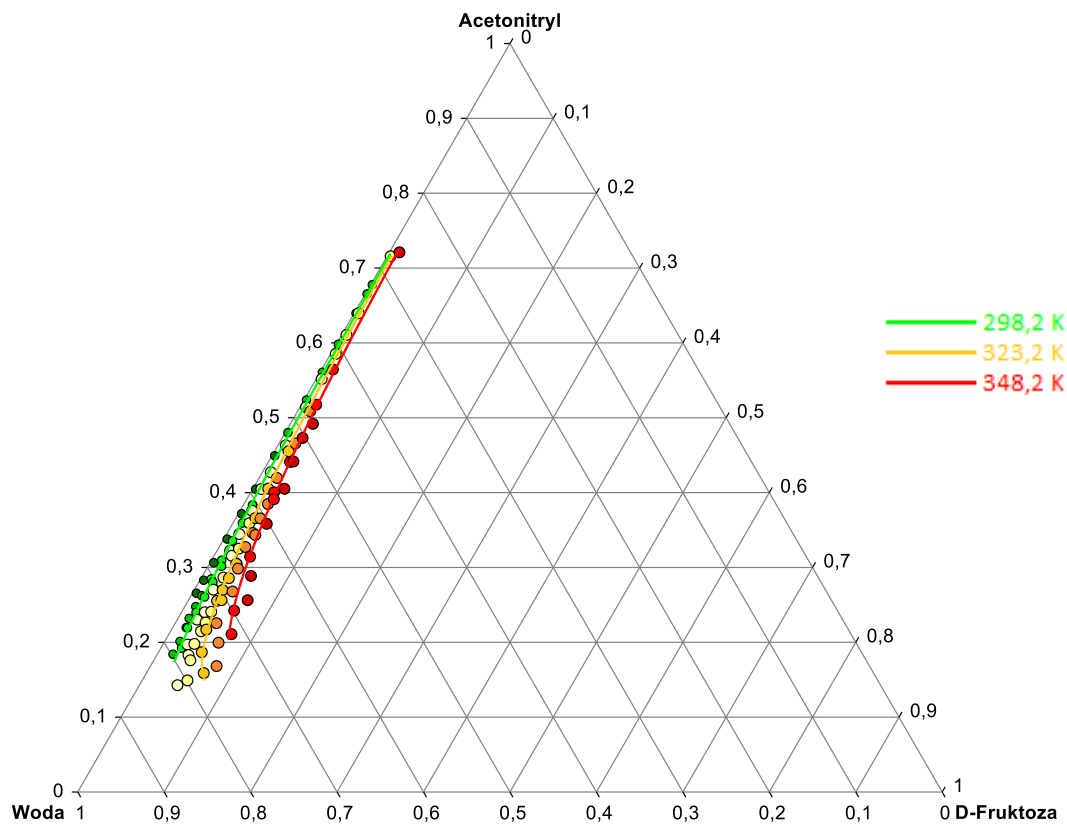
Rys. 4.22. Przebieg zależności luminancji od temperatury w pobliżu temperatury zmętnienia dla równowagi ciecz-ciecz ze stabilizacją poza maksimum. T_r – wartość temperatury uznana za równowagową.

4.3.4. Pomiary w funkcji temperatury – wyniki

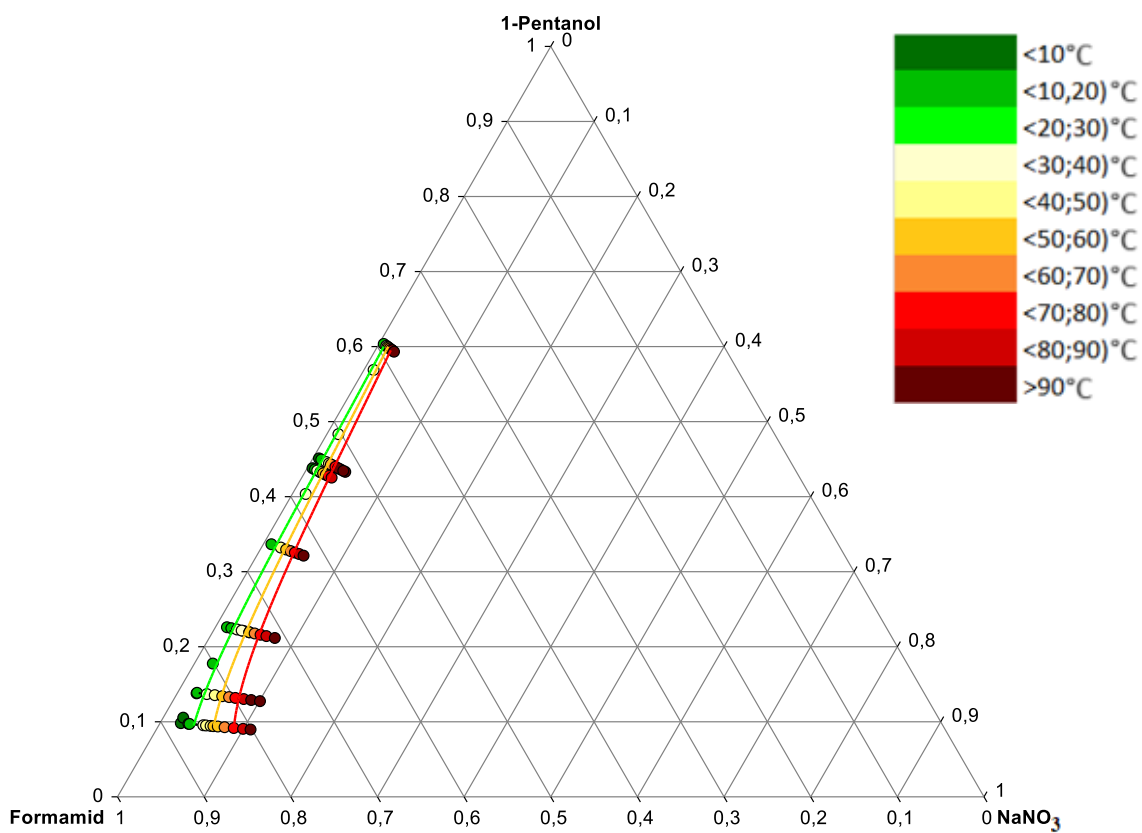
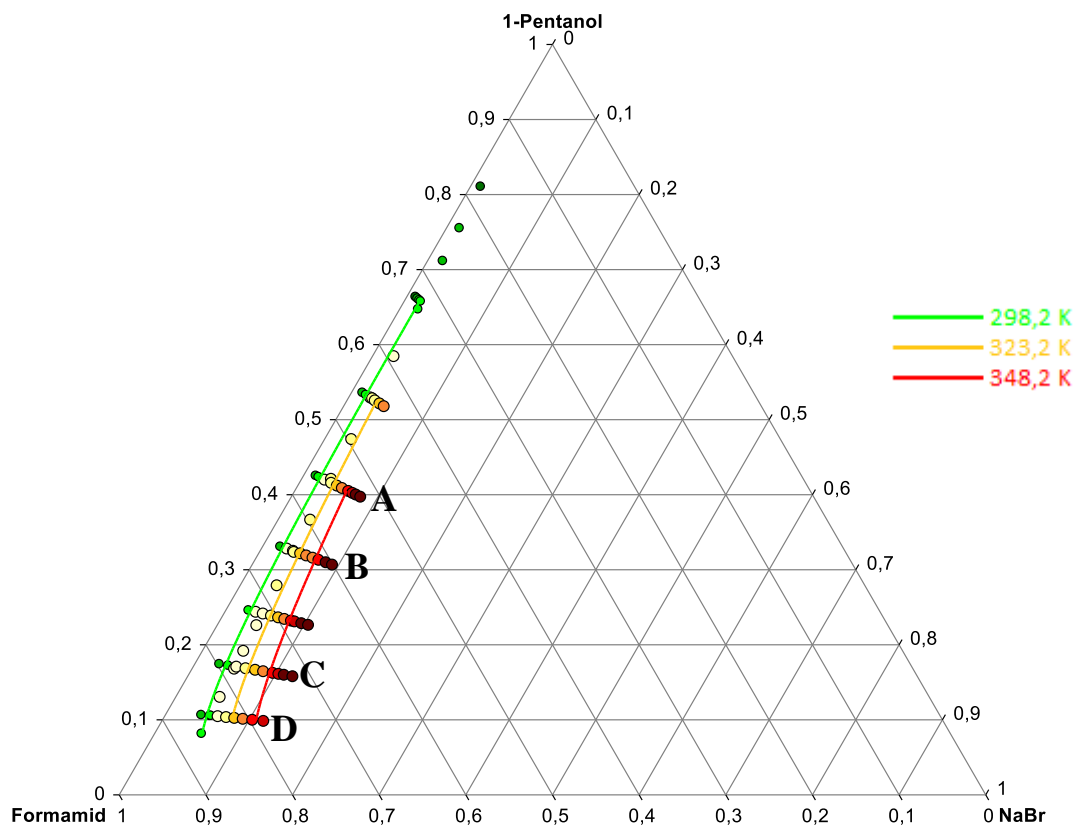
Wyniki pomiarów równowagi ciecz-ciecz w funkcji temperatury przedstawione zostały w dodatku 7, w tabeli 7.7. Graficzna ich prezentacja znajduje się na wykresach 4.23-4.25. Punkty o ustalonych składach zrzutowane zostały na trójkąt Gibbsa, a zmieniającą się temperaturę wyrażono barwami – od niskich (zielone punkty) temperatur do wysokich (czerwone punkty).

We wszystkich przypadkach obserwuje się zmniejszanie zakresu istnienia równowagi ciecz-ciecz ze wzrostem temperatury. Sugeruje to pojawienie się górnej krytycznej temperatury mieszalności. Spośród zbadanych, w układzie D-fruktoza + formamid + acetonitryl luka mieszalności jest najbardziej przesunięta w kierunku mniej polarnego rozpuszczalnika. Potrzeba w tym przypadku większego stężenia acetonitrylu do zainicjowania rozdziału faz niż dla podobnego układu wodnego czy opartych o formamid i alkohol. Przemawiać to może za tym, że acetonitryl ma znaczące powinowactwo do formamidu, nawet większe niż do wody. W układzie wodnym luka mieszalności przesunięta jest w kierunku niskich stężeń acetonitrylu, a doprowadzić do rozdziału faz można przez dodanie mniejszej ilości stałego dodatku (D-fruktozy). Podobnie otrzymano punkty dla wyższych stężeń D-fruktozy (punkt o największym stężeniu w układzie formamidowym ma ułamek molowy D-fruktozy równy 0,1364; a w układzie wodnym 0,0765). Taki wynik może być skutkiem większego powinowactwa D-fruktozy do wody niż do formamidu.

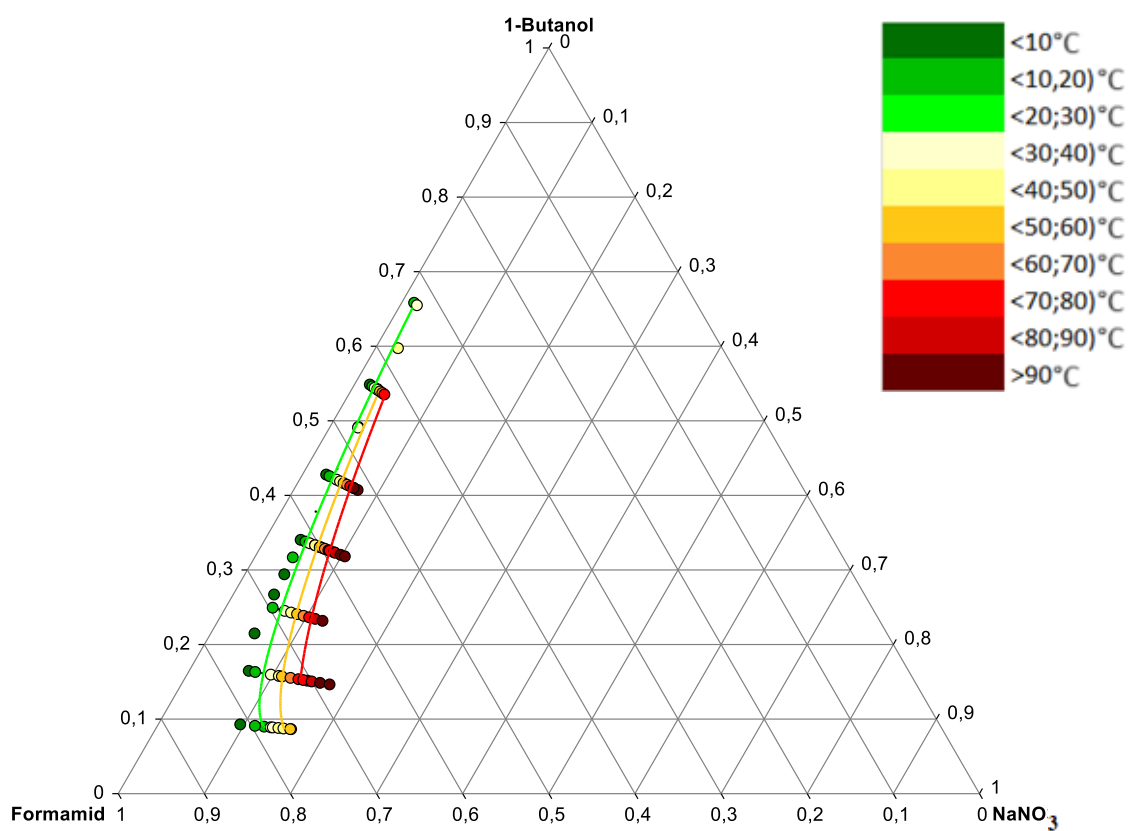
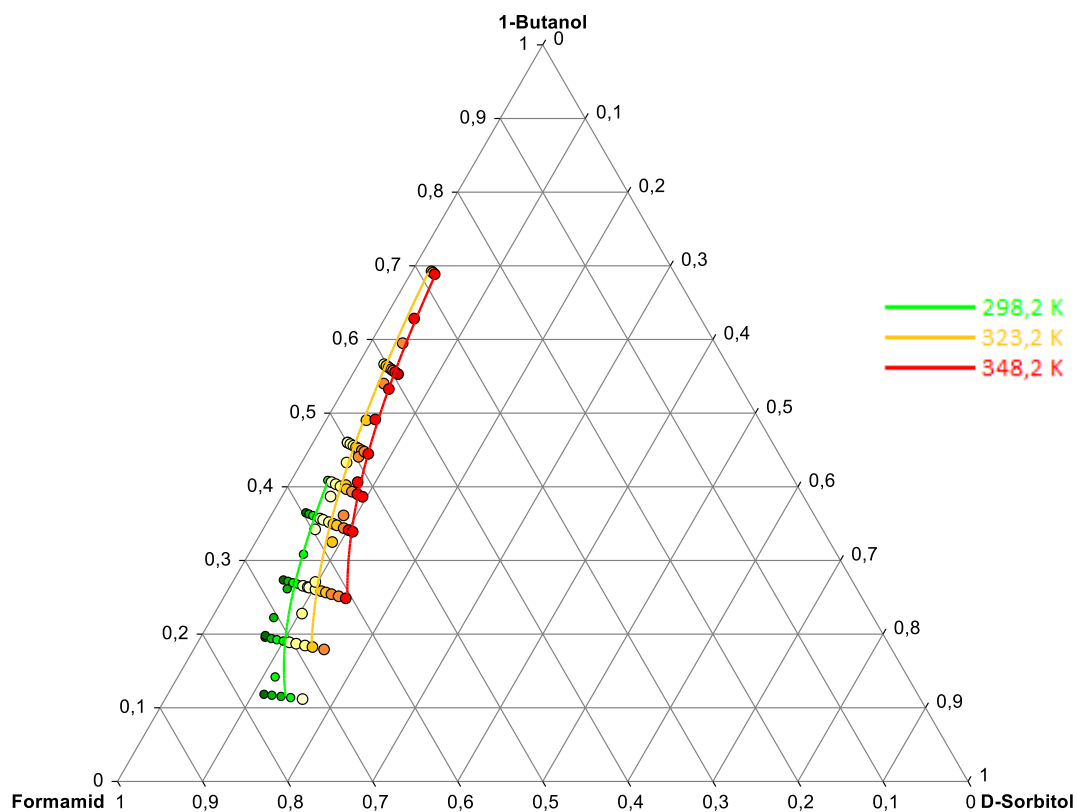
Rozpatrując układy oparte o formamid i alkohol można dojść do oczywistego wniosku, że dla układów z pentan-1-olem zakres luki mieszalności jest szerszy, co pokazuje porównanie układów z NaNO_3 , różniącymi się długością łańcucha alkoholu. Tutaj równowaga ciecz-ciecz jest mocno przesunięta w kierunku wysokich stężeń formamidu. Jak widać nawet przy niewielkich ilościach alkoholu możliwe jest wytworzenie luki mieszalności. Porównując między sobą układy z pentan-1-olem można także dojść do wniosku, że azotan sodu jest silniejszym czynnikiem wysalającym od bromku sodu – mniejsza jego ilość jest potrzebna do zainicjowania rozpadu na dwie fazy ciekłe. Taki sam wniosek uzyskano w pomiarach jakościowych. Ponadto w przypadku układu z NaNO_3 temperatura przejścia z układu dwufazowego do jednofazowego rośnie ze wzrostem stężenia soli w większym stopniu niż dla bromku sodu. Przy czym odpowiednie pochodne temperatury po ułamku molowym dla serii punktów o stałym składzie rozpuszczalnika zazwyczaj są większe im większe jest stężenie alkoholu w układzie. Z drugiej strony jak porównamy między sobą układy z butan-1-olem to zobaczymy, że NaNO_3 jest silniejszym czynnikiem również od D-sorbitolu.



Rys. 4.23. Diagramy fazowe w funkcji ułamków molowych dla układów woda + acetonitril + D-fruktoza i formamid + acetonitril + D-fruktoza. Punkty odpowiadają składom roztworów, kolor odzwierciedla zakres temperatur zaniku fazy ciekłej (według legendy). Krzywe korelowane równaniami z tabeli 4.10. Serie punktów A, B, C zamieszczone na rys. 4.31.



Rys. 4.24. Diagramy fazowe w funkcji ułamków molowych dla układów formamid + pentan-1-ol + NaBr i formamid + pentan-1-ol + NaNO₃. Punkty odpowiadają składom roztworów, kolor odpowiada zakresowi temperatur zaniku fazy ciekłej (według legendy). Krzywe korelowane równaniami z tabeli 4.10. Serie punktów A, B, C, D pokazane na rys. 4.32.



Rys. 4.25. Diagramy fazowe w funkcji ułamków molowych dla układów formamid + butan-1-ol + D-sorbitol i formamid + butan-1-ol + NaNO₃. Punkty odpowiadają składom roztworów, kolor odzwierciedla zakres temperatur zaniku fazy ciekłej (według legendy). Krzywe korelowane równaniami zamieszczonymi w tabeli 4.10.

Do opisu zebranych danych wykorzystano równania (3.22b), (3.22e) i (3.22f), a zależność temperaturową wyrażono poprzez uzmiennienie parametrów, zgodnie z równaniami (3.23a)-(3.23d). Analizę ograniczono do 3 równań, dla których uzyskiwano najmniejsze odchylenia wartości eksperymentalnych od obliczonych w pomiarach izotermicznych. W rozpatrywanych równaniach stosowano zależności między uławkami molowymi. Dla krzywych obliczano wartości temperatur, a wartość ich odchylenia od wartości eksperymentalnych służyła wyłonieniu najlepszej korelacji. Dla tych pomiarów żadne z ułamków molowych nie były pomijalnie małe, tj. w praktyce równe zero, zatem można było wykonywać korelacje w oparciu o dowolną parę ułamków molowych. Optymalne równania wraz z parametrami zamieszczono w tabeli 4.10. W oparciu o uzyskane parametry skonstruowano krzywe binodalne dla trzech temperatur – 25,0, 50,0 i 75,0°C i zamieszczono na wykresach 4.23-4.25.

Dla układu formamid + D-fruktoza + acetonitryl zadowalający opis uzyskano korzystając z równania (3.22e), zakładając liniową zależność parametrów od temperatury – równanie (3.23a). W tym przypadku średnie odchylenie eksperymentalnych wartości temperatur od obliczonych wynosi 0,90 K (dla 94 punktów eksperymentalnych) – zależność tę można zobaczyć na wykresie 4.26. Zwiększenie liczby parametrów, poprzez zastosowanie zależności wielomianowej dla parametrów (3.23c) zmniejszyłoby odchylenia o zaledwie 0,03 K, co nie jest korzystne mając na uwadze pojawienie się dodatkowych 3 parametrów. Dla tego samego równania skorzystanie z zależności parametrów od temperatury, w postaci jej odwrotności, zmniejszy dokładność opisu o około 0,80 K. Z drugiej strony utrzymanie zależności temperaturowej, ale dodanie czynnika związanego z kwadratem ułamka molowego – wykorzystanie równania (3.22f), polepszy opis w pomijalnym stopniu (o 0,04 K, dwa dodatkowe parametry).

Dokładność opisu danych w układzie woda + D-fruktoza + acetonitryl jest znacząco mniejsza niż w układzie z formamidem. Optymalny opis generuje odchylenia temperaturowe rzędu 2,65 K, przy zastosowaniu 6 parametrów (przy 100 punktach eksperymentalnych). Jest to też jedyny układ, w którym zależność parametrów od temperatury zawierającej jej odwrotność daje lepsze rezultaty niż zależność liniowa. W oparciu o równanie (3.22e) różnica w odchyleniach między tymi dwoma modelami wynosi 0,35. Dla pozostałych układów przy zależności liniowej uzyskiwano zawsze mniejsze odchylenia (z różnicą sięgającą często ponad 1 K). Jak można zobaczyć na wykresie 4.26 najgorzej opisywane są punkty zarówno dla najwyższych jak i najniższych temperatur z badanego zakresu.

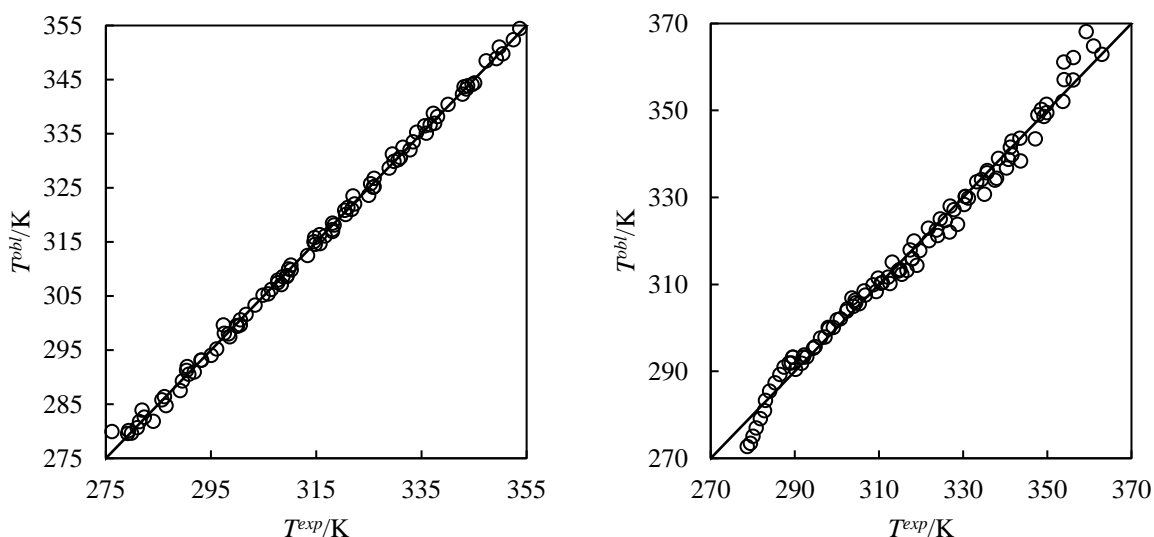
Dla układu formamid + NaBr + pentan-1-ol zdecydowano się użyć do opisu tego samego równania co poprzednio, tym razem rozwijając zależność temperaturową parametrów, stosując równanie (3.23c). Uzyskano odchylenia temperatury rzędu 1,09 K (dla 74 punktów) – na wykresie 4.27 można ujrzeć zależność temperatur obliczonych od eksperymentalnych. Zastosowanie zależności temperaturowej z czynnikiem T^2 dałoby podobne rezultaty (różnica zaledwie 0,03 K). Takie zachowanie pojawia się dla wszystkich układów – różnice w opisach przy zastosowaniu zależności temperaturowych z czynnikiemami T i T^{-1} są znaczące (jak opisano wcześniej), ale po dodaniu kolejnych czynników (T^2 i T^{-2}) opisy się zrównują w wartościach odchylenia temperaturowych. Przy zastosowaniu 9 parametrów uzyskano wspomniane odchylenia 1,09 K. Zmniejszenie liczby parametrów w zależności temperaturowej (usunięcie czynnika T^2 , zastosowanie równania (3.23a)) zwiększy odchylenia do 1,25 K, a dodanie parametru w równaniu, czyli skorzystanie z równania (3.22f), zmniejszyłoby odchylenia do 0,90 K – w każdym przypadku kosztem 3 parametrów.

Opis modelowy dla układu formamid + NaNO₃ + pentan-1-ol generuje największe odchylenia spośród wszystkich układów – rzędu 3,09 K przy zastosowaniu 8 parametrów (dla 85 punktów eksperymentalnych). Najmniejszą wartość odchylenia (2,98 K) można uzyskać dodając kolejne 4 parametry – stosując rozwiniętą zależność temperaturową w postaci równania (3.23c), ale jest to zbyt mała różnica, by uzasadnić dodanie aż tylu parametrów. Jednak analizując wykres zależności temperatur obliczonych od eksperymentalnych, zauważyć można kilka punktów znacząco odbiegających od prostej $T^{eksp} = T^{obl}$. Pięć tych punktów pochodziło z jednej serii pomiarowej (uzyskiwanej poprzez dodawanie kolejnej porcji roztworu) – są one specjalnie zaznaczone w tabeli zawierającej dane pomiarowe. Jeżeli odrzuci się je, zakładając, że są obciążone błędem grubym, to odchylenia dla modelu zmniejszą się do 2,07 K. Niemniej jednak rozrzut pozostałych punktów wobec prostej nie ulegnie zauważalnej zmianie.

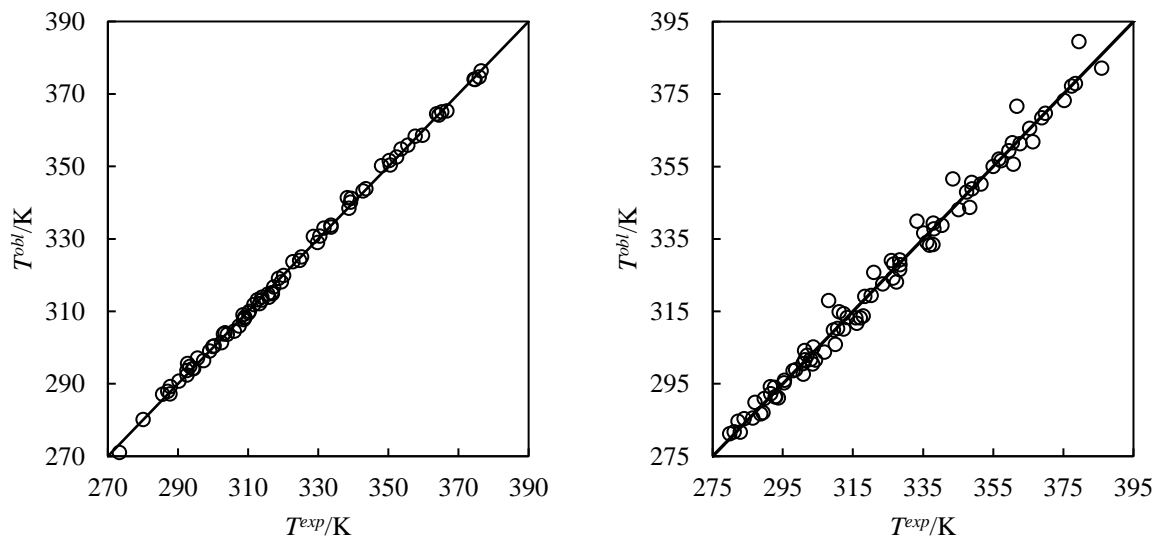
W przypadku układu formamid + D-sorbitol + butan-1-ol do opisu, jak w większości przypadków, zastosowano równanie (3.23e) z zależnością temperaturową parametrów w postaci trójmianu kwadratowego, uzyskując odchylenia temperaturowe rzędu 2,10 K (dla 88 punktów eksperymentalnych). Wykorzystanie zależności z odwrotnością temperatury w kwadracie dałoby ten sam rezultat (różnica odchylenia 0,01 K). Zredukowanie liczby parametrów w funkcjach temperatury zwiększyłoby odchylenia o 0,18 K. Możliwe, że polepszenie opisu w takim stopniu nie jest warte dodawania 3 parametrów, jednak już

dalsze rozwijanie równania poprzez dodanie czynnika x^2 (równanie (3.23f) jest z pewnością niepotrzebne – skutkuje zmniejszeniem odchyłeń o ledwie 0,01 K.

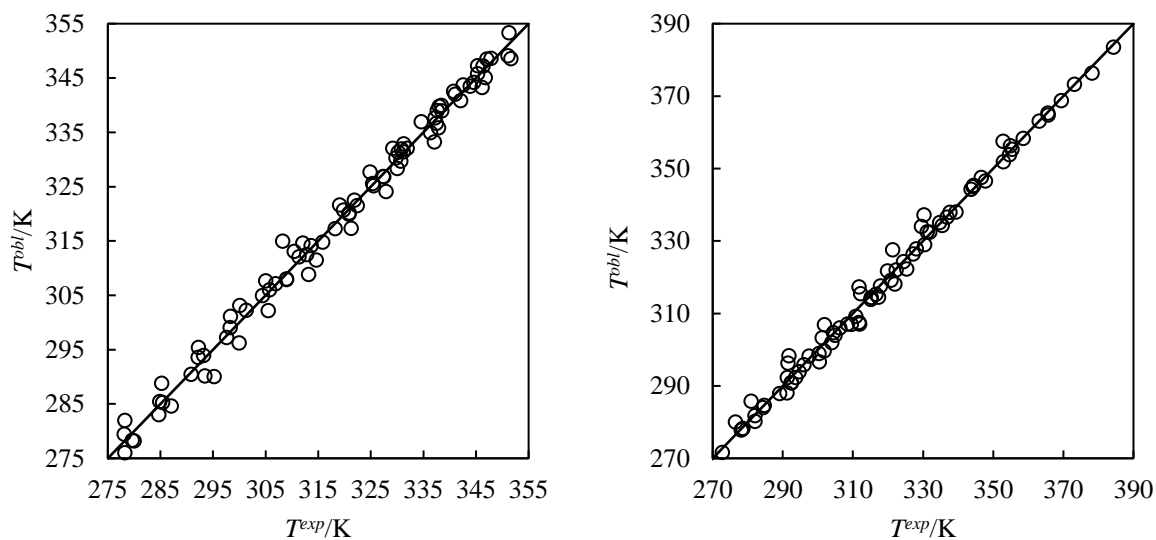
W ostatnim omawianym układzie – formamid + NaNO_3 + butan-1-ol do opisu wykorzystano 12 parametrów (największą spośród omawianych, choć wciąż uzasadnioną biorąc pod uwagę liczbę punktów eksperymentalnych, równą 80), stosując równania (3.22b) i (3.23d) i uzyskując odchylenia rzędu 2,30 K. Rozbieżność między 12-parametrowymi modelami jest mała (do 0,10 K), jednak zmniejszenie liczby parametrów dla tego układu znacząco zwiększy odchylenia temperaturowe. Zarówno uproszczenie relacji temperaturowej jak i zależności od ułamków wagowych zwiększyłyby odchylenia o około 1,0 K. Dla tego układu odchylenia obliczonych wartości temperatur od eksperymentalnych zobrazowane zostały na wykresie 4.28.



Rys. 4.26. Zależność temperatury obliczonej w oparciu o model od temperatury wyznaczonej eksperymentalnie dla układów: formamid + acetonitryl + D-fruktoza (po lewej) oraz woda + acetonitryl + D-fruktoza (po prawej).



Rys. 4.27. Zależność temperatury obliczonej w oparciu o model od temperatury wyznaczonej eksperymentalnie dla układów: formamid + pentan-1-ol + NaBr (po lewej) oraz formamid + pentan-1-ol + NaNO₃ (po prawej).



Rys. 4.28. Zależność temperatury obliczonej w oparciu o model od temperatury wyznaczonej eksperymentalnie dla układów: formamid + butan-1-ol + D-sorbitol (po lewej) oraz formamid + butan-1-ol + NaNO₃ (po prawej).

Tabela 4.10. Zestawienie optymalnych korelacji z odpowiadającymi im parametrami dla nieizotermicznych pomiarów równowagi ciecz-ciecz. n – indeks parametru. Parametry o indeksie 0 są bezwymiarowe, o indeksie 1 mają wymiar K (dla zależności zawierających odwrotność temperatury) lub K^{-1} (dla zależności zawierających liniowy czynnik temperaturowy), a o indeksie 2 mają wymiar K^2 (dla zależności zawierających odwrotność temperatury) lub K^{-2} (dla zależności zawierających liniowy czynnik temperaturowy).

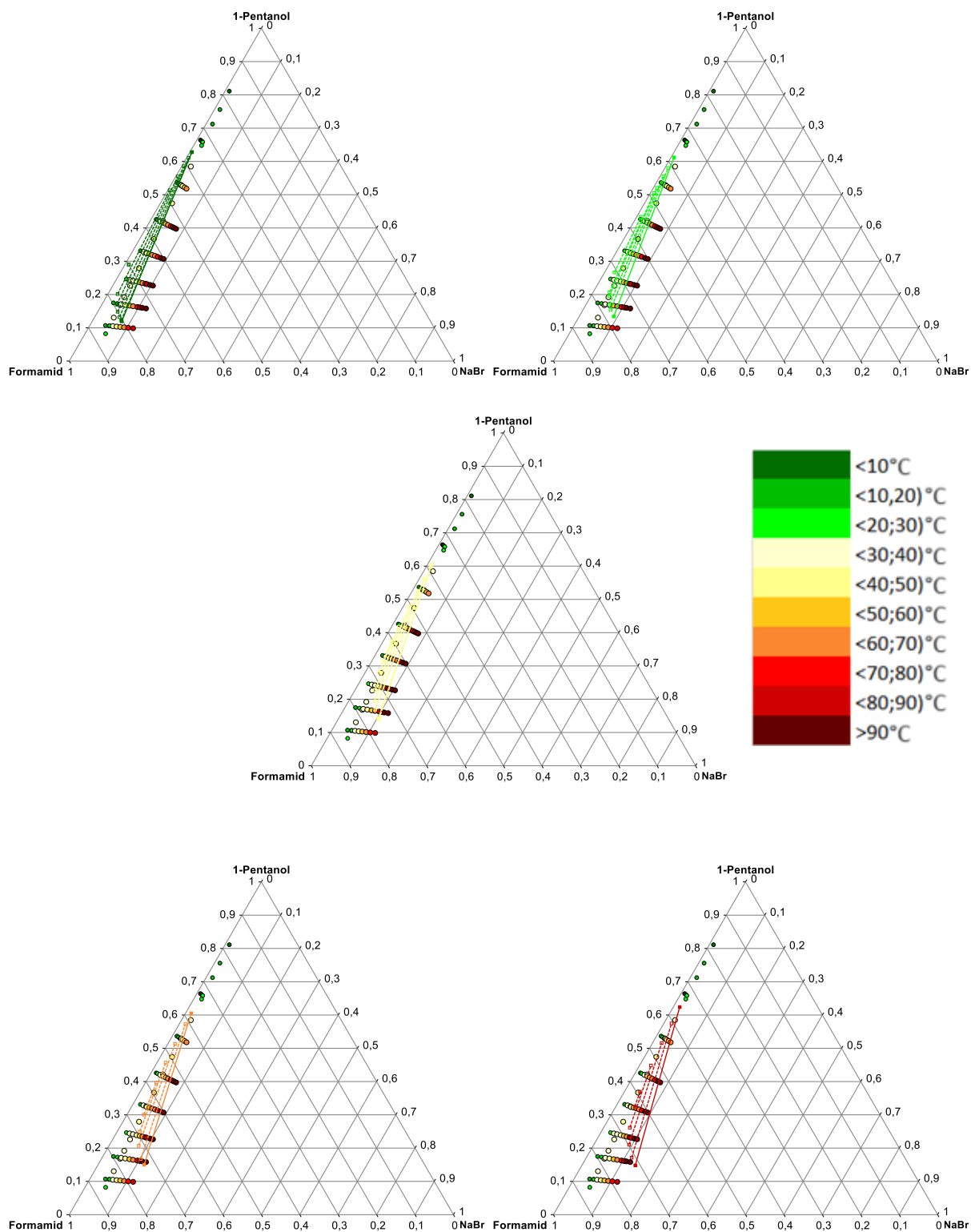
Równanie	n	a	b	c	d	$\sigma(T)^a$ /K
D-Fruktoza (1) + woda (2) + acetonitryl (3)						
$x_2 = a + b \ln x_1 + cx_1$	0	1,258	0,6758	7,268	-	2,65
$a(T) = a_0 + \frac{a_1}{T}$	1	$1,745 \times 10^2$	$-1,269 \times 10^2$	$-3,583 \times 10^3$	-	
D-Fruktoza (1) + formamid (2) + acetonitryl (3)						
$x_2 = a + b \ln x_1 + cx_1$	0	0,8879	$5,031 \times 10^{-3}$	4,590	-	0,90
$a(T) = a_0 + a_1 T$	1	$-7,546 \times 10^{-4}$	$3,235 \times 10^{-4}$	$-1,279 \times 10^{-2}$	-	
NaBr (1) + formamid (2) + pentan-1-ol (3)						
$x_2 = a + b \ln x_3 + cx_3$	0	1,460	$-3,080 \times 10^{-2}$	-1,480	-	1,09
$a(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$	1	$-1,602 \times 10^{-3}$	$3,800 \times 10^{-3}$	$1,610 \times 10^{-3}$	-	
	2	$4,708 \times 10^{-7}$	$-5,877 \times 10^{-7}$	$-5,024 \times 10^{-7}$	-	
NaNO ₃ (1) + formamid (2) + pentan-1-ol (3)						
$x_2 = a + b \sqrt{x_3} + cx_3 + dx_3^2$	0	1,365	-0,4221	-0,9677	$-1,139 \times 10^{-2}$	3,09
$a(T) = a_0 + a_1 T$	1	$-1,631 \times 10^{-3}$	$2,680 \times 10^{-3}$	$-1,394 \times 10^{-3}$	$5,259 \times 10^{-4}$	
D-Sorbitol (1) + formamid (2) + butan-1-ol (3)						
$x_2 = a + b \ln x_1 + cx_1$	0	25,69	6,397	-96,88		2,10
$a(T) = a_0 + a_1 T + a_2 T^2$	1	-0,1467	$-3,790 \times 10^{-2}$	0,5870		
	2	$2,200 \times 10^{-4}$	$5,832 \times 10^{-5}$	$8,945 \times 10^{-4}$		
NaNO ₃ (1) + formamid (2) + butan-1-ol (3)						
$x_2 = a + b \ln x_3 + cx_3 + dx_3^2$	0	-3,866	-1,122	12,24	$-1,077 \times 10^2$	2,30
$a(T) = a_0 + \frac{a_1}{T} + \frac{a_2}{T^2}$	1	$2,270 \times 10^{-3}$	$6,868 \times 10^2$	$-5,758 \times 10^3$	$8,043 \times 10^4$	
	2	$-2,459 \times 10^5$	$-8,975 \times 10^4$	$9,907 \times 10^5$	$-1,639 \times 10^7$	

$$^a \sigma = \left[\sum_{i=1}^n (T_i^{eksp} - T_i^{obl})^2 / n \right]^{0,5}$$

Tak prezentowały się wyniki korelacji opartych o proste, empiryczne zależności między uławkami molowymi składników a temperaturą na powierzchni binodalnej. Chcąc skorzystać z modelu zawierającego podstawy teoretyczne wykorzystano równanie NRTL. W przypadku otrzymanych danych nie dysponowano cięciwami równowagi, a więc składem obu faz będących w równowadze, a jedynie punktami odgraniczającymi zakres istnienia dwóch faz ciekłych od regionu homofazowego. Z tego powodu przy rozwiązywaniu układu równań (3.21) wyznaczanymi niewiadomymi były x_1^β, x_2^β, T – skład fazy α brany był dla punktów eksperymentalnych. Procedura numeryczna wymagała założenia startowych wartości tych niewiadomych. Przy czym musiały się one znajdować w odpowiednim zakresie, aby nie generować trywialnych rozwiązań (równych wartości początkowej) lub brak rozwiązania. Obliczenia wykonano dla układu NaBr + formamid + pentan-1-ol, dla którego założono wartości parametrów binarnych podukładu formamid + NaBr, zgodnie z tabelą 4.9.

W klasycznym sposobie postępowania dopasowywano by wartości pozostałych parametrów równania NRTL do danych eksperymentalnych minimalizując sumę kwadratów różnic między wartościami eksperymentalnymi a obliczonymi. Nie było to jednak możliwe w tym przypadku, ze względu na to, że sama możliwość obliczenia modelowej temperatury istotnie zależała od założonych, startowych wartości temperatury i ułamek molowych – dla niektórych punktów nie uzyskuje się rozwiązania. Z tego powodu arbitralnie założono wartości pozostałych czterech parametrów binarnych, a następnie skokowo zmieniano je, aby uzyskać jak najlepszy opis. Przykładowy zestaw uzyskanych parametrów przedstawiony został w tabeli 4.9 i wykorzystano go do skonstruowania izoterm dla kilku temperatur, jak przedstawiono na wykresach 4.29. Zaznaczono tam też prostą odpowiadającą równowadze ciec-ciec-ciało stałe, wyliczoną przez przyrównanie aktywności soli wynikającej z modelu, z wyliczoną równaniem rozpuszczalności [295].

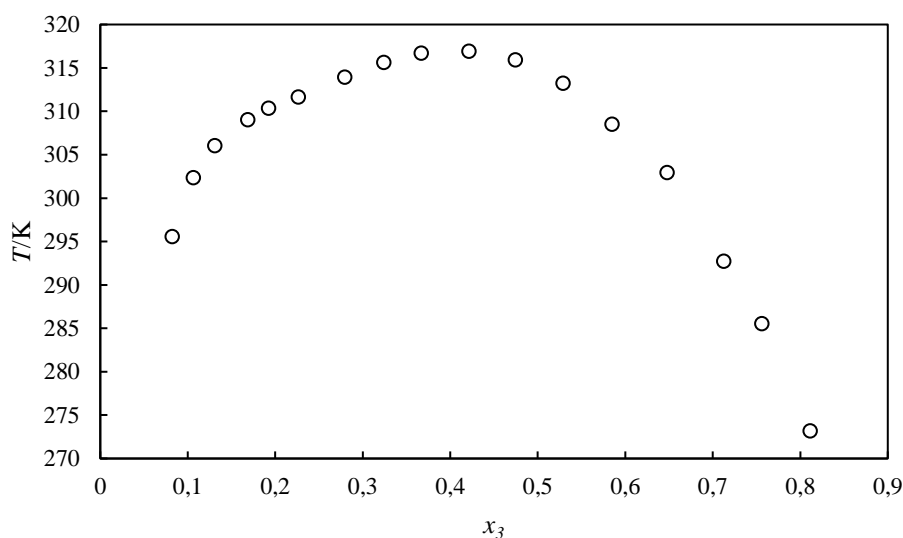
Przy dobieraniu parametrów zauważono, że na wynik obliczeń największy wpływ mają parametry binarne układu formamid + pentan-1-ol ($g_{23} - g_{33}$ i $g_{32} - g_{22}$). Zmiany tych parametrów o wartości 50R sprawiają, że obliczone temperatury zmieniają się od 20 do 50 K. Takie same i większe skoki parametrów binarnych ($g_{13} - g_{33}$ i $g_{31} - g_{11}$) zmieniają uzyskane wyniki jedynie o pojedyncze kelwiny. Jak można zobaczyć na wykresach 4.29 odchylenia wartości obliczonych od eksperymentalnych są bardzo duże, zachowany jest jednak jakościowy przebieg zależności. Główną przyczyną tak znaczących odchyłeń może być nieadekwatna zależność temperaturowa NRTL, niesatysfakcjonująca dla pomiarów prowadzonych w szerokim zakresie temperatur.



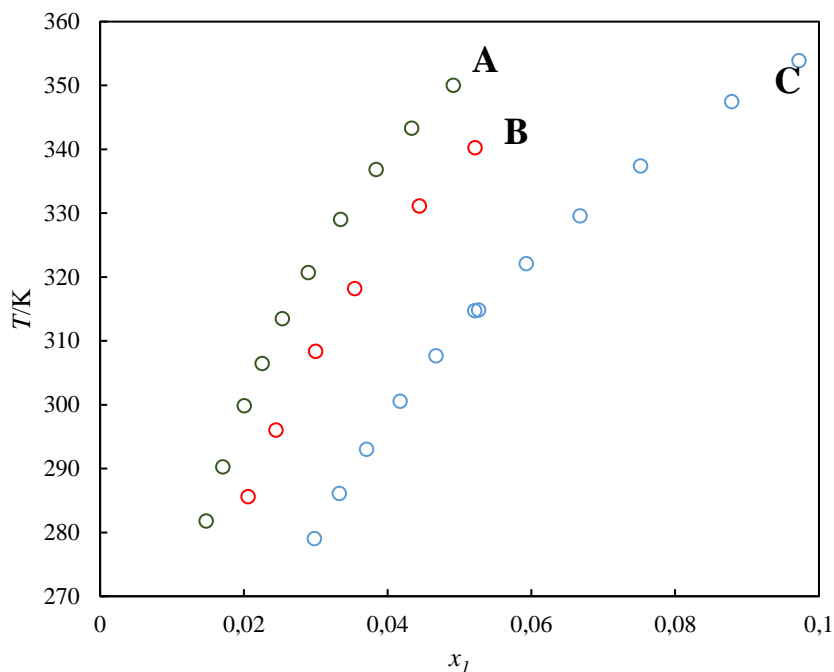
Rys. 4.29. Diagramy fazowe w układzie NaBr + formamid + pentan-1-ol z zaznaczonymi cięciwami równowagi obliczonymi modelem NRTL (parametry w tabeli 4.9) dla temperatur 280 K (lewy górny róg), 300 K (prawy górny róg), 320 K (środek), 340 K (lewy dolny róg), 360 K (prawy dolny róg). Ostatnie, graniczne cięciwy po prawej stronie odpowiadają równowadze ciecz-ciecz-ciało stałe. Dla punktów eksperymentalnych zaznaczony został zakres temperatury w jakiej dochodzi do przejścia z układu homo do heterofazowego (według legendy, podobnie jak na wykresie 4.24).

Ze względu na problemy obliczeniowe, jak i uzyskiwane duże odchylenia zaniechano stosowania modelu dla pozostałych układów.

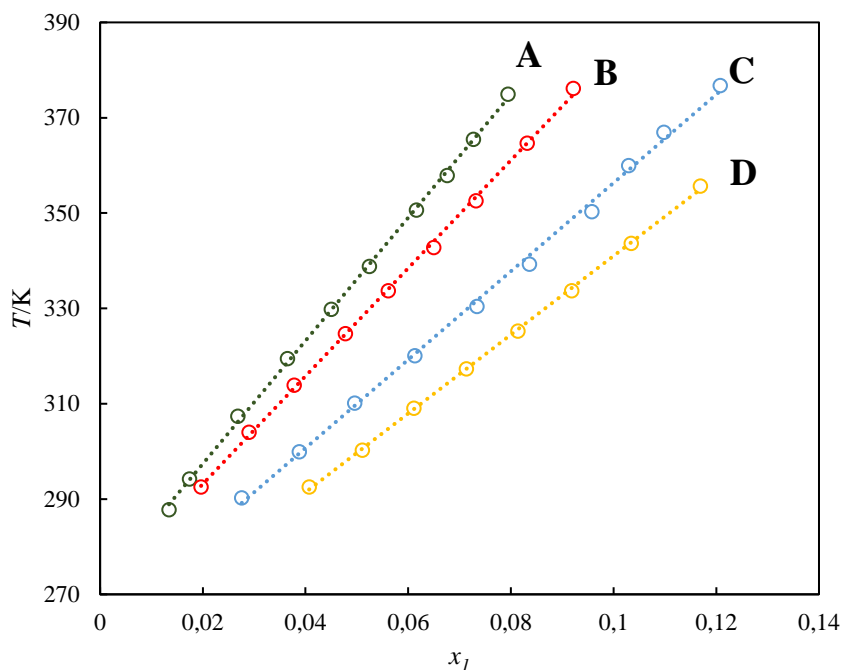
Porównując badane układy zauważono, że dla badanego zakresu pomiarowego, w serii pomiarów o ustalonym stosunku rozpuszczalników otrzymuje się trochę inne kształty krzywych zależności temperatury od ułamka molowego. Dla układów opartych o węglowodany otrzymane zależności są wyraźnie wypukłe (rys. 4.31), dla soli natomiast często uzyskiwano wykresy bliskie zależnościom liniowym (rys. 4.32). Choć tutaj trzeba mieć na uwadze, że dla soli może należałoby sprawdzić szerszy zakres, a wtedy ujawniłaby się wypukłość na wykresie. Ponadto, jak można zobaczyć na wykresie 4.30 dla układu formamid + pentan-1-ol + NaBr (stały stosunek soli do formamidu) kształt powierzchni binodalnej jest niesymetryczny.



Rys. 4.30. Zależność temperatury przejścia z układu homofazowego do heterofazowego (dwie ciecze) dla układu NaBr (1) + formamid (2) + pentan-1-ol (3) przy stałym stosunku $x_1 : x_2$, równym 1:16,1, w funkcji ułamka molowego pentan-1-olu.



Rys. 4.31. Zależność temperatury przejścia z układu homofazowego do heterofazowego (dwie ciecze) dla części pomiarów układu D-fruktoza (1) + formamid (2) + acetonitryl (3) przy stałych stosunkach $x_2 : x_3$ (zielony kolor – 1:2,52; czerwony kolor – 1:2,13; niebieski – 1:1,61) w funkcji ułamka molowego węglowodanu. Oznaczenia A, B, C odnoszą się do odpowiednich serii punktów na wykresie 4.23.



Rys. 4.32. Zależność temperatury przejścia z układu homofazowego do heterofazowego (dwie ciecze) dla części pomiarów układu NaBr (1) + formamid (2) + pentan-1-ol (3) przy stałych stosunkach $x_2 : x_3$ (zielony kolor – 1,32:1; czerwony kolor – 1,96:1; niebieski – 4,56:1; żółty – 7,95:1) w funkcji ułamka molowego soli. Oznaczenia A, B, C, D odnoszą się do odpowiednich serii punktów na wykresie 4.24.

5. Błąd pomiaru

5.1. Pomiary rozpuszczalności

Niepewność pomiaru ułamka molowego składnika wynika z błędu pomiaru masy. Ze względu na to, że masy poszczególnych składników w próbce były wyznaczone na podstawie różnicy mas naczynka przed i po dodaniu związku to szukana niepewność przedstawia się następująco:

$$u(m_1) = \sqrt{u(m_n)^2 + u(m_{n+1})^2} \quad (5.1)$$

Gdzie m_1 to masa substancji 1 (soli), m_n to masa naczynka, a m_{n+1} jest masą naczynka po dodaniu składnika 1. Obie niepewności pod pierwiastkiem są sobie równe i wynikają z dokładności wagi ($\pm 0,0001$ g). Niepewność masy drugiego związku (rozpuszczalnika) wyznacza się analogicznie.

W sytuacji, gdy próbka była przygotowana przez dodanie kolejnej porcji rozpuszczalnika do uprzednio przygotowanej próbki, dla której rozpuszczalność została zmierzona, niepewność masy rozpuszczalnika kumulowała się zgodnie ze wzorem:

$$u(m_{2i}) = \sqrt{u(m_{2,i-1})^2 + u(m_n)^2 + u(m_{n+2})^2} \quad (5.2)$$

Gdzie i to i -ty pomiar, w którym niepewność masy zależy od niepewności dla poprzedniego pomiaru ($i-1$), wykonanego dla tej samej naważki soli.

Niepewność ułamka molowego można wyznaczyć metodą Gaussa, przy czym założone zostało, że niepewność wyznaczenia mas molowych związków jest pomijalnie mała w stosunku do błędu pomiaru mas:

$$u(x_1) = \sqrt{\left(\frac{\partial x_1}{\partial m_1} u(m_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial x_1}{\partial m_2} u(m_2)\right)^2} \quad (5.3)$$

Obliczając odpowiednie pochodne i upraszczając dochodzimy do następującej postaci:

$$u(x_1) = x_1 x_2 \sqrt{\left(\frac{u(m_1)}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{u(m_2)}{m_2}\right)^2} \quad (5.4)$$

Analogiczną postać, a więc ze względu na symetrię rozwiązania ten sam wzór, otrzymamy dla niepewności ułamka molowego substancji drugiej.

5.2. Pomiary równowagi ciecz-ciecz

W przypadku pomiarów dynamicznych schemat wyznaczania niepewności jest podobny. W sytuacji gdy próbka była przygotowywana przez dodawanie porcjami mniej polarnego rozpuszczalnika do naważki soli z formamidem, do wyznaczania błędów mas można zastosować równania (5.1) i (5.2). Jednak gdy próbka była przygotowywana przez dodawanie do naważki soli mieszaniny rozpuszczalników o ustalonym składzie to niepewność masy soli pozostaje stała między pomiarami, ale formamidu już nie (w przeciwieństwie do wcześniejszej konfiguracji). Aby obliczyć błąd trzeba najpierw wyznaczyć niepewność ułamka wagowego formamidu w roboczym roztworze rozpuszczalników. Robimy to zgodnie z metodą Gaussa, uwzględniając niepewności mas obu związków, obliczanych wzorem (5.1):

$$u(w_{F,r}) = w_1 w_2 \sqrt{\left(\frac{u(m_1)}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{u(m_2)}{m_2}\right)^2} \quad (5.5)$$

Indeksem 1 i 2 odpowiadają odpowiednie składniki roztworu roboczego.

Masa formamidu wyznaczana jest jako iloczyn ułamka wagowego i masy naważki rozpuszczalnika, zatem jej niepewność wyrażać się będzie wzorem:

$$u(m_F) = \sqrt{(w_{F,r} u(m_r))^2 + (m_r u(w_{F,r}))^2} \quad (5.6)$$

Gdzie m_r jest masą roboczego roztworu. Jej niepewność wyliczana jest zgodnie ze wzorem (5.1) dla pierwszego pomiaru z serii lub (5.2) dla kolejnych. Błąd masy drugiego rozpuszczalnika wyznaczany jest analogicznie.

Dla układu trójskładnikowego wzór na niepewność ułamka molowego przyjmie formę następującą (wyprowadzenie w dodatku 7):

$$u(x_1) = x_1 \sqrt{\left((x_2 + x_3) \frac{u(m_1)}{m_1}\right)^2 + \left(x_2 \frac{u(m_2)}{m_2}\right)^2 + \left(x_3 \frac{u(m_3)}{m_3}\right)^2} \quad (5.7)$$

Dla pomiarów izotermicznych niepewności ułamków molowych w obu fazach mogą być wyznaczone tym samym wzorem. W tym przypadku jednak zmienia się sposób określenia błędów mas poszczególnych składników. Dla układów, w których masa obu rozpuszczalników jest wyznaczana chromatograficznie (czyli za wyjątkiem układu formamid + octan etylu + bromek sodu) te błędy mas wynikają z pomiaru chromatograficznego, przy czym za wartości niepewności przyjęto odchylenia standardowe z trzech wykonanych pomiarów. Masa soli wyznaczana jest z różnicy mas naczynka z próbką (z dodatkiem rozpuszczalnika i wzorca

wewnętrznego) i mas składników wyznaczonych chromatograficznie, zatem jej niepewność może zostać przedstawiona następująco:

$$u(m_1) = \sqrt{u(m_2)^2 + u(m_3)^2 + u(m_n)^2 + u(m_r)^2 + u(m_{n+p+r})^2} \quad (5.8)$$

Gdzie indeksy 2 i 3 odnoszą się do badanych rozpuszczalników, m_n jest masą naczynka, m_r to masa roztworu wzorca wewnętrznego, a m_{n+p+r} to masa naczynka z próbką i roztworem wzorca.

Niepewność masy naczynka i masy naczynka z próbką i roztworem wzorca wynika z dokładności wagi, niepewność masy roztworu wzorca można wyznaczyć zgodnie z równaniem (5.1). Znając niepewność mas składników, niepewności ułamków molowych oblicza się równaniem (5.7).

W przypadku układu formamid + octan etylu + bromek sodu tylko niepewności masy octanu etylu wyznacza się jako odchylenie standardowe dla pomiarów chromatograficznych. W przypadku bromku sodu oblicza się ją w oparciu o niepewność miareczkowania. Błąd w tym przypadku wynika z niepewności stężenia titranta, objętości zużytej na miareczkowanie oraz masy próbki. Tę ostatnią wyznacza się wzorem (5.1). Niepewność miana natomiast ustalono jako odchylenie standardowe wartości z trzech miareczkowań, zaś niepewność objętości zależy od zużytej objętości i klasy biurety – równa była 0,01 cm³ przy miareczkowaniu próbek faz górnych oraz 0,02 cm³ przy miareczkowaniu próbek faz dolnych. Wiedząc to niepewność masy bromku sodu w próbce do miareczkowania można obliczyć zgodnie ze wzorem:

$$u(m_1) = m_1 \sqrt{\left(\frac{u(c_{AgNO_3})}{c_{AgNO_3}}\right)^2 + \left(\frac{u(V)}{V}\right)^2} \quad (5.9)$$

Gdzie V to objętość zużytego titranta, a c_{AgNO_3} jest jego stężeniem.

Jako że dla tej próbki wyznaczano tylko ilość bromku sodu to można tu wyznaczyć tylko ułamek wagowy (nie molowy), którego niepewność szacuje się w następujący sposób:

$$u(w_1) = w_1 \sqrt{\left(\frac{u(m_1)}{m_1}\right)^2 + \left(\frac{u(m_p)}{m_p}\right)^2} \quad (5.10)$$

Gdzie m_p to masa próbki.

Ten sam wzór można zastosować przy wyznaczaniu niepewności ułamka wagowego rozpuszczalnika, którego masę wyznacza się chromatograficznie, jako że też tylko jeden

składnik jest wtedy oznaczany. W końcu ułamek wagowy formamidu wyznacza się jako dopełnienie do jedności ułamków wagowych trzech składników, więc jego niepewność będzie następująca:

$$u(w_2) = \sqrt{u(w_1)^2 + u(w_3)^2} \quad (5.11)$$

Z oznaczeniami odnoszącymi się do: 1 – bromku sodu; 2 – formamidu; 3 – octanu etylu.

Chcąc przejść na ułamki molowe i wyznaczyć ich niepewności wystarczy w równaniu (5.7) podstawić za masy ułamki wagowe, a za niepewności mas – odpowiednie niepewności ułamków wagowych.

5.3. Poprawka na odparowanie

W naczynku pomiarowym tylko część objętości jest zajęta przez próbkę. Do wolnej części naczynka mogą odparować rozpuszczalniki z próbki, aż do osiągnięcia prężności pary nasyconej w danej temperaturze. Z tego powodu trzeba uwzględnić korektę na skład próbki, związany z odparowaniem jej składników:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_{2g} - n_{2g} + n_3 - n_{3g}} \quad (5.12)$$

Gdzie indeks 1 odnosi się do soli, 2 i 3 do rozpuszczalników, zaś g związana jest z częścią składnika, która przeszła do fazy gazowej. Założyłem tutaj, że sól w ogóle nie przechodzi do fazy gazowej.

Ilość odparowanej części można wyznaczyć zakładając, że pary substancji są gazem doskonałym, co prowadzi do równania:

$$n_{2g} = \frac{p_2 V_g}{RT} \quad (5.13)$$

W równaniu tym p_2 jest prężnością pary związku 2, V_g objętością fazy gazowej, R stałą gazową, a T to temperatura w trakcie pomiaru.

Objętość, którą zajmuje faza gazowa można wyznaczyć odejmując od objętości naczynka objętości poszczególnych składników. Zakładając brak nadmiarowych efektów mieszania, można to obliczyć korzystając z gęstości związków:

$$V_g = V_n - \frac{m_1}{d_1} - \frac{m_2}{d_2} - \frac{m_3}{d_3} \quad (5.14)$$

Indeks n odnosi się do naczynka, a 1 – soli, 2 i 3 – rozpuszczalników. Tutaj ze względu na niedostateczne ilości danych literaturowych założono niezależność gęstości od temperatury.

Cząstkową prężność pary można przybliżyć równaniem, przy założeniu doskonałości fazy gazowej i pomijalnej poprawce Poyntinga [299]:

$$p_i = x_i p_i^0 \gamma_i \quad (5.15)$$

Gdzie γ_i to współczynnik aktywności składnika i , a p_i^0 jest prężnością pary nasyconej czystej substancji i .

Wartości prężności par nasyconych czystych związków w danych temperaturach wyznaczono korzystając z równania Antoine'a w oparciu o współczynniki dostępne w bazie danych NIST [300]. Współczynniki aktywności wyznaczone zostały w oparciu o równanie krzywej rozpuszczalności (w przypadku pomiarów równowagi ciec-ciało stałe) lub założono doskonałość fazy ciekłej – $\gamma_2 = 1$ (dla pomiarów równowagi ciec-ciecz).

Sprawdzono, że użycie skorygowanych wartości ułamków molowych do ponownego wyznaczenia korekt nie zmienia w istotny sposób wartości poprawki. Wartość poprawki jest istotna jedynie dla pomiarów w odpowiednio wysokich temperaturach – w niższych prężność par rozpuszczalników jest dostatecznie mała.

6. Podsumowanie

W ramach rozprawy doktorskiej udało się potwierdzić, że tworzenie niewodnych układów dwufazowych jest równie powszechne co formowanie się wodnych układów dwufazowych. W wyniku badań potwierdzono istnienie luki mieszalności w ponad 300 mieszaninach trójskładnikowych, z ponad 2500 sprawdzonych. Zauważono, że ilość obserwowanych układów heterofazowych dla różnych soli maleje w przybliżeniu zgodnie z odwrotnym szeregiem Hofmeistera. Cukry w większości okazują się być lepszymi związkami do generowania luk mieszalności w badanych mieszaninach. Dla kilku wybranych układów, tj. formamid + octan etylu + NaBr, etanol + limonen + NaSCN, metanol + eter *n*-butylowy + NaSCN zbadano zakres istnienia dwóch faz ciekłych w stałych temperaturach – 298,2 oraz 313,2 K. Nie zauważono istotnej różnicy w danych pomiędzy dwoma temperaturami, dlatego dla pozostałych układów (formamid + acetonitryl + D-fruktoza, formamid + butan-1-ol + D-sorbitol, formamid + butan-1-ol + NaNO₃, formamid + pentan-1-ol + NaNO₃, formamid + pentan-1-ol + NaBr) dokonano pomiarów punktów na powierzchni binodalnej. Sprawdzone możliwość zastosowania różnych modeli do opisu zgromadzonych danych, zarówno czysto empirycznych równań korelujących, jak i modelu z podstawami teoretycznymi (NRTL).

Ponadto zbadano rozpuszczalność soli z grupy pseudohalogenków i zaobserwowano, że dla cyjanianów, tiocyjanianów i selenocyjanianów potasu, ich rozpuszczalność rośnie w szeregu KOCN < KSCN < KSeCN, przy czym różnice pomiędzy cyjanianem a tiocyjanianem są znaczne, a rozpuszczalności tiocyjanianu i selenocyjanianu są zbliżone.

Praca ta jest pierwszą opisującą tak szeroki zakres układów niewodnych mogących tworzyć lukę mieszalności. Opierają się one na prostych rozpuszczalnikach organicznych i solach/cukrach. Badania nad tymi układami można kontynuować poprzez sprawdzenie układów trójskładnikowych opartych o związki o wyższym stopniu złożoności – polimery, ciecze jonowe. Ponadto należy sprawdzić, czy odkryte przeze mnie układy dwufazowe wykazują się podobną, lepszą czy gorszą efektywnością w ekstrakcji co ATPS.

Dodatek 1

W tym dodatku przedstawione zostały dane rozpuszczalności azotanów (V), węglanów, siarczanów (VI) i fosforanów (V) metali I i II grupy układu okresowego (lit, sód, potas, rubid, cez, magnez, wapń, stront, bar) i amonu. Stan wiedzy przedstawiony jest do dnia 31.08.2023. Do sporządzenia tego zestawienia przeszukana została baza danych Reaxxys – sprawdzono dostępne dane wielkości fizycznych dla konkretnych soli. Ponadto wykorzystano bazę danych Scifinder oraz wyszukiwarkę Google Scholar do poszukiwania artykułów dotyczących rozpuszczalności tych soli. Wyszukiwanymi frazami były: „nazwa soli solubility” oraz „wzór soli solubility”, np. „lithium nitrate solubility”, „LiNO₃ solubility”.

Dla konkretnej pozycji podany jest zakres temperatur, dla których została zmierzona rozpuszczalność oraz zakres jej wartości – w większości przypadków najmniejsza wartość odpowiada temperaturze z początku zakresu, a najwyższa rozpuszczalność temperaturze z końca zakresu. Niepewność zmierzonych wielkości podana jest z tą samą jednostką co mierzona wartość lub jako pewien procent tej wartości. Indeksy $_{roztw}$ i $_{rozp}$ odnoszą się do sytuacji, w których rozpuszczalność jest podawana w ilości soli na odpowiednią ilość roztworu ($_{roztw}$) lub rozpuszczalnika ($_{rozp}$). W niektórych przypadkach autorzy publikacji nie podają tej informacji – rozsądnym jest założyć, że w takim przypadku rozpuszczalność wyrażona jest na odpowiednią masę/objętość roztworu.

Objaśnienie dodatkowych symboli stosowanych w tabeli (indeksowane objaśnienia umieszczane są w kolumnie z temperaturą):

n – liczba punktów pomiarowych

^a – dla danego układu przedstawiony jest diagram fazowy, w takiej sytuacji dolny zakres temperatur i stężeń odpowiada punktowi eutektycznemu (a w oryginalnym artykule przedstawiona jest również gałąź od rozpuszczalności w soli)

^b – brak dokładnych wartości rozpuszczalności, w źródłowym artykule dostępna jest jedynie graficzna prezentacja danych

^c – przedstawiona jest zależność temperaturowa rozpuszczalności (bez danych dla konkretnych temperatur), temperatura w równaniach podawana jest w °C

^d – jednostka stężenia nie jest podana w oryginalnym artykule

^e – rozpuszczalność nie zmienia się monotonicznie ze wzrostem temperatury (zakres stężeń przedstawia skrajne wartości rozpuszczalności)

^f – dane pochodzą z artykułów opisujących rozpuszczalność w układzie mieszanego rozpuszczalnika (z wodą), gdzie nie jest podana wprost wartość rozpuszczalności w czystym rozpuszczalniku organicznym. Podawane są tam ułamki wagowe organicznego rozpuszczalnika i soli w fazie ciekłej w stanie równowagi, a krańcowe punkty odpowiadają rozpuszczalnościom w czystych rozpuszczalnikach (ułamek wagowy rozpuszczalnika równy 0 – czysta woda). Dla najwyższego stężenia rozpuszczalnika – uzyskane w artykułach łączne ułamki wagowe z solą są bardzo zbliżone do 1, a niekiedy większe od 1 – w obu przypadkach wartość rozpuszczalności została przeskalowana na ilość rozpuszczalnika.

^g – w układzie, dla pewnego zakresu stężeń, pojawia się luka mieszalności w fazie ciekłej

^h – w artykule źródłowym rozpatrywana jest równowaga reakcji alkoholizy, przy czym podane są stężenia różnych form w roztworze. W tabeli zamieszczona została przeliczona zawartość uwzględniająca te formy oraz udział soli w każdej z nich.

DMSO – dimetylosulftolenek

THF – tetrahydrofuran

DMF – *N,N*-dimetyloformamid

NMA – *N*-metyloacetamid

NMF – *N*-metyloformamid

PEG 200 – poli(tlenek etylenu) o średniej masie cząsteczkowej równej 200 Da

TBP – fosforan tri-*n*-butylu

DMA – *N,N*-dimetyloacetamid

NMP – *N*-metylo-2-pirolidon

Tabela 7.1. Dane rozpuszczalności soli w rozpuszczalnikach niewodnych.

Sól	Rozpuszczalnik	Wzór	$T/^{\circ}\text{C}$	$u(T)/^{\circ}\text{C}$	Zakres stężeń (y)	Jedn. stężenia	$u(y)$	n	Lit.
LiNO ₃	Mocznik	CH ₄ N ₂ O	71-146,4 ^a		18,8-57,07	g/100 g _{roztw}		16	[301]
	Metanol	CH ₄ O	25		42,95	g/100 g _{rozp}		1	[98]
			23,2	0,1	61,2	g/100 g _{rozp}	1,0	1	[120]
			25-65	0,05	8,221-10,203	mol/kg	0,5%	9	[134]
	Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	25		2,99	g/100 ml _{rozp}		2	[135]
			25-45	0,1	0,0174-0,0216	uł. molowy	5%	5	[124]
	Acetamid	C ₂ H ₅ NO	25 ^{-a,b}	0,2	0,2-	uł. molowy		3	[302]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	-21-50 ^a		21,9-25,6	g/100 g _{roztw}		5	[158]
			25-65	0,05	3,985-5,191	mol/kg	0,5%	9	[134]
			25-45	0,1	0,176-0,185	uł. molowy	5%	5	[124]
			25		25,07	g/100 g _{roztw}		1	[303]
			25		47,7	g/100 g _{roztw}		1	[304]
			25		3,51	mol/l		1	[305]
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	25-45	0,1	0,232-0,270	uł. molowy	5%	5	[124]
	Etylenodiamina	C ₂ H ₈ N ₂	25-40 ^{c,d}		log ₁₀ y=0,00966T-2,2758				[306]
	Aceton	C ₃ H ₆ O	18		0,343	mol/l		1	[307]
			25		5,61	g/100 g _{roztw}		1	[308]
			10-50		0,92-1,19	mol/kg _{rozp}		6	[309]
	Węglan dimetylu	C ₃ H ₆ O ₃	25-45	0,1	(2,06-3,34)·10 ⁻⁴		uł. molowy	5%	5
Propan-1-ol	C ₃ H ₈ O	25-65	0,05	2,795-3,399	mol/kg	0,5%	9	[134]	
		25		2,20	mol/l		1	[305]	

		25		16,57	g/100 g _{roztw}		1	[310]
Propan-2-ol	C ₃ H ₈ O	25-65	0,05	2,155-2,975	mol/kg	0,5%	9	[134]
		25		14,66	g/100 g _{roztw}		1	[308]
Węglan propylenu	C ₄ H ₆ O ₃	25-45	0,1	0,0141-0,0205	uł. molowy	5%	5	[124]
THF	C ₄ H ₈ O	25		8,10	g/100 g _{roztw}		1	[311]
		25		0,996	mol/l		1	[305]
				0,85	mol/l		1	[133]
Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	25-65	0,05	2,162-2,579	mol/kg	0,5%	9	[134]
		25		12,93	g/100 g _{roztw}		1	[312]
		25		1,63	mol/l		1	[305]
Izobutanol	C ₄ H ₁₀ O	25		11,08	g/100 g _{roztw}		1	[312]
Pirydyna	C ₅ H ₅ N	0-25		27,4-37,15	g/100 ml _{rozp}		1	[135]
		25		3,61	mol/l		1	[305]
Pentan-1-ol	C ₅ H ₁₂ O	25		1,31	mol/l		1	[305]
Izopentanol	C ₅ H ₁₂ O	0-25		5,41-9,5	g/100 ml _{rozp}		2	[135]
NaNO ₃	Formamid	CH ₃ NO	25-50	40,46-45,42	g/100 g _{rozp}	1%	6	[96]
		25	1	413	g/l _{roztw}	1%	1	[93]
				1,5	g/7 ml _{rozp}		1	[313]
	Mocznik	CH ₄ N ₂ O	83,9-156,0 ^a	29,5-41,30	g/100 g _{roztw}		6	[149]
	Metanol	CH ₄ O	25	0,01	0,485	mol/kg _{rozp}	1	[142]
		25		2,936	g/100 g _{rozp}		1	[98]
		23,1	0,1	2,84	g/100 g _{rozp}		1	[120]
		25		0,41	g/100 g _{rozp}		1	[84]

		25-55		0,34-0,45	mol/kg _{rozp}		3	[314]
Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	25		0,003	mol/kg _{rozp}		1	[315]
Kwas octowy	C ₂ H ₄ O ₂	27-103 ^a	0,5	0,00122-0,00854	uł. molowy		1	[138]
Acetamid	C ₂ H ₅ NO	59- ^{a,b}	0,2	0,15-	uł. molowy		7	[302]
Etanol	C ₂ H ₆ O	25		0,036	g/100 g _{rozp}		1	[84]
		18		0,250	g/100 ml _{rozp}		1	[316]
DMSO	C ₂ H ₆ OS	^{a,b}						[317]
		45-120 ^e		29,82-34,20	g/100 g _{roztw}		6	[318]
Etylenodiamina	C ₂ H ₈ N ₂	25	0,08	33,5	g/100 g _{rozp}	0,5%	1	[90]
		25-40 ^{e,d}		log ₁₀ y=0,00429T-0,7297				[306]
DMF	C ₃ H ₇ NO	18		13,7	g/100 ml _{rozp}		1	[316]
NMA	C ₃ H ₇ NO	40		0,65	mol/l	5%	1	[97]
		32-50	0,05-0,1	12,370-13,621	g/100 g _{rozp}	0,5%	5	[104]
Propano-1,2-diol	C ₃ H ₈ O ₂	25 ^f		6,06	g/100 g _{roztw}		1	[168]
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	15-25 ^f	0,1	12,82-13,04	g/100 g _{roztw}		2	[319]
		34-45 ^f	0,05	13,43-14,43	g/100 g _{roztw}		2	[147]
Dioksan	C ₄ H ₈ O ₂	25		3	mg/100 g _{roztw}		1	[151]
Eter dietylowy	C ₄ H ₁₀ O	17		0,064	g/l _{rozp}		1	[320]
Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	20		0,019	g/10 g _{roztw}		1	[146]
		25	0,02	0,00521	mol/kg _{rozp}		1	[112]
Pirydyna	C ₅ H ₅ N	18		52	mg/100 ml _{rozp}		1	[316]
KNO ₃	Formamid	25-50		15,55-21,59	g/100 g _{rozp}	1%	6	[96]
		25	1	160	g/l _{roztw}	1%	1	[93]

		50,0	0,1	18,22			g/100 g _{roztw}	1	[321]
				1			g/6,8 ml _{rozp}	1	[313]
		-10-50 ^b							[322]
Mocznik	CH ₄ N ₂ O	109,9-146,9 ^a		0,1597-0,2402			uł. molowy	5	[174]
		109,5-151,6 ^a		24,5-36,9			g/100 g _{roztw}	8	[301]
Metanol	CH ₄ O	25		0,3795			g/100 g _{rozp}	1	[98]
		23,4	0,1	0,357		0,01	g/100 g _{rozp}	1	[120]
		25-55		0,034-0,066			mol/kg _{rozp}	3	[314]
Trichloroetylen	C ₂ HCl ₃	15		1			g/9768 g _{rozp}	1	[323]
Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	25		0,0023			mol/kg _{rozp}	1	[315]
Kwas octowy	C ₂ H ₄ O ₂	25	0,1	0,0175			mol/kg _{rozp}	1	[138]
		25		1,827			mol/l _{roztw}	1	[324]
NMF	C ₂ H ₅ NO	18-35 ^c		$y=4,95+0,046T$			g/100 g _{rozp}		[325]
Acetamid	C ₂ H ₅ NO	72 ^{-a,b}		0,06-			uł. molowy	6	[302]
Etanol	C ₂ H ₆ O	10-50		0,00708-0,0133				9	[326]
		10-50 ^b						5	[327]
DMSO	C ₂ H ₆ OS	15-40 ^c		$y=10,81+0,012T$			g/100 g _{rozp}		[325]
Etano-1,2-diol	C ₂ H ₆ O ₂	20-40 ^c		$y=3,64-0,027T+0,0015T^2$			g/100 g _{rozp}		[325]
Etylenodiamina	C ₂ H ₈ N ₂	25	0,08	0,37			g/100 g _{rozp}	4%	1 [90]
Węglan etylenu	C ₃ H ₄ O ₃	40-60	0,1	0,0248-0,0542			mol/kg _{rozp}		4 [121]
NMA	C ₃ H ₇ NO	32-50	0,05-0,1	2,518-2,823			g/100g _{rozp}	0,5%	5 [104]
		40		0,247			mol/l	5%	1 [97]
Propan-2-ol	C ₃ H ₈ O	25-40	0,01	0,062-0,098			g/100 g _{roztw}	0,006-0,002	2 [156]

	2-Metoksyetanol	C ₃ H ₈ O ₂	30-45 ^e	0,05	1,03-1,06	g/100 g _{rozp}	0,2%	4	[94]
	Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	15-25 ^f	0,1	3,34-4,19	g/100 g _{roztw}		2	[319]
			35-45 ^f	0,05	4,99-5,95	g/100 g _{roztw}		2	[147]
			34-48		y=1,1+0,19T	g/100 g _{rozp}			[325]
	Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	20		0,004	g/100 g _{roztw}		1	[146]
			25	0,02	0,83	mmol/kg _{rozp}		1	[112]
	PEG 200		b					6	[328]
RbNO ₃	Metanol	CH ₄ O	23,4	0,1	0,46	g/100 g _{rozp}	0,01	1	[120]
			25-35		0,3869-0,6585	g/100 g _{rozp}		2	[166]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	35-45		0,2119-0,02111	g/100 g _{rozp}		2	[166]
	Propan-1-ol	C ₃ H ₈ O	25-45	0,1	0,0908-0,2689	g/100 g _{roztw}	0,5%	3	[329]
	Propan-2-ol	C ₃ H ₈ O	25-45	0,1	0,0648-0,2406	g/100 g _{roztw}	0,5%	3	[329]
	Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	25-35 ^f		5,36-6,43	g/100 g _{roztw}		2	[169]
			35-45 ^f	0,05	6,94-7,95	g/100 g _{roztw}		2	[147]
	Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	20		0,0045	g/100 g _{roztw}		1	[146]
<i>tert</i> -Butanol	C ₄ H ₁₀ O	35-45	0,1	0,12981-0,1763	g/100 g _{roztw}	0,5%	2	[329]	
CsNO ₃	Metanol	CH ₄ O	23,5	0,1	0,309	g/100 g _{rozp}	0,01	1	[120]
			25-45	0,1	0,0119-0,02997	mol/kg _{rozp}	0,2%	3	[167]
			20		0,1850	g/100 ml _{roztw}		1	[330]
			25	0,1	0,308	g/100 g _{rozp}		1	[331]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	25-45	0,1	0,02708-0,01498	mol/kg _{rozp}	0,2%	3	[167]
			-10-50		0,014-3,16	g/100 g _{roztw}		4	[332]
		20		0,0439	g/100 ml _{roztw}		1	[330]	

Etano-1,2-diol	C ₂ H ₆ O ₂	25	0,1	3,84	g/100 g _{rozp}		1	[331]
		25-35 ^f		2,76-3,71			g/100 g _{roztw}	2
Aceton	C ₃ H ₆ O	20		0,00564	g/100 ml _{roztw}		1	[333]
		20		0,00564			g/100 ml _{roztw}	1
Octan metylu	C ₃ H ₆ O ₂	20		0,594	mg/100 ml _{roztw}		1	[330]
Propan-1-ol	C ₃ H ₈ O	25-45	0,1	5,972-11,11	mmol/kg _{solv}	0,2%	3	[167]
		20		0,0095			g/100 ml _{roztw}	1
Propan-2-ol	C ₃ H ₈ O	35-45	0,1	2,477-2,747	mmol/kg _{rozp}	0,2%	2	[167]
Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	25-35 ^f		2,73-3,83	g/100 g _{roztw}		2	[169]
		35-45 ^f		0,05			5,01-6,51	g/100 g _{roztw}
Butan-2-on	C ₄ H ₈ O	20		0,00162	g/100 ml _{roztw}		1	[330]
Dioksan	C ₄ H ₈ O ₂	20		0,00112	g/100 ml _{roztw}		1	[333]
Octan etylu	C ₄ H ₈ O ₂	20		00,346	mg/100 ml _{roztw}		1	[330]
Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	20		0,0032	g/100 ml _{roztw}		1	[330]
		20		0,017			g/100 g _{roztw}	1
<i>tert</i> -Butanol	C ₄ H ₁₀ O	35-45	0,1	6,947-7,198	mmol/kg _{rozp}	0,2%	2	[167]
Pirydyna	C ₅ H ₅ N	20		0,0016	g/100 ml _{roztw}		1	[333]
Acetyloaceton	C ₅ H ₈ O ₂	20		0,00402	g/100 ml _{roztw}		1	[330]
Octan <i>n</i> -butylu	C ₆ H ₁₂ O ₂	20		0,167	mg/100 ml _{roztw}		1	[330]
Octan <i>n</i> -pentylu	C ₇ H ₁₄ O ₂	20		0,204	mg/100 ml _{roztw}		1	[330]
Propiofenon	C ₉ H ₁₀ O	20		0,75	mg/100 ml _{roztw}		1	[330]
NH ₄ NO ₃	Formamid	25		66,8	g/100 g _{roztw}		1	[132]
		-6,5-42 ^b		17,4-58,6			g/100 g _{roztw}	2+

Mocznik	CH ₄ N ₂ O	44,7-169,6 ^a		53-100	g/100 g _{roztw}		18	[335]
		49-165,5 ^a		53,5-100	g/100 g _{roztw}		10	[336]
Metanol	CH ₄ O	23,4	0,1	18,4	g/100 g _{rozp}	0,3	1	[120]
		30		16,7	g/100 g _{roztw}		1	[337]
		14		13,98	g/100 g _{roztw}		1	[338]
		18,5-20,5		16,3-17,1	g/100 g _{roztw}		2	[84]
		30	0,02	16,8	g/100 g _{roztw}		1	[153]
Kwas octowy	C ₂ H ₄ O ₂	17,7-167,5 ^a	0,5	0,002832-1	uł. molowy		36	[138]
Acetamid	C ₂ H ₅ NO	38- ^{a,b}	0,2	0,32-	uł. molowy		7	[302]
		37,5-165,5 ^a		37-100	g/100 g _{roztw}		13	[336]
Etanol	C ₂ H ₆ O	30		3,6	g/100 g _{roztw}		1	[337]
		14		4,45	g/100 g _{roztw}		1	[338]
		20,5		3,8	g/100 g _{rozp}		1	[84]
		18		3,0	g/100 ml _{rozp}		1	[316]
		40-80 ^b						
DMF	C ₃ H ₇ NO	0-25	0,5	47-54	g/100 g _{rozp}	5%	2	[339]
		25-125		56,3-169,0	g/100 g _{rozp}		5	[152]
		18		49,30	g/100 ml _{rozp}		1	[316]
NMA	C ₃ H ₇ NO	40		3,281	mol/l	5%	1	[97]
Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	25	0,02	0,10607	mol/kg _{rozp}		1	[112]
Kwas octowy · monoetanolamina	C ₄ H ₁₁ NO ₃	-16 -16-50 ^b		36,6	g/100 g _{roztw}		1	[150]
Pirydyna	C ₅ H ₅ N	18		18,50	g/100 ml _{rozp}		1	[316]

		25	22,88	g/100 ml _{rozp}	1	[135]
	Kwas pikrynowy	C ₆ H ₃ N ₃ O ₇	116-165,5 ^{a,g}	3-100	g/100 g _{roztw}	[336]
	Rezorcyrol	C ₆ H ₆ O ₂	94-165,5 ^a	20-100	g/100 g _{roztw}	10 [336]
	<i>p</i> -fenylenodiamina	C ₆ H ₈ N ₂	89,5-165,5 ^a	30-100	g/100 g _{roztw}	15 [336]
	<i>m</i> -fenylenodiamina	C ₆ H ₈ N ₂	40-165,5 ^{a,g}	15-100	g/100 g _{roztw}	[336]
	Mannitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	95-165,5 ^a	48-100	g/100 g _{roztw}	10 [336]
	Cholesterol	C ₂₇ H ₄₆ O	144-165,5 ^a	3-100	g/100 g _{roztw}	12 [336]
Mg(NO ₃) ₂	Metanol	CH ₄ O	10-60	0,157-0,350	g/g _{rozp}	6 [85]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	0-80	0,0147-0,3263	g/g _{rozp}	8 [85]
Ca(NO ₃) ₂	Mocznik	CH ₄ N ₂ O	88-151,3 ^a	21,0-47,20	g/100 g _{roztw}	9 [301]
	Metanol	CH ₄ O	25	127,1	g/100 g _{rozp}	1 [98]
			10-80	1,341-1,693	g/g _{rozp}	7 [85]
			25	65,5	g/100 g _{roztw}	1 [340]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	10-80	0,462-0,918	g/g _{rozp}	8 [85]
			25	52	g/100 g _{roztw}	1 [340]
			25	42,45	g/100 g _{roztw}	1 [303]
	Aceton	C ₃ H ₆ O	0-50	0,209-0,184	g/g _{rozp}	6 [86]
			25	58,5	g/100 g _{roztw}	1 [340]
			25	3,90	g/100 g _{roztw}	1 [308]
	Octan metylu	C ₃ H ₆ O ₂	<i>T_{wrz}</i>	53	g/100 g _{roztw}	1 [341]
	Propan-1-ol	C ₃ H ₈ O	25	33,97	g/100 g _{roztw}	2% 1 [310]
			25	36,5	g/100 g _{roztw}	1 [340]
	Propan-2-ol	C ₃ H ₈ O	25	3,28	g/100 g _{roztw}	1 [308]

	2-Metoksyetanol	C ₃ H ₈ O ₂	30-120		33,2-130,6		g/100 g _{rozp}		13	[342]
	THF	C ₄ H ₈ O	25		4,07		g/100 g _{roztw}		1	[311]
	Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	25		20,41		g/100 g _{roztw}		1	[312]
	Izobutanol	C ₄ H ₁₀ O	25		6,12		g/100 g _{roztw}		1	[312]
			25		25		g/100 g _{roztw}		1	[340]
	2-Etoksyetanol	C ₄ H ₁₀ O ₂	30-120		5,9-81,2		g/100 g _{rozp}		11	[342]
	Pirydyna	C ₅ H ₅ N	25		5,75		g/100 ml _{rozp}		1	[135]
	Pentan-1-ol	C ₅ H ₁₂ O	25		13,3		g/100 g _{roztw}		1	[340]
			25		5,6		g/100 ml _{rozp}		1	[343]
	Izopentanol	C ₅ H ₁₂ O	25		4,55		g/100 ml _{rozp}		1	[135]
	2-Butoksyetanol	C ₆ H ₁₄ O ₂	30-120		58,4-27,2		g/100 g _{rozp}		7	[342]
					2,43		g/ml		1	[344]
Sr(NO ₃) ₂	Metanol	CH ₄ O	25		1,061		g/100 g _{rozp}		1	[98]
			23,2	0,1	1,08		g/100 g _{rozp}	0,05	1	[120]
			25		1,26		g/100 g _{roztw}		1	[340]
			25	0,1	1,20		g/100 g _{rozp}		1	[331]
			15-45		0,0402-0,0324		mol/kg _{rozp}		4	[345]
Etanol	C ₂ H ₆ O	15-45		0,429-0,256		mmol/kg _{rozp}		4	[345]	
		25		0,02		g/100 g _{roztw}		1	[340]	
DMSO	C ₂ H ₆ OS	25,00	0,01	20,14		g/100 g _{roztw}	(0,2% H ₂ O)	1	[346]	
Etano-1,2-diol	C ₂ H ₆ O ₂	25	0,1	36,2		g/100 g _{roztw}		1	[331]	
Aceton	C ₃ H ₆ O	25		0,02		g/100 g _{roztw}		1	[340]	
DMF	C ₃ H ₇ NO	25		34,16		g/100 g _{roztw}		1	[347]	

	NMA	C ₃ H ₇ NO	40		0,71	mol/l	5%	1	[97]
			32-50	0,05-0,1	25,341-29,240	g/100 g _{rozp}	0,5%	5	[104]
	Propan-1-ol	C ₃ H ₈ O	25		0,02	g/100 g _{roztw}		1	[340]
	2-Metoksyetanol	C ₃ H ₈ O ₂	30-120		1,66-0,187	g/100 g _{rozp}		4	[342]
	Izobutanol	C ₄ H ₁₀ O	25		0,01	g/100 g _{roztw}		1	[340]
	2-Etoksyetanol	C ₄ H ₁₀ O ₂	30-120		0,048-0,021	g/100 g _{rozp}		4	[342]
	Pirydyna	C ₅ H ₅ N	0-25		0,64-0,7	g/100 ml _{rozp}		2	[135]
	Pentan-1-ol	C ₅ H ₁₂ O	25		0,003	g/100 g _{roztw}		1	[340]
	2-Butoksyetanol	C ₆ H ₁₄ O ₂	30-120		0,023-0,015	g/100 g _{rozp}		4	[342]
	TBP	C ₁₂ H ₂₇ O ₄ P	25-27		0,81	g/100 g _{roztw}		1	[348]
Ba(NO ₃) ₂	Metanol	CH ₄ O	25		0,0480	g/100 g _{rozp}		1	[98]
			0-60		0,70-0,40	mg/g _{rozp}	7	[85]	
			25		0,5	g/100 g _{roztw}	1	[340]	
	Kwas octowy	C ₂ H ₄ O ₂	25	0,5	0,08	mmol/kg _{rozp}	10%	1	[138]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	25		0,99	mol/l		1	[349]
			25		0,005	g/100 g _{roztw}		1	[340]
			25,0		0,35	mmol/l		1	[162]
	Aceton	C ₃ H ₆ O	25		0,005	g/100 g _{roztw}		1	[340]
	NMA	C ₃ H ₇ NO	40		0,36	mol/l	5%	1	[97]
			32-50	0,05-0,1	13,440-15,04	g/100 g _{rozp}	0,5%	5	[104]
	Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	25		2,35	g/100 g _{roztw}		1	[350]
	Eter dietylowy	C ₄ H ₁₀ O	17		0,13	g/l _{rozp}		1	[320]
Li ₂ CO ₃	Metanol	CH ₄ O	21,8	0,1	0,035	g/100 g _{rozp}	0,001	1	[120]

			25		0,0555	g/100 g _{rozp}		1	[98]
			20-35		0,016-0,028	g mol/kg _{rozp}	0,0011	4	[140]
			20		0,017	g/100 g _{roztw}		1	[351]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	20-35		0,014-0,021	g mol/kg _{rozp}	0,0011	4	[140]
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	<i>T_{pok}</i>		0,014	g/10 ml		1	[137]
	DMF	C ₃ H ₇ NO	<i>T_{pok}</i>		0,003	g/10 ml		1	[137]
	Sulfolan	C ₄ H ₈ O ₂ S	<i>T_{pok}</i>		0,021	g/10 ml		1	[137]
	DMA	C ₄ H ₉ NO	<i>T_{pok}</i>		0,004	g/10 ml		1	[137]
	NMP	C ₅ H ₉ NO	<i>T_{pok}</i>		0,014	g/10 ml		1	[137]
Na ₂ CO ₃	Formamid	CH ₃ NO	25		14,5	g/l		1	[93]
	Metanol	CH ₄ O	21,8	0,1	0,22	g/100 g _{rozp}	0,01	1	[120]
			25		0,3109	g/100 g _{rozp}		1	[98]
			22	0,5	0,27	g/100 g _{roztw}		1	[159]
			15		2,1	g/l _{roztw}		1	[352]
			20-35		0,052-0,072	g mol/kg _{rozp}	0,0011	4	[140]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	20-35		0,021-0,028	g mol/kg _{rozp}	0,0011	4	[140]
			25		0,0088	g/100 ml _{rozp}		1	[284]
			25	0,01	0,018	mmol/mol	0,017	1	[139]
			20 ^h		0,25	g/100 g _{roztw}		1	[351]
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	<i>T_{pok}</i>		0,143	g/10 ml		1	[137]
	Etano-1,2-diol	C ₂ H ₆ O ₂	40-90°		0,16-0,24	mol/kg _{roztw}		6	[160]
					3,28-3,40	g/100 g _{roztw}		1	[353]
			20		3,34	g/100 g _{rozp}		1	[351]

	Aceton	C_3H_6O	22	0,5	0,02	$g/100 g_{roztw}$	1	[159]
	DMF	C_3H_7NO	T_{pok}		0,038	$g/10 ml$	1	[137]
	Glicerol	$C_3H_8O_3$	15-16		98,3	$g/100 g_{rozp}$	1	[131]
			15-20		49,56-50,0/44,1	$g/100 g_{rozp}$	3	[351]
	Sulfolan	$C_4H_8O_2S$	T_{pok}		0,031	$g/10 ml$	1	[137]
	DMA	C_4H_9NO	T_{pok}		0,021	$g/10 ml$	1	[137]
	NMP	C_5H_9NO	T_{pok}		0,208	$g/10 ml$	1	[137]
K_2CO_3	Formamid	CH_3NO	25		124	g/l_{roztw}	1	[93]
	Metanol	CH_4O	25		6,165	$g/100 g_{rozp}$	1	[98]
			T_{pok}		5,74	$g/100 g_{roztw}$	1	[42]
			25		6,0	$g/100 g_{roztw}$	1	[42]
			25-35 ^h	0,05	4,31-4,48	$g/100 g_{rozp}$	2	[354]
			20 ^h		4,38	$g/100 g_{roztw}$	1	[351]
	Etanol	C_2H_6O	20 ^h		0,05	$g/100 g_{roztw}$	1	[351]
			T_{pok}		1,63	$g/100 g_{roztw}$	1	[42]
			25		0,1114	$g/100 ml_{rozp}$	1	[284]
	DMSO	C_2H_6OS	T_{pok}		0,470	$g/10 ml$	1	[137]
			20		4,0	$mmol/100 ml_{rozp}$	1	[148]
		DMF	C_3H_7NO	T_{pok}		0,075	$g/10 ml$	1
	Propan-1-ol	C_3H_8O	22-26		0,031	$g/100 g_{roztw}$	1	[42]
	Sulfolan	$C_4H_8O_2S$	T_{pok}		0,160	$g/10 ml$	1	[137]
	DMA	C_4H_9NO	T_{pok}		0,046	$g/10 ml$	1	[137]
	NMP	C_5H_9NO	T_{pok}		0,237	$g/10 ml$	1	[137]

Rb ₂ CO ₃	Metanol	CH ₄ O	23,3	0,1	24,9	g/100 g _{rozp}	0,5	1	[120]
	Etanol	C ₂ H ₆ O			0,74	g/100 g _{rozp}		1	[355]
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	20		5,2	mmol/100 ml _{rozp}		1	[148]
Cs ₂ CO ₃	Metanol	CH ₄ O	21,1	0,1	56,1	g/100 g _{rozp}	1,0	1	[120]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	19- <i>T_{wrz}</i>		11,1-20,1	g/100 g _{rozp}		2	[356]
			30		19,02	g/100 g _{roztw}		1	[357]
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	<i>T_{pok}</i>		3,625	g/10 ml		1	[137]
	DMF	C ₃ H ₇ NO	<i>T_{pok}</i>		1,195	g/10 ml		1	[137]
	Sulfolan	C ₄ H ₈ O ₂ S	<i>T_{pok}</i>		3,950	g/10 ml		1	[137]
	DMA	C ₄ H ₉ NO	<i>T_{pok}</i>		0,490	g/10 ml		1	[137]
NMP	C ₅ H ₉ NO	<i>T_{pok}</i>		7,224	g/10 ml		1	[137]	
(NH ₄) ₂ CO ₃	Metanol	CH ₄ O	10		91	g/l _{roztw}		1	[352]
MgCO ₃	Metanol	CH ₄ O	22,8	0,1	0,004	g/100 g _{rozp}	0,0005	1	[120]
CaCO ₃	Formamid	CH ₃ NO	25		0,7	g/l		1	[93]
	Metanol	CH ₄ O	23,0	0,1	0,005	g/100 g _{rozp}	0,0005	1	[120]
			25		0,0012	g/100 g _{rozp}		1	[98]
Etanol	C ₂ H ₆ O	<i>T_{wrz}</i>		0,50	mg/l		1	[358]	
SrCO ₃	Metanol	CH ₄ O	22,0	0,1	0,001	g/100 g _{rozp}	0,0005	1	[120]
			25		0,0014	g/100 g _{rozp}		1	[98]
	Etano-1,2-diol	C ₂ H ₆ O ₂	25,00	0,02	85,27 (0,2% H ₂ O)	ppm	3,62	1	[359]
BaCO ₃	Metanol	CH ₄ O	25		0,0064	g/100 g _{rozp}		1	[98]
Li ₂ SO ₄	Formamid	CH ₃ NO	20-50	0,05	4,18-5,76	mmol/l	0,5%	5	[141]
	Metanol	CH ₄ O	23,3	0,1	0,115	g/100 g _{rozp}	0,01	1	[120]

			25		0,1261	g/100 g _{rozp}		1	[98]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	25		0,786	mg/100 g _{roztw}		1	[360]
			-20-50 ^e		1,2-5,0	mg/100 g _{roztw}		4	[157]
	1,2-Dimetoksyetan	C ₄ H ₁₀ O ₂	20-50	0,05	44,7-128,1	μmol/l	0,5-1,7	5	[145]
Na ₂ SO ₄	Formamid	CH ₃ NO	25	1	14,1	g/l _{roztw}	1%	1	[93]
			20-50	0,05	5,68-2,62	mmol/l	0,5%	5	[141]
	Metanol	CH ₄ O	40		0,0002	kg/kg _{rozp}	0,5%	1	[161]
			25		0,0113	g/100 g _{rozp}		1	[98]
			23,3	0,1	0,0015	g/100 g _{rozp}	0,0005	1	[120]
		15		0,37	g/l _{roztw}		1	[352]	
		20-50	0,1	5,55-4,15	mmol/mol _{rozp}	0,5%	4	[143]	
	Etanol	C ₂ H ₆ O	20-50	0,1	1,43-1,14	mmol/mol _{rozp}	2%	4	[143]
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	20-50	0,05	1,170-2,687	mmol/l	0,5%	5	[144]
	Propan-2-ol	C ₃ H ₈ O	20-50	0,1	0,886-0,739	mmol/mol _{rozp}	4%	4	[143]
	1,2-Dimetoksyetan	C ₄ H ₁₀ O ₂	20-50	0,05	10,2-14,5	μmol/l	0,2	5	[145]
K ₂ SO ₄	Formamid	CH ₃ NO	25	1	2,2	g/l _{roztw}	1%	1	[93]
			20-50	0,05	2,51-6,52	mmol/l	0,5%	5	[141]
			50	0,1	0,42	g/100 g _{roztw}		1	[321]
			20-50		0,336-0,358	g/100 g _{rozp}	1%	7	[96]
Metanol	CH ₄ O	25		0,0005	g/100 g _{rozp}		1	[98]	
		23,0	0,1	0,0012	g/100 g _{rozp}	0,0005	1	[120]	
		35-60		0,011-0,013	g/kg _{rozp}	(do 0,65% mol H ₂ O)	3	[361]	
	Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	25	0,1	0,1	mmol/l		1	[362]

	DMSO	C ₂ H ₆ OS	20-50	0,05	0,996-2,011	mmol/l	0,5%	5	[144]
	NMA	C ₃ H ₇ NO	40		0,03	mol/l	5%	1	[97]
			32-50	0,05-0,1	0,230-0,3170	g/100 g _{rozp}	0,5%	5	[104]
	1,2-Dimetoksyetan	C ₄ H ₁₀ O ₂	20-50	0,05	6,62-7,59	μmol/l	0,30-0,15	5	[145]
Rb ₂ SO ₄	Formamid	CH ₃ NO	20-50 ^e	0,05	5,94-7,93	mmol/l	0,5%	5	[141]
			10-40	0,1	0,68-0,69	g/100 g _{roztw}	0,5%	3	[154]
	Metanol	CH ₄ O	23,2	0,1	0,003	g/100 g _{rozp}	0,0005	1	[120]
	NMF	C ₂ H ₅ NO	10-40	0,1	0,02-0,13	g/100 g _{roztw}	0,5%	3	[154]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	0-50		0,02-0,10	g/100 g _{roztw}		5	[165]
	DMF	C ₃ H ₇ NO	25-40	0,1	0,01-0,02	g/100 g _{roztw}	0,5%	2	[154]
	1,2-Dimetoksyetan	C ₄ H ₁₀ O ₂	20-50	0,05	3,38-3,73	μmol/l	0,08	5	[145]
Cs ₂ SO ₄	Formamid	CH ₃ NO	20-50 ^e	0,05	4,20-5,76	mmol/l	0,5%	5	[141]
	Metanol	CH ₄ O	23,0	0,1	0,019	g/100 g _{rozp}	0,004	1	[120]
			25		0,01064	g/100 ml		1	[363]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	25		0,4	mg/100 ml		1	[363]
	Etano-1,2-diol	C ₂ H ₆ O ₂	15-35	0,1	0,0355-0,0394	g/g _{roztw}	0,0031	3	[155]
			25	0,1	4,73	g/100 g _{rozp}		1	[331]
	Propano-1,2-diol	C ₃ H ₈ O ₂	15-35	0,1	0,0005-0,0064	g/g _{roztw}	0,0031	3	[155]
	Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	15-35	0,1	0,1141-0,1280	g/g _{roztw}	0,0031	3	[155]
	1,2-Dimetoksyetan	C ₄ H ₁₀ O ₂	20-50	0,05	2,72-3,13	μmol/l	0,07-0,09	5	[145]
(NH ₄) ₂ SO ₄	Formamid	CH ₃ NO	25		2,64	g/100 g _{roztw}		1	[132]
	Metanol	CH ₄ O	23,2	0,1	0,027	g/100 g _{rozp}		1	[120]
	DMF	C ₃ H ₇ NO	25-100		4,26-13,2	g/100 g _{rozp}		4	[152]

	NMA	C ₃ H ₇ NO	32-50	0,05-0,1	1,045-1,308	g/100 g _{rozp}	0,5%	5	[104]
MgSO ₄	Formamid	CH ₃ NO	25	1	9,8	g/l _{roztw}	1%	1	[93]
	Metanol	CH ₄ O	15-55		2,76-1,23	mg/g _{rozp}		5	[364]
			18		1,18	g/100 g _{rozp}		1	[84]
			21,6	0,1	0,26	g/100 g _{rozp}		1	[98]
Etanol	C ₂ H ₆ O	15-55		0,25-0,16	mg/g _{rozp}		3	[364]	
CaSO ₄	Metanol	CH ₄ O	25		0,0046	g/100 g _{rozp}		1	[98]
	Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	15-16		5,17	g/100 g _{rozp}		1	[131]
SrSO ₄	Metanol	CH ₄ O	25		0,0074	g/100 g _{rozp}		1	[98]
	Etano-1,2-diol	C ₂ H ₆ O ₂	25	0,1	0,142	mg/100 g _{roztw}		1	[331]
	DMF	C ₃ H ₇ NO	25	0,1	0,0360	g/100 ml _{rozp}		1	[365]
	Glicerol	C ₃ H ₈ O ₃	25	0,1	0,055	mg/100 g _{roztw}		1	[331]
	Dioksan	C ₄ H ₈ O ₂	25	0,1	0,16	mg/100 ml _{rozp}		1	[365]
	Pirydyna	C ₅ H ₅ N	25	0,1	0,04	mg/100 ml _{rozp}		1	[365]
BaSO ₄	Metanol	CH ₄ O	25		0,0063	g/100 g _{rozp}		1	[98]
	Etanol	C ₂ H ₆ O	28		0,0533	μmol/l		1	[164]
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	21		0,026	mmol/l	0,01	1	[366]
Na ₃ PO ₄	Etano-1,2-diol	C ₂ H ₆ O ₂	30-197	0,05	5,41-9,02	g/100 g _{roztw}		2	[130]
K ₃ PO ₄	Formamid	CH ₃ NO	25	1	107	g/l _{roztw}	1%	1	[93]
			25	1	4,5	g/100 g _{rozp}		1	[129]
	Etano-1,2-diol	C ₂ H ₆ O ₂	30-197 ^h	0,05	7,34-12,36	g/100 g _{roztw}		2	[130]
Ca ₃ (PO ₄) ₂	Formamid	CH ₃ NO	25	1	11,8	g/l _{roztw}	1%	1	[93]

Dodatek 2

W tabeli 7.2 zestawione zostały dane równowagi ciecz-ciało stałe dla układów pseudohalogenek potasu (1) + amid (2). Dla każdego punktu podany jest skład fazy stałej będącej w równowadze z roztworem nasyconym, przy czym 1 oznacza czystą sól, 2 – czysty amid, zaś „s” tworzący się w układzie solwat. Niepewność ułamków molowych soli zawiera się w przedziale od 0,0001 do 0,0010, przy czym średnia wartość błędu jest na poziomie 0,0003.

Tabela 7.2. Równowaga ciecz-ciało stałe w układach pseudohalogenek potasu (1) + amid (2). Stężenia wyrażone w ułamkach molowych.

x_1	T/K	faza stała	x_1	T/K	faza stała	x_1	T/K	faza stała
KSCN (1) + formamid (2)								
0,0000	275,9	2	0,1629	273,6	s	0,3921	340,7	1
0,0176	274,2	2	0,1677	275,0	s	0,4621	364,0	1
0,0377	270,9	2	0,1788	278,6	s	0,5254	380,8	1
0,0582	266,7	2	0,1903	281,5	s	0,6092	397,3	1
0,0823	262,5	2	0,2183	286,0	s	0,7076	411,4	1
0,1005	259,5	2	0,2764	292,5	s	0,8087	426,4	1
0,1167	256,9	2	0,3175	302,4	1	0,8823	433,9	1
0,1352	263,4	s	0,3450	319,6	1	1,0000	447,8*	1
s – solwat, KSCN·2FA (?)								
KSCN (1) + <i>N</i> -metyloformamid (2)								
0,0000	270,8	2	0,2728	303,7	1	0,4506	394,7	1
0,0256	267,9	2	0,2957	327,3	1	0,5058	405,5	1
0,0493	264,5	2	0,3071	333,9	1	0,5835	417,2	1
0,0664	262,4	2	0,3189	343,0	1	0,6521	423,5	1
0,0879	258,9	2	0,3407	349,0 ^a	1	0,7259	428,9	1
0,1091	254,5	2	0,3576	362,7	1	0,8243	436,4	1
0,1363	248,1	2	0,3708	370,6	1	0,9297	443,3	1
0,2640	262,0 ^{a*}	1	0,3933	378,0	1	1,0000	447,8*	1
KSCN (1) + <i>N,N</i> -dimetyloformamid (2)								
0,0000	211,7*	2	0,2222	325,4	s	0,4947	410,1	1
0,0395	235,6*	s	0,2420	328,8	s	0,5689	424,1	1
0,0544	251,7*	s	0,2725	332,3	s	0,6407	432,0	1
0,0718	262,8	s	0,3090	334,6*	s	0,7171	437,5	1
0,1008	281,2	s	0,3512	338,6	s	0,7658	439,3	1
0,1387	299,8	s	0,3738	358,4	1	0,8547	441,8	1
0,1612	309,1	s	0,4033	377,2	1	0,9293	445,2	1
0,1950	319,5	s	0,4479	396,4	1	1,0000	447,8*	1
s – solwat, KSCN·DMF (?)								

KSeCN (1) + formamid (2)								
0,0000	275,9	2	0,0453	268,9	2	0,4542	342,7	1
0,0090	275,6	2	0,0513	267,8	2	0,5206	355,0 ^a	1
0,0150	274,0	2	0,0631	265,5	2	0,5415	365,4*	1
0,0183	273,8	2	0,0818	262,4	2	0,5565	366,7	1
0,0254	272,6	2	0,0948	260,5	2	0,5994	375,6	1
0,0258	272,3	2	0,1132	255,9	2	0,7413	398,0	1
0,0297	271,6*	2	0,2886	255,9*	1	0,8766	412,8	1
0,0327	271,3	2	0,3641	300,8	1	1,0000	426,1*	1
0,0376	270,5	2	0,4078	326,4	1			
KSeCN (1) + <i>N</i> -metyloformamid (2)								
0,0000	270,8	2	0,1291	248,7*	2	0,5604	391,0	1
0,0142	269,3	2	0,3169	285,4	1	0,6021	395,3	1
0,0261	268,3	2	0,3290	304,9	1	0,6191	398,2	1
0,0350	267,3	2	0,3639	327,9	1	0,6722	400,0	1
0,0458	265,5	2	0,3861	339,4	1	0,7317	408,1	1
0,0535	264,3	2	0,4218	363,2	1	0,8128	413,4	1
0,0620	263,7	2	0,4715	376,1	1	0,9130	420,3	1
0,0682	262,5	2	0,5096	383,0	1	1,0000	426,1*	1
0,0979	257,9	2	0,5271	387,3	1			
KSeCN (1) + <i>N,N</i> -dimetyloformamid (2)								
0,0000	211,7*	2	0,2725	334,2	s	0,4571	371,1	1
0,0421	247,8**	s	0,2768	335,1*	s	0,5502	397,4	1
0,0634	253,3**	s	0,3134	337,6	s	0,6209	407,4	1
0,0942	259,5	s	0,3515	338,1	s	0,6976	414,0	1
0,1240	281,6	s	0,3621	338,2	s	0,7887	418,7	1
0,1525	298,5	s	0,3903	338,7	s	0,9111	423,2	1
0,1927	316,5	s	0,3992	341,6	1	1,0000	426,1*	1
0,2341	328,1	s	0,4260	352,8	1			
s – solwat KSeCN·2DMF (?)								
KOCN (1) + formamid (2)								
0,0000	275,9	2	0,0679	275,3	1	0,1004	339,3	1
0,0148	274,1	2	0,0754	290,8	1	0,1079	353,9	1
0,0297	272,2	2	0,0809	305,7	1	0,1212	367,5	1
0,0491	269,7	2	0,0866	316,2	1	0,1283	368,6 ^a	1
0,0560	268,6	2	0,0932	324,3	1	1,0000	582,3*	1
KOCN (1) + <i>N</i> -metyloformamid (2)								
0,0000	270,8	2	0,0383	306,2	1	0,0425	322,9	1
0,0336	268,5	1	0,0407	318,1	1	1,0000	582,3*	1
0,0352	287,6	1	0,0422	323,4	1			

^apunkt nie został uwzględniony w korelacjach, ze względu na znaczące odstawianie od otrzymanywanej krzywej.

*zmierzone techniką różnicowej kalorymetrii skaningowej.

Dodatek 3

Odczynniki użyte w badań jakościowych przedstawione są w tabeli 7.3. W przypadku gdy czystość nie była znana dokonano pomiaru gęstości i przeprowadzono oczyszczanie związku, w sytuacji gdy znacząco odbiegała od wartości literaturowej. Zgodnie z powyższym octan metylu i cykloheksanon były oczyszczane przez destylację atmosferyczną. Natomiast *N,N*-dimetyloformamid został wstępnie oczyszczony z wody, poprzez destylację z benzenem i usunięcie azeotropu woda + benzen, a następnie przedestylowany próżniowo. Spośród soli NaI, NaSCN, CaCl₂ i CH₃COONa były suszone w suszarce próżniowej przed zastosowaniem.

Tabela 7.3 Odczynniki użyte w jakościowych badań tworzenia luki mieszalności w fazie ciekłej.

Związek	Wzór sumaryczny	Producent	Czystość ^a (masowa)	CAS
Formamid	CH ₃ NO	Sigma	0,995	75-12-7
Nitrometan	CH ₃ NO ₂	Sigma Aldrich Merck	0,990 0,98	75-52-5
Metanol	CH ₄ O	CHEMPUR Warchem	0,995 0,990	67-56-1
Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	POCH	0,999	75-05-8
NMF	C ₂ H ₅ NO	Sigma-Aldrich	0,99	123-39-7
Etanol	C ₂ H ₆ O	POCH Przedsiębiorstwo Wielobranżowe B&K	0,998 0,998	64-17-5
Etano-1,2-diol	C ₂ H ₆ O ₂	POCH	0,985	107-21-1
DMSO	C ₂ H ₆ OS	Fluka Medycyna Naturalna	Nieznane 0,999	67-68-5
Aceton	C ₃ H ₆ O	Chempur Warchem	0,995 0,990	67-64-1
Octan metylu	C ₃ H ₆ O ₂	Reachim	Nieznane	79-20-9
DMF	C ₃ H ₇ NO	Veb Laborchemie Apolda Warchem	Nieznane 0,990	68-12-2
Propan-1-ol	C ₃ H ₈ O	Acros Organics	0,99	71-23-8
Propan-2-ol	C ₃ H ₈ O	POCH	0,995	67-63-0
Butan-2-on	C ₄ H ₈ O ₂	Sigma-Aldrich	0,990	78-93-3
Octan etylu	C ₄ H ₈ O ₂	Chempur Warchem	0,995 0,990	141-78-6
DMA	C ₄ H ₉ NO	Merck	0,990	127-19-5
Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	CHEMPUR Warchem	0,995 0,990	71-36-3
Pentan-3-on	C ₅ H ₁₀ O	Aldrich Chemistry	0,99	96-22-0

Octan izopropylu	C ₅ H ₁₀ O ₂	zsyntezowany		
Pentan-1-ol	C ₅ H ₁₂ O	Sigma-Aldrich	0,99	71-41-0
		Merck-Schuchardt	0,99	
Benzen	C ₆ H ₆	Sigma-Aldrich	0,999	71-43-2
		Warchem	0,995	
Cykloheksanon	C ₆ H ₁₀ O	POCH	Nieznane	108-94-1
Cykloheksan	C ₆ H ₁₂	POCH	0,995	110-82-7
		Warchem	0,990	
Octan <i>n</i> -butylu	C ₆ H ₁₂ O ₂	CHEMPUR	0,98	123-86-4
<i>n</i> -Heksan	C ₆ H ₁₄	POCH	0,990	110-54-3
		Warchem	0,990	
Heksan-1-ol	C ₆ H ₁₄ O	Aldrich	0,99	111-27-3
Heksano-1,2-diol	C ₆ H ₁₄ O ₂	Aldrich Chemistry	0,98	6920-22-5
Toluen	C ₇ H ₈	CHEMPUR	0,997	108-88-3
		Warchem	0,995	
Heptan-2-on	C ₇ H ₁₄ O	Sigma-Aldrich	0,99	110-43-0
<i>n</i> -Heptan	C ₇ H ₁₆	Alfa Aesar	0,99	142-82-5
		Warchem	0,990	
Heptan-1-ol	C ₇ H ₁₆ O	Aldrich	0,98	111-70-6
<i>n</i> -Oktan	C ₈ H ₁₈	Przedsiębiorstwo Wielobranżowe B&K	0,990	111-65-9
Eter <i>n</i> -butylowy	C ₈ H ₁₈ O	Aldrich	0,99	142-96-1
Oktan-1-ol	C ₈ H ₁₈ O	Acros Organics	0,99	111-87-5
Propiofenon	C ₉ H ₁₀ O	Sigma-Aldrich	0,99	93-55-0
Nonan-2-on	C ₉ H ₁₈ O	Aldrich	0,99	821-55-6
Nonan-1-ol	C ₉ H ₂₀ O	Fluka	0,98	143-08-8
(<i>R</i>)-Limonen	C ₁₀ H ₁₆	Sigma Life Science	0,97	5989-27-5
Dekan-1-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	Aldrich	0,99	112-30-1
Dodekan-1-ol	C ₁₂ H ₂₆ O	Koch-Light Laboratories	Nieznane	112-53-8
Chlorek litu	LiCl	Sigma-Aldrich	0,99	7447-41-8
Chlorek sodu	NaCl	CHEMPUR	0,999	7647-14-5
		Warchem	0,998	
Chlorek potasu	KCl	POCH	0,99	7447-46-7
		Przedsiębiorstwo Wielobranżowe B&K	0,990	
Chlorek amonu	NH ₄ Cl	CHEMPUR	0,995	12125-02-9
Chlorek wapnia	CaCl ₂	POCH	Nieznane	10043-52-4
		Przedsiębiorstwo Wielobranżowe B&K	0,990	
Bromek sodu	NaBr	Sigma-Aldrich	0,99	7647-15-6
Bromek amonu	NH ₄ Br	Przedsiębiorstwo Wielobranżowe B&K	0,990	12124-97-9

Bromek potasu	KBr	Sigma-Aldrich Warchem	0,99 0,985	7758-02-3
Jodek sodu	NaI	POCH	0,99	7681-82-5
Jodek potasu	KI	POCH Przedsiębiorstwo Chemiczne Odczynniki Sp ZOO Warchem	0,995 0,99	7681-11-0
Azotan (V) sodu	NaNO ₃	Sigma-Aldrich Przedsiębiorstwo Wielobranżowe B&K	0,990 0,990	7631-99-4
Azotan (V) potasu	KNO ₃	POCH CHEMPUR	0,985	7757-79-1
Azotan (V) strontu	SrNO ₃	Przedsiębiorstwo Wielobranżowe B&K	0,990	10042-76-9
Azotan (V) baru	BaNO ₃	Przedsiębiorstwo Wielobranżowe B&K	0,994	10022-31-8
Tiocyanian sodu	NaSCN	Sigma-Aldrich	0,980	540-72-7
Tiocyanian potasu	KSCN	Sigma-Aldrich	0,99	333-20-0
Selenocyjanian potasu	KSeCN	Sigma-Aldrich	0,99	3425-46-5
Siarczan (VI) sodu	Na ₂ SO ₄	CHEMPUR	0,990	7757-82-6
Węglan litu	Li ₂ CO ₃	Warchem	0,980	554-13-2
Węglan sodu	Na ₂ CO ₃	Przedsiębiorstwo Wielobranżowe B&K	0,990	497-19-8
Wodorowęglan sodu	NaHCO ₃	POCH	0,99	144-55-8
Mrówczan sodu	HCOONa	Sigma Life Science	0,990	141-53-7
Octan sodu	CH ₃ COONa	POCH Przedsiębiorstwo Wielobranżowe B&K	0,990 0,990	127-09-3
Sacharoza	C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁	Sigma Life Science	0,995	57-50-1
D-Sorbitol	C ₆ H ₁₄ O ₆	Aldrich Chemistry	0,990	50-70-4
D-Fruktoza	C ₆ H ₁₂ O ₆	Sigma Life Science	0,99	57-48-7

DMSO – dimetylosulfotlenek; DMF – *N,N*-dimetyloformamid; NMF – *N*-metyloformamid; DMA – *N,N*-dimetyloacetamid
^a deklarowana przez producenta.

Dodatek 4

Tabela 7.4. Wpływ dodatku soli na mieszaniny rozpuszczalników z kolumn po lewej stronie. +: pojawia się luka mieszalności w fazie ciekłej, -: nie zaobserwowano pojawiania się luki mieszalności; puste: nie sprawdzono, ? – wynik niepewny.

		Anion→					Cl ⁻			Br			I ⁻		NO ₃ ⁻				SCN ⁻				
		Kation→					Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Na ⁺	K ⁺	
Formamid CH ₃ NO	Nitrometan	CH ₃ NO ₂	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	+	-	+	+	-	-	-	-
	Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Aceton	C ₃ H ₆ O	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Octan metylu	C ₃ H ₆ O ₂	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	-	-
	DMF	C ₃ H ₇ NO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Propan-1-ol	C ₃ H ₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Butan-2-on	C ₄ H ₈ O ₂	+	-	-	-	+	+	-	+	-	-	+	-	+	-	+	-	+	+	-	-	-
	Octan etylu	C ₄ H ₈ O ₂	-	+	-	-	+	+	-	+	-	+	+	+	+	-	+	-	+	+	-	-	+
	Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+	-	+	+	-	-	+
	Pentan-3-on	C ₅ H ₁₀ O	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	-
	Pentan-1-ol	C ₅ H ₁₂ O	-	+	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+	+	+	+
	Heksano-1,2-diol	C ₆ H ₁₄ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Metanol CH ₄ O	Octan etylu	C ₄ H ₈ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octan <i>n</i> -butylu		C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Eter <i>n</i> -butylowy		C ₈ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	?	-	-
Nonan-2-on		C ₉ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dekan-1-ol		C ₁₀ H ₂₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dodekan-1-ol		C ₁₂ H ₂₆ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NMF C ₂ H ₅ NO	Nitrometan	CH ₃ NO ₂	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Aceton	C ₃ H ₆ O	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Octan metylu	C ₃ H ₆ O ₂	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
	DMF	C ₃ H ₇ NO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Butan-2-on	C ₄ H ₈ O	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Octan etylu	C ₄ H ₈ O ₂	+	-	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
	Pentan-3-on	C ₅ H ₁₀ O	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Octan <i>n</i> -butylu	C ₆ H ₁₂ O ₂	+	-	-	-	+	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	+	-	-	-	-
	Heptan-2-on	C ₇ H ₁₄ O	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Oktan-1-ol	C ₈ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Propiofenon	C ₉ H ₁₀ O	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-
	Nonan-2-on	C ₉ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Nonan-1-ol	C ₉ H ₂₀ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	?	-	-	-	-	-	-	+	-	-	
Dekan-1-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	-	+	+	+	

		Anion→	Cl ⁻				Br ⁻			I ⁻		NO ₃ ⁻				SCN ⁻			
		Kation→	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Na ⁺	K ⁺	
Etanol	Octan etylu	C ₄ H ₈ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
C ₂ H ₆ O	Benzen	C ₆ H ₆	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Cykloheksan	C ₆ H ₁₂	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	
	<i>n</i> -Heksan	C ₆ H ₁₄	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	
	Toluen	C ₇ H ₈	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Heptan-2-on	C ₇ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	<i>n</i> -Heptan	C ₇ H ₁₆	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	
	<i>n</i> -Oktan	C ₈ H ₁₈	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	-	
	Eter <i>n</i> -butylowy	C ₈ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Nonan-2-on	C ₉ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	(<i>R</i>)-Limonen	C ₁₀ H ₁₆	+	-	-	-	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	+	
Etano-1,2-diol	Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
C ₂ H ₆ O ₂	Aceton	C ₃ H ₆ O	+	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Butan-2-on	C ₄ H ₈ O	+	+	-	+	+	+	+	+	-	-	+	-	+	+	-	-	
	Cykloheksanon	C ₆ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Heksan-1-ol	C ₆ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	Heptan-1-ol	C ₇ H ₁₆ O	-	-	-	-	-	-	-	-	?	-	-	-	-	-	-	+	
	Oktan-1-ol	C ₈ H ₁₈ O	-	+	-	-	-	+	+	+	+	+	+	-	+	-	+	+	
DMSO	Nitrometan	CH ₃ NO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
	C ₂ H ₆ OS	Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Aceton	C ₃ H ₆ O	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
		Octan metylu	C ₃ H ₆ O ₂	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	-	-	-	-
		Butan-2-on	C ₄ H ₈ O	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
		Octan etylu	C ₄ H ₈ O ₂	-	-	-	-	+	-	-	+	-	?	+	-	-	-	-	+
		Pentan-3-on	C ₅ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	-	+
		Octan izopropylu	C ₅ H ₁₀ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	-
		Cykloheksanon	C ₆ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Octan <i>n</i> -butylu	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	+	-	-	+	?	+	+	-	?	+	-	+
		Heksan-1-ol	C ₆ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
		Heptan-2-on	C ₇ H ₁₄ O	-	-	-	+	-	-	-	+	+	+	+	-	-	-	-	+
		Heptan-1-ol	C ₇ H ₁₆ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
		Oktan-1-ol	C ₈ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
		Nonan-2-on	C ₉ H ₁₈ O	+	-	-	+	+	-	+	+	+	+	+	-	-	-	+	+
		Nonan-1-ol	C ₉ H ₂₀ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+	-	-	-	-	+
Dekan-1-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	?	+	-	-	-	-	-	-		
Dodekan-1-ol	C ₁₂ H ₂₆ O	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+	+	+	-	-	+	+		
Aceton	Cykloheksan	C ₆ H ₁₂	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-	
	C ₃ H ₆ O	<i>n</i> -Octan butylu	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
		<i>n</i> -Heksan	C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	
		<i>n</i> -Heptan	C ₇ H ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	+	

	Anion→		Cl ⁻				Br ⁻			I ⁻		NO ₃ ⁻				SCN ⁻		
	Kation→		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺	Na ⁺	K ⁺	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Na ⁺	K ⁺	Sr ²⁺	Ba ²⁺	Na ⁺	K ⁺
Aceton C ₃ H ₆ O	Eter <i>n</i> -butylowy	C ₈ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	?	-
	Nonan-2-on	C ₉ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Dekan-1-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Dodekan-1-ol	C ₁₂ H ₂₆ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octan metylu C ₃ H ₆ O ₂	Octan <i>n</i> -butylu	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(<i>R</i>)-Limonen	C ₁₀ H ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMF C ₃ H ₇ NO	Nitrometan	CH ₃ NO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Octan etylu	C ₄ H ₈ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Pentan-3-on	C ₅ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Octan <i>n</i> -butylu	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	?	-
	Heptan-2-on	C ₇ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	-	-
	Propiofenon	C ₉ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Dekan-1-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Propan-2-ol C ₃ H ₈ O	Cykloheksan	C ₆ H ₁₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Heksan	C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Toluen	C ₇ H ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Heptan	C ₇ H ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Oktan	C ₈ H ₁₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Butan-1-ol C ₄ H ₁₀ O	Cykloheksan	C ₆ H ₁₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Heksan	C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Toluen	C ₇ H ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Heptan	C ₇ H ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Oktan	C ₈ H ₁₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octan etylu C ₄ H ₈ O ₂	Cykloheksan	C ₆ H ₁₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Heksan	C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Heptan	C ₇ H ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMA C ₄ H ₉ NO	Nitrometan	CH ₃ NO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Heptan-2-on	C ₇ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(<i>R</i>)-Limonen	C ₁₀ H ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	-	-	-	?	+
	Dekan-1-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

DMSO – dimetylsulfotlenek; DMF – *N,N*-dimetyloformamid; NMF – *N*-metyloformamid; DMA – *N,N*-dimetyloacetamid

Tabela 7.5. Wpływ dodatku soli lub cukru na mieszaniny rozpuszczalników z kolumn po lewej stronie. +: pojawia się luka mieszalności w fazie ciekłej, -: nie zaobserwowano pojawiania się luki mieszalności; puste: nie sprawdzono, ? – wynik niepewny.

	Anion→		SO ₄ ²⁻		CO ₃ ²⁻		HCO ₃ ⁻	HCOO ⁻	CH ₃ COO ⁻	Sacharoza	D-Sorbitol	D-Fruktoza
	Kation→		Na ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺				
Formamid	Nitrometan	CH ₃ NO ₂	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
CH ₃ NO	Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	-	-	-	-	-	-	?	+	+	+
	Etanol	C ₂ H ₆ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Aceton	C ₃ H ₆ O	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+
	Octan metylu	C ₃ H ₆ O ₂	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	DMF	C ₃ H ₇ NO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Propan-1-ol	C ₃ H ₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	Butan-2-on	C ₄ H ₈ O	-	-	-	-	-	-	?	+	+	+
	Octan etylu	C ₄ H ₈ O ₂	-	-	-	-	-	+	+	+	+	+
	Butan-1-ol	C ₄ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	Pentan-3-on	C ₅ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	+	+	+	+
	Pentan-1-ol	C ₅ H ₁₂ O	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	Heksano-1,2-diol	C ₆ H ₁₄ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Metanol	Octan <i>n</i> -butylu	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
CH ₄ O	Dekan-1-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
NMF	Nitrometan	CH ₃ NO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
C ₂ H ₅ NO	Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	DMSO	C ₂ H ₆ OS	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Aceton	C ₃ H ₆ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	Octan metylu	C ₃ H ₆ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	?	-	+
	DMF	C ₃ H ₇ NO	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Octan etylu	C ₄ H ₈ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+
	Pentan-3-on	C ₅ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	Octan <i>n</i> -butylu	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	?	+	-	+
	Heksan-1-ol	C ₆ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Heptan-2-on	C ₇ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	Heptan-1-ol	C ₇ H ₁₆ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	Oktan-1-ol	C ₈ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	Propiofenon	C ₉ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	-	-	+	+
	Nonan-2-on	C ₉ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
	Nonan-1-ol	C ₉ H ₂₀ O	-	-	-	-	-	-	-	+	+	+
Etanol	Benzen	C ₆ H ₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₂ H ₆ O	Cykloheksan	C ₆ H ₁₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Heksan	C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Toluen	C ₇ H ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Heptan	C ₇ H ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Oktan	C ₈ H ₁₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

	Anion→		SO ₄ ²⁻		CO ₃ ²⁻		HCO ₃ ⁻		HCOO ⁻		CH ₃ COO ⁻		Sacharoza	D-Sorbitol	D-Fruktoza
	Kation→		Na ⁺	Li ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺	Na ⁺				
DMF	Pentan-3-on	C ₅ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	?
C ₃ H ₇ NO	Octan <i>n</i> -butylu	C ₆ H ₁₂ O ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	Heptan-2-on	C ₇ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	Eter <i>n</i> -butylowy	C ₈ H ₁₈ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	+
	Propiofenon	C ₉ H ₁₀ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nonan-1-ol	C ₉ H ₂₀ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	?
	Dekan-1-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+
	Propan-2-ol C ₃ H ₈ O	Cykloheksan	C ₆ H ₁₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>n</i> -Heksan		C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Toluen		C ₇ H ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>n</i> -Heptan		C ₇ H ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
<i>n</i> -Oktan		C ₈ H ₁₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Butan-1-ol C ₄ H ₁₀ O	Cykloheksan	C ₆ H ₁₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Heksan	C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Toluen	C ₇ H ₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Heptan	C ₇ H ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Octan etylu C ₄ H ₈ O	<i>n</i> -Oktan	C ₈ H ₁₈	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Cykloheksan	C ₆ H ₁₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	<i>n</i> -Heksan	C ₆ H ₁₄	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
DMA C ₄ H ₉ NO	<i>n</i> -Heptan	C ₇ H ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Nitrometan	CH ₃ NO ₂	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Acetonitryl	C ₂ H ₃ N	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Heptan-2-on	C ₇ H ₁₄ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	(<i>R</i>)-Limonen	C ₁₀ H ₁₆	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Dekan-1-ol	C ₁₀ H ₂₂ O	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

DMSO – dimetylosulfotlenek; DMF – *N,N*-dimetyloformamid; NMF – *N*-metyloformamid; DMA – *N,N*-dimetyloacetamid

DODATEK 5

Tabela 7.6. Równowaga ciec-ciecz w układach trójskładnikowych [367]. Przedstawione ułamki molowe odnoszą się do składów na cięciwach równowagi dla fazy górnej i dolnej, wraz z wyliczonym błędem. Dane zapisane kursywą odnoszą się do faz ciekłych w równowadze z fazą stałą (równowaga ciec-ciecz-ciało stałe).

Faza dolna (d)						Faza górna (g)					
x_1^d	x_1^d	x_2^d	Δx_2^d	x_3^d	Δx_3^d	x_1^g	Δx_1^g	x_2^g	Δx_2^g	x_3^g	Δx_3^g
NaBr (1) + formamid (2) + octan etylu (3) – 298,2 K											
0,0188	0,0009	0,7177	0,0078	0,2635	0,0015	0,0026	0,0012	0,5828	0,0024	0,4146	0,0021
0,0265	0,0010	0,7504	0,0018	0,2231	0,0015	0,0024	0,0011	0,4522	0,0028	0,5454	0,0026
0,0276	0,0010	0,7024	0,0019	0,2700	0,0016	0,0023	0,0012	0,3773	0,0031	0,6204	0,0029
0,0413	0,0012	0,7521	0,0020	0,2066	0,0016	0,0013	0,0011	0,3294	0,0034	0,6693	0,0032
0,0543	0,0008	0,8126	0,0014	0,1331	0,0011	0,0010	0,0009	0,3062	0,0032	0,6928	0,0031
0,0772	0,0008	0,8250	0,0012	0,0978	0,0009	0,0004	0,0008	0,2858	0,0033	0,7138	0,0032
0,0680	0,0007	0,8310	0,0011	0,1010	0,0009	0,0005	0,0009	0,1854	0,0038	0,8141	0,0037
0,0913	0,0008	0,8240	0,0012	0,0847	0,0009	0,0003	0,0008	0,1787	0,0039	0,8210	0,0038
0,1239	0,0008	0,8029	0,0011	0,0732	0,0008	0,0003	0,0008	0,2322	0,0037	0,7675	0,0036
<i>0,1202</i>	<i>0,0009</i>	<i>0,8038</i>	<i>0,0013</i>	<i>0,0760</i>	<i>0,0010</i>	<i>0,0003</i>	<i>0,0008</i>	<i>0,1611</i>	<i>0,0041</i>	<i>0,8386</i>	<i>0,0040</i>
<i>0,1197</i>	<i>0,0009</i>	<i>0,8014</i>	<i>0,0013</i>	<i>0,0789</i>	<i>0,0009</i>	<i>0,0002</i>	<i>0,0008</i>	<i>0,1402</i>	<i>0,0041</i>	<i>0,8596</i>	<i>0,0040</i>
NaSCN (1) + etanol (2) + (R)-limonen (3) – 298,2 K											
0,0469	0,0041	0,7429	0,0039	0,2102	0,0012	0,0222	0,0043	0,6112	0,0039	0,3666	0,0018
0,0474	0,0044	0,7519	0,0042	0,2007	0,0012	0,0048	0,0054	0,4092	0,0046	0,5860	0,0028
0,0535	0,0041	0,7604	0,0040	0,1861	0,0011	0,0000	0,0050	0,3712	0,0041	0,6288	0,0028
0,0665	0,0041	0,7837	0,0040	0,1498	0,0010	0,0000	0,0054	0,2434	0,0043	0,7566	0,0033
0,0767	0,0042	0,7898	0,0041	0,1334	0,0010	0,0000	0,0056	0,2215	0,0044	0,7785	0,0034
0,0957	0,0042	0,8015	0,0041	0,1028	0,0009	0,0000	0,0055	0,2252	0,0043	0,7748	0,0034
0,0838	0,0041	0,7986	0,0040	0,1176	0,0009	0,0000	0,0056	0,2052	0,0044	0,7948	0,0034
0,0973	0,0041	0,8047	0,0040	0,0981	0,0009	0,0000	0,0054	0,1654	0,0041	0,8346	0,0035
<i>0,1045</i>	<i>0,0041</i>	<i>0,7998</i>	<i>0,0040</i>	<i>0,0957</i>	<i>0,0009</i>	<i>0,0000</i>	<i>0,0054</i>	<i>0,1461</i>	<i>0,0041</i>	<i>0,8539</i>	<i>0,0035</i>
NaSCN (1) + etanol (2) + (R)-limonen (3) – 313,2 K											
0,0591	0,0042	0,7654	0,0041	0,1755	0,0011	0,0000	0,0054	0,2954	0,0044	0,7046	0,0032
0,0700	0,0042	0,7626	0,0041	0,1674	0,0011	0,0000	0,0055	0,2838	0,0045	0,7162	0,0032

0,0818	0,0043	0,7772	0,0042	0,1410	0,0010	0,0000	0,0056	0,2534	0,0045	0,7466	0,0033
0,0847	0,0040	0,7810	0,0039	0,1344	0,0010	0,0000	0,0056	0,2230	0,0044	0,7770	0,0035
0,1053	0,0040	0,7855	0,0039	0,1092	0,0009	0,0084	0,0054	0,2682	0,0044	0,7235	0,0032
0,0946	0,0040	0,7885	0,0039	0,1169	0,0009	0,0000	0,0058	0,1990	0,0046	0,8010	0,0036
0,0987	0,0042	0,7909	0,0041	0,1104	0,0009	0,0000	0,0058	0,1970	0,0046	0,8030	0,0036

NaSCN (1) + metanol (2) + eter *n*-butylowy (3) – 298,2 K

0,0335	0,0044	0,8380	0,0043	0,1285	0,0008	0,0000	0,0061	0,4120	0,0055	0,5880	0,0026
0,0456	0,0043	0,8446	0,0042	0,1097	0,0008	0,0000	0,0068	0,3632	0,0061	0,6368	0,0029
0,0661	0,0046	0,8453	0,0045	0,0886	0,0008	0,0000	0,0072	0,3109	0,0065	0,6891	0,0032
0,0635	0,0044	0,8561	0,0043	0,0804	0,0007	0,0000	0,0072	0,2823	0,0065	0,7177	0,0032
0,0635	0,0044	0,8562	0,0043	0,0803	0,0007	0,0000	0,0070	0,2855	0,0063	0,7145	0,0032
0,0881	0,0042	0,8544	0,0042	0,0575	0,0006	0,0000	0,0076	0,2133	0,0067	0,7867	0,0035
0,1127	0,0039	0,8355	0,0039	0,0518	0,0006	0,0000	0,0078	0,2131	0,0069	0,7869	0,0036
0,1220	0,0039	0,8200	0,0039	0,0580	0,0006	0,0000	0,0080	0,2056	0,0072	0,7944	0,0035
0,1258	0,0038	0,8251	0,0038	0,0491	0,0006	0,0000	0,0081	0,1658	0,0072	0,8342	0,0038
0,1375	0,0037	0,8128	0,0037	0,0496	0,0005	0,0000	0,0061	0,1582	0,0052	0,8418	0,0032

NaSCN (1) + metanol (2) + eter *n*-butylowy (3) – 313,2 K

0,0565	0,0043	0,8302	0,0042	0,1133	0,0008	0,0000	0,0065	0,4158	0,0059	0,5842	0,0027
0,0505	0,0043	0,8377	0,0042	0,1118	0,0008	0,0000	0,0068	0,4058	0,0061	0,5942	0,0029
0,0685	0,0044	0,8447	0,0043	0,0867	0,0008	0,0000	0,0072	0,3400	0,0065	0,6600	0,0032
0,0832	0,0040	0,8414	0,0040	0,0754	0,0006	0,0000	0,0074	0,3087	0,0066	0,6913	0,0033
0,0905	0,0043	0,8453	0,0042	0,0642	0,0007	0,0000	0,0080	0,2563	0,0072	0,7437	0,0036
0,0951	0,0042	0,8446	0,0041	0,0603	0,0007	0,0000	0,0076	0,2576	0,0068	0,7424	0,0033
0,1165	0,0046	0,8357	0,0045	0,0478	0,0007	0,0000	0,0081	0,2124	0,0071	0,7876	0,0038
0,1179	0,0044	0,8363	0,0043	0,0458	0,0007	0,0000	0,0081	0,2011	0,0072	0,7989	0,0037
0,1355	0,0039	0,8253	0,0039	0,0392	0,0006	0,0000	0,0084	0,1752	0,0074	0,8248	0,0039
0,1350	0,0038	0,8276	0,0038	0,0374	0,0005	0,0000	0,0069	0,1679	0,0059	0,8321	0,0036
0,1433	0,0042	0,8192	0,0042	0,0376	0,0006	0,0000	0,0081	0,1709	0,0072	0,8291	0,0037
0,1456	0,0039	0,8151	0,0039	0,0394	0,0006	0,0000	0,0092	0,1616	0,0082	0,8384	0,0041

Dodatek 6

W tabeli 7.7 przedstawiono dane równowagi ciecz-ciecz (temperatury zmętnienia) dla zbadanych układów. Niepewność ułamków molowych substancji zawiera się w przedziale od 0,0001 do 0,0004, przy czym średnia wartość błędu jest na poziomie 0,0001.

Tabela 7.7. Równowaga ciecz-ciecz w trójskładnikowych układach z formamidem. Dla podanego składu w ułamkach molowych przedstawiona została temperatura zaniku zmętnienia (przejście z układu dwóch faz ciekłych do układu homofazowego). Układ porównawczy zawierający wodę opisany w pracy inżynierskiej autora [368].

x_1	x_2	T/K	x_1	x_2	T/K
D-Fruktoza (1) + formamid (2) + acetonitryl (3)					
0,1370	0,4047	350,54	0,0302	0,2697	325,81
0,1257	0,4096	345,11	0,0244	0,2179	335,65
0,1122	0,4154	337,48	0,0194	0,1730	343,81
0,1017	0,4201	330,56	0,0334	0,3858	279,88
0,0906	0,4250	322,34	0,0300	0,3464	291,82
0,0817	0,4290	314,82	0,0272	0,3150	300,55
0,0740	0,4325	307,67	0,0242	0,2800	309,46
0,0651	0,4365	298,33	0,0208	0,2403	318,43
0,0588	0,4394	290,77	0,0171	0,1981	326,02
0,0527	0,4423	282,29	0,0136	0,1569	331,51
0,0774	0,4310	310,21	0,0101	0,1165	334,11
0,0979	0,3483	353,66	0,0212	0,3255	281,43
0,0883	0,3513	347,29	0,0185	0,2839	293,23
0,0754	0,3554	337,25	0,0162	0,2492	301,66
0,0669	0,3582	329,45	0,0137	0,2108	309,77
0,0594	0,3608	321,98	0,0114	0,1751	315,69
0,0527	0,3632	314,74	0,0088	0,1351	320,40
0,0522	0,3635	314,64	0,0065	0,0997	321,04
0,0468	0,3654	307,67	0,0103	0,2212	290,45
0,0418	0,3672	300,60	0,0087	0,1883	297,54
0,0371	0,3689	293,09	0,0072	0,1552	303,39
0,0333	0,3703	286,17	0,0063	0,1363	304,90
0,0298	0,3716	279,16	0,0032	0,1301	279,34
0,0508	0,4432	276,19	0,0025	0,1012	284,00
0,0494	0,2717	349,83	0,1127	0,5245	297,35
0,0435	0,2728	343,14	0,1030	0,4793	310,25
0,0385	0,2738	336,69	0,0927	0,4312	321,77
0,0335	0,2749	328,90	0,0847	0,3941	329,81
0,0290	0,2760	320,57	0,0773	0,3596	338,08
0,0253	0,2769	313,37	0,0659	0,4714	286,45
0,0226	0,2776	306,47	0,0610	0,4367	295,06
0,0201	0,2782	299,87	0,0551	0,3940	305,85
0,0171	0,2790	290,36	0,0494	0,3537	316,68
0,0148	0,2797	281,90	0,0445	0,3183	326,03
0,0799	0,4961	289,12	0,0389	0,2783	335,92

0,0736	0,4570	298,55	0,0334	0,2391	344,62
0,0666	0,4139	308,66	0,0240	0,1881	349,27
0,0604	0,3753	318,11	0,0212	0,1883	342,79
0,0559	0,3470	325,36	0,0176	0,1887	332,81
0,0509	0,3164	333,43	0,0149	0,1891	325,01
0,0444	0,2758	343,55	0,0125	0,1894	315,74
0,0378	0,2350	352,46	0,0524	0,3041	340,07
0,0487	0,4354	280,97	0,0445	0,3060	330,99
0,0452	0,4044	289,54	0,0354	0,3085	318,10
0,0412	0,3682	300,02	0,0300	0,3101	308,39
0,0374	0,3343	309,42	0,0244	0,3117	296,10
0,0337	0,3011	318,12	0,0206	0,3129	285,69
D-Sorbitol (1) + formamid (2) + butan-1-ol (3)					
0,0940	0,5623	338,01	0,1282	0,6873	321,24
0,0840	0,5684	330,21	0,1166	0,6964	313,16
0,0726	0,5754	319,82	0,1076	0,7035	305,49
0,0642	0,5806	311,33	0,0995	0,7098	299,96
0,0555	0,5860	301,31	0,0912	0,7164	293,47
0,0492	0,5899	293,20	0,0838	0,7223	287,05
0,0437	0,5933	285,42	0,0757	0,7286	279,67
0,0391	0,5961	278,27	0,1617	0,7265	308,22
0,0536	0,4928	327,45	0,1467	0,7395	300,08
0,0495	0,4948	322,41	0,1346	0,7500	292,20
0,0448	0,4973	315,88	0,1230	0,7600	284,90
0,0405	0,4995	308,99	0,1131	0,7686	278,09
0,1070	0,5543	351,11	0,0286	0,2832	345,28
0,1012	0,5579	346,76	0,0255	0,2840	337,63
0,0791	0,5714	327,34	0,0230	0,2846	331,28
0,0597	0,5834	306,92	0,0725	0,7051	284,71
0,0725	0,4832	347,10	0,0613	0,5965	304,42
0,0664	0,4863	341,06	0,0572	0,5561	312,80
0,0626	0,4882	337,23	0,0529	0,5143	320,86
0,0572	0,4909	331,19	0,0475	0,4622	330,01
0,0406	0,4994	309,00	0,0429	0,4170	336,38
0,1168	0,6268	329,18	0,0378	0,3673	342,10
0,1106	0,6312	324,88	0,0347	0,3375	343,90
0,1025	0,6369	319,10	0,0645	0,6271	298,29
0,0937	0,6431	312,09	0,0688	0,6697	290,81
0,0853	0,6490	305,00	0,0748	0,7272	280,02
0,0777	0,6545	298,34	0,0950	0,5193	351,29
0,0714	0,6589	292,22	0,0872	0,5235	345,32
0,0646	0,6637	285,26	0,0789	0,5281	338,41
0,0583	0,6682	278,27	0,0707	0,5326	330,84
0,1441	0,6076	346,36	0,0619	0,5376	321,87
0,1343	0,6144	340,77	0,0548	0,5416	313,69
0,1244	0,6214	334,58	0,0486	0,5451	305,78
0,0918	0,6444	310,45	0,0429	0,5484	297,61
0,0421	0,3987	338,50	0,1144	0,7437	295,22

0,0379	0,4003	331,94	0,1030	0,6692	314,62
0,0343	0,4018	325,37	0,0973	0,6321	320,89
0,0303	0,4034	318,21	0,0900	0,5852	329,80
0,0536	0,3947	354,25	0,0852	0,5539	337,48
0,0486	0,3964	347,86	0,0792	0,5150	344,58
0,0453	0,3976	342,56	0,0674	0,5305	330,68
0,0342	0,4018	325,55	0,0631	0,4965	337,86
0,1533	0,6675	337,12	0,0574	0,4515	346,17
0,1381	0,6795	327,91	0,0527	0,4149	351,62
NaNO ₃ (1) + formamid (2) + butan-1-ol (3)					
0,0753	0,5965	330,26	0,1563	0,7571	331,13
0,0686	0,6007	321,25	0,1419	0,7700	317,24
0,0618	0,6051	311,70	0,1325	0,7785	304,35
0,0550	0,6094	301,84	0,1243	0,7858	297,48
0,0482	0,6138	291,46	0,1132	0,7958	292,38
0,0416	0,6180	280,90	0,0952	0,8119	276,44
0,0887	0,5880	354,87	0,1576	0,7560	329,48
0,0809	0,5929	344,35	0,1481	0,7645	322,25
0,0719	0,5986	331,89	0,1350	0,7762	311,86
0,1042	0,5788	378,18	0,1244	0,7857	291,73
0,0981	0,5823	369,41	0,0633	0,5250	347,76
0,0902	0,5871	358,54	0,0585	0,5275	339,32
0,0824	0,5919	346,55	0,0534	0,5302	330,41
0,0757	0,5962	337,62	0,0481	0,5331	320,82
0,0688	0,6005	328,02	0,0429	0,5360	310,77
0,062	0,6049	317,80	0,0377	0,5389	300,26
0,0544	0,6098	306,24	0,0323	0,5419	289,05
0,0479	0,6140	296,02	0,0275	0,5446	278,06
0,1439	0,7049	352,75	0,0745	0,5193	365,62
0,1324	0,7143	344,33	0,0685	0,5222	355,35
0,1224	0,7225	335,42	0,0413	0,4234	344,16
0,1114	0,7314	325,27	0,0380	0,4248	336,76
0,0973	0,7430	311,72	0,0343	0,4264	327,14
0,0864	0,7520	300,41	0,0302	0,4282	316,57
0,0774	0,7593	291,12	0,0256	0,4302	303,93
0,0692	0,7661	282,06	0,0219	0,4318	292,46
0,1723	0,6821	384,26	0,0178	0,4336	278,42
0,1601	0,6918	373,10	0,0193	0,3258	312,14
0,1494	0,7005	363,13	0,0167	0,3266	301,19
0,1385	0,7093	352,85	0,0144	0,3274	291,23
0,1075	0,7346	321,95	0,0508	0,7343	272,68
0,1034	0,6603	343,62	0,0474	0,6855	278,57
0,0959	0,6658	334,66	0,0442	0,6389	284,70
0,0872	0,6721	324,42	0,0402	0,5814	293,57
0,0792	0,6780	315,14	0,0365	0,5278	301,70
0,0707	0,6842	304,84	0,0329	0,4753	308,42
0,0626	0,6902	294,63	0,0296	0,4278	315,10
0,0546	0,6960	284,29	0,0261	0,3765	319,86

0,1214	0,6472	365,52	0,0330	0,4762	309,48
0,1114	0,6544	354,55	0,0457	0,6601	282,03
NaNO ₃ (1) + formamid (2) + pentan-1-ol (3)					
0,0540	0,6248	375,20	0,0345	0,8684	291,49
0,0477	0,6289	362,62	0,0757	0,7127	377,28
0,0419	0,6327	351,44	0,0647	0,7212	360,43
0,0360	0,6365	340,32	0,0571	0,7269	348,86
0,0298	0,6406	328,26	0,0494	0,7329	337,91
0,0223	0,6455	316,09	0,0425	0,7382	328,30
0,0153	0,6502	300,79	0,0349	0,7440	308,06
0,0093	0,6541	286,41	0,0325	0,7459	312,31
0,0701	0,7981	345,09	0,0264	0,7506	303,64
0,0623	0,8048	336,05	0,0190	0,7563	292,62
0,0538	0,8120	326,37	0,0133	0,7607	283,88
0,0445	0,8201	315,75	0,0425	0,7382	325,92
0,0346	0,8285	304,25	0,0197	0,3856	356,58
0,0259	0,8360	293,65	0,0155	0,3871	338,05
0,0225	0,8389	289,28	0,0134	0,3879	328,39
0,1008	0,7720	378,38	0,0116	0,3886	320,14
0,0898	0,7813	365,32	0,0097	0,3893	310,57
0,0805	0,7892	354,95	0,0073	0,3903	297,86
0,0464	0,5215	379,38*	0,0055	0,3910	287,02
0,0393	0,5248	361,73*	0,0225	0,3846	369,81
0,0316	0,5287	343,42*	0,0196	0,3856	357,24
0,0272	0,5311	333,20*	0,0179	0,3862	348,90
0,0219	0,5339	320,86*	0,0344	0,5403	360,73
0,0179	0,5361	311,01	0,0297	0,5429	348,30
0,0140	0,5382	301,19	0,0257	0,5451	337,80
0,0104	0,5402	291,43	0,0217	0,5473	327,39
0,0070	0,5420	282,15	0,0181	0,5493	317,86
0,0435	0,5224	385,86	0,0140	0,5516	301,87
0,0355	0,5266	366,22	0,0179	0,5495	317,05
0,0247	0,5324	336,75	0,0131	0,5521	303,48
0,0635	0,8423	323,40	0,0097	0,5540	292,93
0,0546	0,8503	313,29	0,0061	0,5561	281,10
0,0424	0,8613	300,69	0,0231	0,8714	282,85
0,0332	0,8695	289,63	0,0223	0,8398	288,68
0,0240	0,8778	279,80	0,0212	0,8011	292,78
0,1087	0,8018	368,81	0,0201	0,7591	295,34
0,0996	0,8099	359,44	0,0187	0,7054	298,62
0,0883	0,8200	347,32	0,0171	0,6448	302,92
0,0772	0,8300	335,15	0,0154	0,5810	306,79
0,0689	0,8375	326,54	0,0133	0,5033	309,89
0,0602	0,8453	318,37	0,0111	0,4200	312,35
0,0513	0,8533	309,40	0,0199	0,7506	295,39
0,0434	0,8603	301,26			
NaBr (1) + formamid (2) + pentan-1-ol (3)					
0,0650	0,6190	342,75	0,1099	0,7303	366,71

0,0561	0,6248	333,66	0,1030	0,7359	359,73
0,0478	0,6303	324,69	0,0462	0,4360	338,32
0,0378	0,6369	313,91	0,0394	0,4390	328,59
0,0290	0,6427	304,06	0,0320	0,4424	318,68
0,0197	0,6489	292,58	0,0247	0,4457	308,74
0,0922	0,6013	375,89	0,0174	0,4490	297,36
0,0832	0,6070	364,42	0,0119	0,4515	287,12
0,0732	0,6135	352,36	0,0182	0,3235	299,03
0,0820	0,6858	348,12	0,0159	0,3243	294,53
0,0732	0,6923	339,40	0,0126	0,3254	287,77
0,0650	0,6985	331,60	0,0093	0,3264	280,04
0,0556	0,7054	322,80	0,1169	0,7846	355,58
0,0448	0,7135	312,63	0,1034	0,7965	343,61
0,0353	0,7207	303,42	0,0918	0,8068	333,68
0,0255	0,7280	293,36	0,0814	0,8160	325,24
0,1047	0,6693	374,49	0,0714	0,8249	317,33
0,0957	0,6757	363,82	0,0611	0,8341	309,10
0,0866	0,6824	353,65	0,0511	0,8429	300,29
0,0616	0,5336	350,54	0,0407	0,8522	292,59
0,0524	0,5386	338,74	0,0506	0,8187	306,07
0,0450	0,5428	329,79	0,0484	0,7834	309,04
0,0365	0,5476	319,46	0,0451	0,7287	311,68
0,0268	0,5531	307,43	0,0420	0,6787	313,93
0,0174	0,5584	294,26	0,0394	0,6368	315,65
0,0134	0,5607	287,82	0,0369	0,5963	316,72
0,0795	0,5235	374,69	0,0337	0,5451	316,93
0,0728	0,5272	365,22	0,0306	0,4952	315,93
0,0676	0,5300	357,64	0,0275	0,4439	313,25
0,0958	0,7417	350,23	0,0242	0,3911	308,55
0,0836	0,7516	339,26	0,0205	0,3317	302,98
0,0734	0,7600	330,42	0,0535	0,8644	295,62
0,0613	0,7699	320,10	0,0521	0,8417	302,40
0,0496	0,7795	310,13	0,0471	0,7609	310,39
0,0388	0,7884	300,01	0,0110	0,1778	273,31
0,0276	0,7975	290,30	0,0168	0,2710	292,80
0,1209	0,7215	376,49	0,0142	0,2299	285,62
D-Fruktoza (1) + woda (2) + acetonitryl (3)					
0,0366	0,7804	310,76	0,0177	0,7812	292,21
0,0360	0,7661	314,47	0,0173	0,7634	294,80
0,0352	0,7500	317,83	0,0168	0,7431	297,12
0,0347	0,7388	319,66	0,0164	0,7230	299,11
0,0340	0,7251	321,87	0,0159	0,7034	300,78
0,0334	0,7111	323,58	0,0155	0,6829	302,46
0,0327	0,6975	325,73	0,0150	0,6624	304,26
0,0320	0,6822	327,78	0,0145	0,6408	306,38
0,0312	0,6640	330,48	0,0138	0,6104	309,79
0,0312	0,6640	330,55	0,0284	0,7746	305,24
0,0302	0,6424	333,17	0,0269	0,7329	312,13

0,0293	0,6246	335,73	0,0253	0,6883	317,40
0,0285	0,6061	338,37	0,0239	0,6509	321,72
0,0276	0,5876	341,16	0,0225	0,6116	326,88
0,0269	0,5727	343,45	0,0206	0,5599	334,36
0,0251	0,5339	349,19	0,0189	0,5154	340,75
0,0236	0,5033	353,69	0,0171	0,4654	347,12
0,0117	0,2672	353,92	0,0156	0,7646	291,93
0,0130	0,7551	290,13	0,0240	0,7838	297,88
0,0127	0,7397	291,58	0,0229	0,7469	303,87
0,0125	0,7253	292,80	0,0217	0,7080	308,52
0,0121	0,7033	294,40	0,0203	0,6640	313,09
0,0117	0,6786	296,09	0,0190	0,6218	318,27
0,0112	0,6532	298,04	0,0177	0,5771	324,49
0,0108	0,6299	300,02	0,0162	0,5286	331,21
0,0104	0,6061	302,34	0,0146	0,4768	337,90
0,0101	0,5852	304,44	0,0129	0,4224	343,58
0,0097	0,5630	306,74	0,0524	0,7985	314,78
0,0091	0,5278	310,44	0,0501	0,7631	326,70
0,0069	0,4788	309,34	0,0477	0,7267	335,02
0,0063	0,4419	312,60	0,0451	0,6870	341,58
0,0059	0,4088	315,43	0,0422	0,6434	347,69
0,0055	0,3839	316,59	0,0395	0,6021	353,95
0,0051	0,3553	318,97	0,0366	0,5582	360,99
0,0040	0,2801	317,90	0,0440	0,8133	303,55
0,0044	0,7301	278,67	0,0423	0,7817	314,97
0,0042	0,7129	279,39	0,0402	0,7428	323,91
0,0041	0,6895	279,98	0,0382	0,7055	330,22
0,0039	0,6582	280,80	0,0360	0,6654	335,66
0,0037	0,6244	281,80	0,0337	0,6229	341,58
0,0035	0,5919	282,77	0,0313	0,5776	348,59
0,0032	0,5474	283,01	0,0287	0,5297	356,08
0,0031	0,5168	283,97	0,0261	0,4820	362,97
0,0028	0,4735	285,29	0,0663	0,7748	328,66
0,0026	0,4367	286,41	0,0631	0,7374	340,26
0,0024	0,3993	287,43	0,0598	0,6980	349,87
0,0021	0,3583	288,60	0,0561	0,6552	356,18
0,0020	0,3326	289,45	0,0765	0,7554	337,53
0,0019	0,3204	289,56	0,0725	0,7165	349,81
0,0181	0,7979	289,11	0,0684	0,6753	359,22

* Pomiary o dużych odchyleniach (wyjaśnione w rozdziale 4.3.4)

Dodatek 7

Wyprowadzenie wzoru na niepewność ułamka molowego.

Dla n -składnikowego roztworu, ułamek molowy n -tego składnika definiowany jest następująco:

$$x_n = \frac{n_n}{n_1+n_2+\dots+n_n} \quad (7.1)$$

Gdzie $n_1, n_2 \dots$ to liczby moli poszczególnych składników.

Niepewność ułamka molowego zależy od niepewności wyznaczenia liczby moli poszczególnych składników. Zgodnie z metodą Gaussa odpowiednie wyrażenie będzie miało postać następująca:

$$u(x_n) = \sqrt{\left(\frac{\partial x_n}{\partial n_1} u(n_1)\right)^2 + \left(\frac{\partial x_n}{\partial n_2} u(n_2)\right)^2 + \dots + \left(\frac{\partial x_n}{\partial n_n} u(n_n)\right)^2} \quad (7.2)$$

Obliczenie poszczególnych pochodnych doprowadzi do następującej postaci:

$$u(x_n) = \sqrt{\left(\frac{-n_n}{(n_1+n_2+\dots+n_n)^2} u(n_1)\right)^2 + \left(\frac{-n_n}{(n_1+n_2+\dots+n_n)^2} u(n_2)\right)^2 + \dots + \left(\frac{(n_1+n_2+\dots+n_n)-n_n}{(n_1+n_2+\dots+n_n)^2} u(n_n)\right)^2} \quad (7.3)$$

W każdym nawiasie poza n -tym otrzymujemy ułamek molowy n -tego składnika (co obniża potęgę mianowników). Teraz wartość w każdym nawiasie mnożymy przez 1 w odpowiedniej postaci ($\frac{n_1}{n_1}, \frac{n_2}{n_2} \dots$):

$$u(x_n) = \sqrt{\left(\frac{x_n n_1}{(n_1+n_2+\dots+n_n)} u(n_1)\right)^2 + \left(\frac{x_n n_2}{(n_1+n_2+\dots+n_n)} u(n_2)\right)^2 + \dots + \left(\frac{\frac{n_n}{n_n}(n_1+n_2+\dots+n_{n-1})}{(n_1+n_2+\dots+n_n)^2} u(n_n)\right)^2} \quad (7.4)$$

W ten sposób możemy uzyskać ułamki molowe poszczególnych składników w kolejnych nawiasach. Jeśli dodatkowo w ostatnim nawiasie podzielimy sumę moli przez mianownik to otrzymamy sumę ułamków molowych:

$$u(x_1) = \sqrt{\left(x_n x_1 \frac{u(n_1)}{n_1}\right)^2 + \left(x_n x_2 \frac{u(n_2)}{n_2}\right)^2 + \dots + \left(x_n (x_1 + x_2 + \dots + x_{n-1}) \frac{u(n_n)}{n_n}\right)^2} \quad (7.5)$$

Wzór ten można zamienić na zależność względem mas poszczególnych związków, korzystając z poniższej zależności – zakładającej pomijalność niepewności masy molowej:

$$\frac{u(n_i)}{n_i} = \frac{u(m_i)}{m_i} \quad (7.6)$$

Ostatecznie uzyskując szukany wzór:

$$u(x_n) = x_n \sqrt{\left(x_1 \frac{u(m_1)}{m_1}\right)^2 + \left(x_2 \frac{u(m_2)}{m_2}\right)^2 + \dots + \left((x_1 + x_2 + \dots + x_{n-1}) \frac{u(m_n)}{m_n}\right)^2} \quad (7.7)$$

8. Bibliografia

- [1] A.D. Diamond, J.T. Hsu, Aqueous two-phase systems for biomolecule separation, *Advances in Biochemical Engineering/Biotechnology*. 47 (1992) 89–134. <https://doi.org/10.1007/bfb0046198>.
- [2] M. Iqbal, Y. Tao, S. Xie, Y. Zhu, D. Chen, X. Wang, L. Huang, D. Peng, A. Sattar, M.A.B. Shabbir, H.I. Hussain, S. Ahmed, Z. Yuan, Aqueous two-phase system (ATPS): an overview and advances in its applications, *Biological Procedures Online*. 18 (2016) 18. <https://doi.org/10.1186/s12575-016-0048-8>.
- [3] R.E. Treybal, *Liquid extraction*, 1st edition, McGraw Hill Book Company Inc., New York, 1951, strony 13-20.
- [4] M.W. Beijerinck, Ueber eine Eigentümllichkeit der löslichen Stärke, *Zentralblatt für Bakteriologie, Parasitenkunde und Infektionskrankheiten*. 2 (1896) 697–699.
- [5] P.A. Albertsson, Chromatography and partition of cells and cell fragments, *Nature*. 177 (1956) 771–774. <https://doi.org/10.1038/177771a0>.
- [6] M.O. Toledo, F.O. Farias, L. Igarashi-Mafra, M.R. Mafra, Salt effect on ethanol-based aqueous biphasic systems applied to alkaloids partition: An experimental and theoretical approach, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 64 (2019) 2018–2026. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8B01024>.
- [7] Y. Wang, S. Hu, Y. Yan, W. Guan, Liquid-liquid equilibrium of potassium/sodium carbonate + 2-propanol/ethanol + water aqueous two-phase systems and correlation at 298.15 K, *CALPHAD*. 33 (2009) 726–731. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2009.09.006>.
- [8] Y. Wang, Y. Mao, J. Han, Y. Liu, Y. Yan, Liquid-liquid equilibrium of potassium phosphate/potassium citrate/sodium citrate + ethanol aqueous two-phase systems at (298.15 and 313.15) K and correlation, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 55 (2010) 5621–5626. <https://doi.org/10.1021/je100501f>.
- [9] Y. Wang, Y. Yan, S. Hu, J. Han, X. Xu, Phase diagrams of ammonium sulfate + ethanol/1-propanol/2-propanol + water aqueous two-phase systems at 298.15 K and correlation, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 55 (2010) 876–881. <https://doi.org/10.1021/je900504e>.
- [10] J. Sun, B. Rao, L. Zhang, Y. Shen, D. Wei, Extraction of acetoin from fermentation broth using an acetone/phosphate aqueous two-phase system, *Chemical Engineering Communications*. 199 (2012) 1492–1503. <https://doi.org/10.1080/00986445.2012.683901>.
- [11] Y. Lu, T. Hao, S. Hu, J. Han, Z. Tan, Y. Yan, Measurement and correlation of phase diagram data for acetone and sulfate aqueous two-phase systems at different temperatures, *Thermochimica Acta*. 568 (2013) 209–217. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.07.002>.
- [12] F. Moradi, J. Rahbar Shahrouzi, Phase equilibrium and partitioning of cephalosporins (cephalexin, cefazolin, cefixime) in aqueous two-phase systems based on carbohydrates (glucose, fructose, sucrose, maltose) / acetonitrile, *Fluid Phase Equilibria*. 507 (2020) 112388. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.112388>.
- [13] P.L. Santos, L.N.S. Santos, I.N. Souza, R.L. Souza, C.M.F. Soares, Á.S. Lima, Acetonitrile and Na⁺ or K⁺ salts as constituents of the aqueous two-phase system: Equilibrium data and capsaicin purification, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 64 (2019) 4132–4141. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.9b00526>.
- [14] G. de B. Cardoso, T. Mourão, F.M. Pereira, M.G. Freire, A.T. Fricks, C.M.F. Soares, Á.S. Lima, Aqueous two-phase systems based on acetonitrile and carbohydrates and their

- application to the extraction of vanillin, *Separation and Purification Technology*. 104 (2013) 106–113. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.11.001>.
- [15] K.M. Sousa, G.G.E.L.O. Maciel, F.S. Buarque, A.J. Santos, M.N. Marques, E.B. Cavalcanti, C.M.F. Soares, Á.S. Lima, Novel phase diagrams of aqueous two-phase systems based on tetrahydrofuran + carbohydrates + water: Equilibrium data and partitioning experiments, *Fluid Phase Equilibria*. 433 (2017) 1–9. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.11.001>.
- [16] K.M. Sousa, L.H.Z. Merlo, M.N. Marques, E.B. Cavalcanti, R.L. Souza, C.M.F. Soares, A.S. Lima, Partitioning of diuron in a novel aqueous two-phase system based on polyols and tetrahydrofuran, *Fluid Phase Equilibria*. 429 (2016) 325–330. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2016.08.012>.
- [17] R.L. Souza, R.A. Lima, J.A.P. Coutinho, C.M.F. Soares, Á.S. Lima, Novel aqueous two-phase systems based on tetrahydrofuran and potassium phosphate buffer for purification of lipase, *Process Biochemistry*. 50 (2015) 1459–1467. <https://doi.org/10.1016/j.procbio.2015.05.015>.
- [18] H. Kopp, *Weingeist und die verschiedenen Aetherarten*, w: *Geschichte der Chemie Tom 4*, Braunschweig: F. Vieweg und Sohn, 1843: strony 273-330 (275).
- [19] Firnhaber, Ueber die Verbindungen zwischen Natron und Schwefelsäure, insbesondere in Beziehung auf ihre Lösungsverhältnisse, *Archiv des Apotheker-Vereins in Nördlichen Deutschland für die Pharmazie und ihre Hilfswissenschaften*. 7 (1824) 151–181.
- [20] R. Brandes, Beiträge zur Kenntnifs einiger Manganverbindungen, *Poggendorf's Annalen*. 20 (1830) 556–589.
- [21] H. Schiff, Ueber das Lösungsvermögen des wässerigen Weingeists, *Annalen der Chemie und Pharmacie*. 42 (1861) 362–372.
- [22] B.S. Proctor, On solution, *The Chemical News*. 9 (1864) 25–26.
- [23] J. Traube, O. Neuberg, Über Schichtenbildung in Gemischen von Alkohol, Wasser und Salzen oder Basen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 1U (1887) 509–515. <https://doi.org/10.1515/zpch-1887-0152>.
- [24] M.H. Lescoeur, Sur la dissociation des hydrates salins et des composés analogues, *Annales de Chimie et de Physique*. 7 (1896) 537–550.
- [25] G. Bodländer, Über die Löslichkeit einiger Stoffe in Gemischen von Wasser und Alkohol, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 7 (1891) 308–322. <https://doi.org/10.1515/zpch-1895-1652>.
- [26] C.E. Linebarger, On the formation of layers in solutions of salts in mixtures of water and organic liquids, *American Chemical Journal*. 14 (1892) 380–398.
- [27] L. Henry, Sur les hydrates des alkyl-amines, *Bulletins de l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique*. 3 (1894) 448–474.
- [28] M.P. Parmentier, Sur la solubilité de l'hyposulfite de soude dans l'alcool, *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences*. 122 (1896) 135–137. <https://gallica.bnf.fr/ark:/12148/bpt6k30780/f137.item>.
- [29] H.P. Cady, Naphthalene and aqueous acetone, *Journal of Physical Chemistry*. 2 (1898) 168–170. <https://doi.org/10.1021/j150003a003>.
- [30] H.A. Bathrick, Precipitation of salts, *Journal of Physical Chemistry*. 1 (1896) 157–169. <https://doi.org/10.1021/j150585a003>.
- [31] J.F. Snell, Potassium chlorid and aqueous acetone, *Journal of Physical Chemistry*. 2 (1898) 457–491. <https://doi.org/10.1021/j150008a001>.

- [32] N. Dodge, L.C. Graton, Alcohol, water and potassium nitrate, *Journal of Physical Chemistry*. 2 (1898) 498–501. <https://doi.org/10.1021/j150008a004>.
- [33] B.R. de Bruyn, Beitrag zur Kenntnis der Gleichgewichte mit zwei flüssigen Phasen in Systemen von einem Alkalisalz, Wasser und Alkohol, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 32U (1900) 63–115. <https://doi.org/10.1515/zpch-1900-3204>.
- [34] C.H. Ketner, Gleichgewichte im System: Natriumkarbonat, Äthylalkohol und Wasser, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 39U (1902) 641–690. <https://doi.org/10.1515/zpch-1902-3943>.
- [35] G.S. Newth, LXVII. – Note on partially miscible aqueous inorganic solutions, *Journal of Chemical Society, Transactions*. 77 (1900) 775–778. <https://doi.org/10.1039/CT9007700775>.
- [36] W. Herz, M. Knoch, Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen I, *Zeitschrift für Anorganische Chemie*. 41 (1905) 315–324. <https://doi.org/10.1002/zaac.19040410119>.
- [37] W. Herz, M. Knoch, Über Löslichkeiten in Lösungsmittelgemengen II, *Zeitschrift für Anorganische Chemie*. 45 (1905) 262–269. <https://doi.org/10.1002/zaac.19050450126>.
- [38] J.M. Bell, Dimeric equilibria, *Journal of Physical Chemistry*. 9 (1905) 531–555. <https://doi.org/10.1021/j150070a001>.
- [39] A. Fleckenstein, Eigenschaften von Salzlosungen in Gemischen von Alkohol und Wasser, *Physikalische Zeitschrift*. 6 (1905) 419–422.
- [40] J. Timmermans, Die kritische Lösungstemperatur von ternären Gemengen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 58U (1907) 129–213. <https://doi.org/10.1515/zpch-1907-5804>.
- [41] G.B. Frankforter, L. Cohen, Equilibria in the systems, water, acetone and inorganic salts, *Journal of the American Ceramic Society*. 36 (1914) 1103–1134. <https://doi.org/10.1021/ja02183a005>.
- [42] G.B. Frankforter, F.C. Frary, Equilibria in systems containing alcohols, salts and water, including a new method of alcohol analysis, *Journal of Physical Chemistry*. 17 (1913) 402–473. <https://doi.org/10.1021/j150140a004>.
- [43] W.H. Krug, K.P. McElroy, The behaviour of sugar solution with acetone, *Journal of Analytical and Applied Chemistry*. 6 (1892) 153–154.
- [44] L. Crismer, Sur le mécanisme des précipitations physiques Précipitation de l'antypyridine et de la pyridine par le sulfate d'ammonium, le carbonate de potassium et l'hyposulfite de sodium, *Mémoires Couronnés et Autres Mémoires Publiés par l'Académie Royale des Sciences, des Lettres et des Beaux-Arts de Belgique*. 58 (1899).
- [45] K.E. Gutowski, G.A. Broker, H.D. Willauer, J.G. Huddleston, R.P. Swatoski, J.D. Holbrey, R.D. Rogers, Controlling the aqueous miscibility of ionic liquids: Aqueous biphasic systems of water-miscible ionic liquids and water-structuring salts for recycle, metathesis, and separations, *Journal of the American Chemical Society*. 125 (2003) 6632–6633. <https://doi.org/10.1021/ja0351802>.
- [46] M.G. Freire, A.F.M. Cláudio, J.M.M. Araújo, J.A.P. Coutinho, I.M. Marrucho, J.N. Canongia Lopes, L.P.N. Rebelo, Aqueous biphasic systems: A boost brought about by using ionic liquids, *Chemical Society Reviews*. 41 (2012) 4966–4995. <https://doi.org/10.1039/c2cs35151j>.
- [47] Z. Li, Y. Pei, H. Wang, J. Fan, J. Wang, Ionic liquid-based aqueous two-phase systems and their applications in green separation processes, *TrAC - Trends in Analytical Chemistry*. 29 (2010) 1336–1346. <https://doi.org/10.1016/j.trac.2010.07.014>.

- [48] M.G. Freire, C.L.S. Louros, L.P.N. Rebelo, J.A.P. Coutinho, Aqueous biphasic systems composed of a water-stable ionic liquid + carbohydrates and their applications, *Green Chemistry*. 13 (2011) 1536–1545. <https://doi.org/10.1039/c1gc15110j>.
- [49] J.F.B. Pereira, S.P.M. Ventura, F.A. e Silva, S. Shahriari, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Aqueous biphasic systems composed of ionic liquids and polymers: A platform for the purification of biomolecules, *Separation and Purification Technology*. 113 (2013) 83–89. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2013.04.004>.
- [50] M.G. Freire, *Ionic-Liquid-Based Aqueous Biphasic Systems Fundamentals and Applications*, Springer, 2016. <https://doi.org/10.1007/978-3-662-52875-4>.
- [51] A.M. Ferreira, H. Passos, A. Okafuji, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, H. Ohno, Designing the thermal behaviour of aqueous biphasic systems composed of ammonium-based zwitterions, *Green Chemistry*. 19 (2017) 4012–4016. <https://doi.org/10.1039/c7gc02262j>.
- [52] A. Basaiahgari, S.K. Yadav, R.L. Gardas, Zwitterions as novel phase forming components of aqueous biphasic systems, *Pure and Applied Chemistry*. 91 (2019) 1279–1294. <https://doi.org/10.1515/pac-2018-0921>.
- [53] M. Baghlani, R. Sadeghi, Thermodynamics investigation of phase behavior of deep eutectic solvents-polymer aqueous biphasic systems, *Polymer*. 143 (2018) 115–128. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2018.04.003>.
- [54] R. Zhao, D. Pei, P. Yu, J. Wei, N. Wang, D.-L. Di, Y. Liu, Aqueous two-phase systems based on deep eutectic solvents and their application in green separation processes, *Journal of Separation Science*. 43 (2020) 348–359. <https://doi.org/10.1002/jssc.201900991>.
- [55] M.S. Álvarez, F. Moscoso, A. Rodríguez, M.A. Sanromán, F.J. Deive, Triton X surfactants to form aqueous biphasic systems: Experiment and correlation, *Journal of Chemical Thermodynamics*. 54 (2012) 385–392. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2012.05.022>.
- [56] E. Ritter, R. Racheva, S. Storm, S. Müller, T. Ingram, I. Smirnova, Influence of Inorganic Salts on the Phase Equilibrium of Triton X-114 Aqueous Two-Phase Systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 61 (2016) 1496–1501. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00821>.
- [57] N.D. Srinivas, R.S. Barhate, K.S.M.S. Raghavarao, P. Todd, Acoustic field assisted demixing of aqueous two-phase systems, *Biochimica et Biophysica Acta*. 1524 (2000) 38–44. [https://doi.org/10.1016/S0304-4165\(00\)00135-5](https://doi.org/10.1016/S0304-4165(00)00135-5).
- [58] N.D. Srinivas, R.S. Barhate, K.S.M.S. Raghavarao, P. Todd, Acoustic demixing of aqueous two-phase systems, *Applied Microbiology and Biotechnology*. 53 (2000) 650–654. <https://doi.org/10.1007/s002530000338>.
- [59] S. Flygare, P. Wikström, G. Johansson, P.O. Larsson, Magnetic aqueous two-phase separation in preparative applications, *Enzyme and Microbial Technology*. 12 (1990) 95–103. [https://doi.org/10.1016/0141-0229\(90\)90080-A](https://doi.org/10.1016/0141-0229(90)90080-A).
- [60] V.L. Dhadge, S.A.S.L. Rosa, A. Azevedo, R. Aires-Barros, A.C.A. Roque, Magnetic aqueous two phase fishing: A hybrid process technology for antibody purification, *Journal of Chromatography A*. 1339 (2014) 59–64. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2014.02.069>.
- [61] N. Deng, M. Li, L. Zhao, C. Lu, S.L. de Rooy, I.M. Warner, Highly efficient extraction of phenolic compounds by use of magnetic room temperature ionic liquids for environmental remediation, *Journal of Hazardous Materials*. 192 (2011) 1350–1357. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.06.053>.
- [62] T. Yao, S. Yao, Magnetic ionic liquid aqueous two-phase system coupled with high performance liquid chromatography: A rapid approach for determination of chloramphenicol in

- water environment, *Journal of Chromatography A*. 1481 (2017) 12–22. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.12.039>.
- [63] T. Yao, H. Li, J. Yang, X. Shi, H. Yan, L. Peng, Determination and correlation of phase equilibria of chiral magnetic ionic liquid aqueous two-phase systems with different inorganic salts at 298.15 K, *Journal of Molecular Liquids*. 345 (2022) 116983. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2021.116983>.
- [64] M. Li, S.L. De Rooy, D.K. Bwambok, B. El-Zahab, J.F. Ditusa, I.M. Warner, Magnetic chiral ionic liquids derived from amino acids, *Chemical Communications*. (2009) 6922–6924. <https://doi.org/10.1039/b917683g>.
- [65] J. Xing, F. Li, Chiral separation of mandelic acid by temperature-induced aqueous two-phase system, *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 87 (2012) 346–350. <https://doi.org/10.1002/jctb.2720>.
- [66] Z. Chen, W. Zhang, L. Wang, H. Fan, Q. Wan, X. Wu, X. Tang, J.Z. Tang, Enantioseparation of racemic flurbiprofen by aqueous two-phase extraction with binary chiral selectors of L-dioctyl tartrate and L-tryptophan, *Chirality*. 27 (2015) 650–657. <https://doi.org/10.1002/chir.22481>.
- [67] E. Nemati-Kande, H. Shekaari, Salting-out effect of sodium, potassium, carbonate, sulfite, tartrate and thiosulfate ions on aqueous mixtures of acetonitrile or 1-methyl-2-pyrrolidone: A liquid-liquid equilibrium study, *Fluid Phase Equilibria*. 360 (2013) 357–366. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2013.09.028>.
- [68] G.I. Tatievskaya, T.A. Vitman, T.M. Kushner, L.A. Serafimov, Study of the phase equilibrium of liquid-vapor-solid phase. 2. Chloroform-methanol-lithium chloride system, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 56 (1982) 2353–2356.
- [69] J. Liu, J. Zhao, Z. Chen, Phase separation in nonaqueous mixed solvents induced by quaternary ammonium surfactants, *Acta Physico - Chimica Sinica*. 22 (2006) 845–850. [https://doi.org/10.1016/S1872-1508\(06\)60038-7](https://doi.org/10.1016/S1872-1508(06)60038-7).
- [70] W. Tomaszewski, Niewodne ciekłe układy dwufazowe zawierające sole, *Praca inżynierska, Politechnika Warszawska*, 2021.
- [71] N.K. Batchu, T. Vander Hoogerstraete, D. Banerjee, K. Binnemans, Non-aqueous solvent extraction of rare-earth nitrates from ethylene glycol to *n*-dodecane by Cyanex 923, *Separation and Purification Technology*. 174 (2017) 544–553. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.10.039>.
- [72] B. Dewulf, N.K. Batchu, K. Binnemans, Enhanced separation of neodymium and dysprosium by nonaqueous solvent extraction from a polyethylene glycol 200 phase using the neutral extractant Cyanex 923, *ACS Sustainable Chemistry and Engineering*. 8 (2020) 19032–19039. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c07207>.
- [73] Z. Li, B. Dewulf, K. Binnemans, Nonaqueous solvent extraction for enhanced metal separations: Concept, systems, and mechanisms, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 60 (2021) 17285–17302. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.1c02287>.
- [74] H. Nikakhtari, L. Vagi, P. Choi, Q. Liu, M.R. Gray, Solvent screening for non-aqueous extraction of Alberta oil sands, *Canadian Journal of Chemical Engineering*. 91 (2013) 1153–1160. <https://doi.org/10.1002/cjce.21751>.
- [75] X. Li, L. He, G. Wu, W. Sun, H. Li, H. Sui, Operational parameters, evaluation methods, and fundamental mechanisms: Aspects of nonaqueous extraction of bitumen from oil sands, *Energy and Fuels*. 26 (2012) 3553–3563. <https://doi.org/10.1021/ef300337q>.

- [76] F. Lin, S.R. Stoyanov, Y. Xu, Recent advances in nonaqueous extraction of bitumen from mineable oil sands: A review, *Organic Process Research and Development*. 21 (2017) 492–510. <https://doi.org/10.1021/acs.oprd.6b00357>.
- [77] K.A. Clark, D.S. Pasternack, Hot water separation of bitumen from Alberta bituminous sand, *Industrial and Engineering Chemistry*. 24 (1932) 1410–1416. <https://doi.org/10.1021/IE50276A016>.
- [78] C.M. Starks, C.L. Liotta, M.E. Halpern, *Phase-Transfer Catalysis*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1994. <https://doi.org/10.1007/978-94-011-0687-0>.
- [79] M. Mąkosza, M. Fedoryński, *Phase Transfer Catalysis*, *Catalysis Reviews*. 45 (2007) 321–367. <https://doi.org/10.1081/CR-120025537>.
- [80] E. de Wolf, G. van Koten, B.J. Deelman, Fluorous phase separation techniques in catalysis, *Chemical Society Reviews*. 28 (1999) 37–41. <https://doi.org/10.1039/A805644G>.
- [81] E.G. Hope, A.M. Stuart, Fluorous biphasic catalysis, *Journal of Fluorine Chemistry*. 100 (1999) 75–83. [https://doi.org/10.1016/S0022-1139\(99\)00204-3](https://doi.org/10.1016/S0022-1139(99)00204-3).
- [82] R.H. Fish, Fluorous biphasic catalysis: A new paradigm for the separation of homogeneous catalysts from their reaction substrates and products, *Chemistry - A European Journal*. 5 (1999) 1677–1680. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-3765\(19990604\)5:6<1677::AID-CHEM1677>3.0.CO;2-X](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-3765(19990604)5:6<1677::AID-CHEM1677>3.0.CO;2-X).
- [83] K. Kosiek, *Właściwości fizykochemiczne roztworów soli w rozpuszczalnikach niewodnych*, Praca inżynierska, Politechnika Warszawska, 2021.
- [84] C.A. Lobry de Bruyn, Methyl- und Äthylalkohol als Lösungsmittel, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 10U (1892) 782–789. <https://doi.org/10.1515/zpch-1892-1050>.
- [85] E. Lloyd, C.B. Brown, D. Glynwyn, R. Bonnell, W.J. Jones, XC.-Equilibrium between alcohols and salts. Part II., *Journal of the Chemical Society*. (1928) 658–666. <https://doi.org/10.1039/JR9280000658>.
- [86] W.R.G. Bell, C.B. Rowlands, I.J. Bamford, W.G. Thomas, W.J. Jones, CCLII.-The equilibrium between acetone and salts, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1930 (1930) 1927–1931. <https://doi.org/10.1039/JR9300001927>.
- [87] H.M. Trimble, Solubilities of salts in ethylene glycol and in its mixtures with water, *Industrial and Engineering Chemistry*. 23 (1931) 165–167. <https://doi.org/10.1021/ie50254a016>.
- [88] F.G. Germuth, The solubilities of alkali bromides and fluorides in anhydrous methanol, ethanol, and butanol, *Journal of the Franklin Institute*. 212 (1931) 343–349. [https://doi.org/10.1016/S0016-0032\(31\)90794-1](https://doi.org/10.1016/S0016-0032(31)90794-1).
- [89] R.G. Larson, H. Hunt, Molecular forces and solvent power, *Journal of Physical Chemistry*. 43 (1939) 417–423. <https://doi.org/10.1021/j150391a003>.
- [90] H.S. Isbin, K.A. Kobe, The solubility of some salts in ethylenediamine, monoethanolamine and ethylene glycol, *Journal of the American Chemical Society*. 67 (1945) 464–465. <https://doi.org/10.1021/JA01219A029>.
- [91] L. Miravittles Mille, Estudio experimental de la solubilidad en acetona absoluta de 50 sales uniunivalentes (solubilidades en acetona - I), *Anales de Fisica y Quimica*. 41 (1945) 120–137.
- [92] T. Pavlopoulos, H. Strehlow, Die Löslichkeiten der Alkalihalogenide in Methyl-alkohol, Acetonitril und Ameisensäure, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 202 (1953) 474–479.
- [93] E. Colton, R.E. Brooker, The solubility of some salts of sodium, potassium, magnesium and calcium in formamide, *Journal of Physical Chemistry*. 62 (1958) 1595–1596. <https://doi.org/10.1021/j150570a034>.

- [94] R.F. Trimble, Solubilities in 2-methoxyethanol. I. 1-1 Alkali metal salts, *Journal of Physical Chemistry*. 63 (1959) 318–320. <https://doi.org/10.1021/j150572a054>.
- [95] J. Kenttämäa, Solubility and solvate formation by some alkali salts in dimethyl sulfoxide, *Suomen Kemistilehti*. 33B (1960) 179–182.
- [96] R. Gopal, M.M. Husain, Studies on solutions of high dielectric constant. III. Solubilities of some electrolytes in formamide at different temperatures, *Journal of the Indian Chemical Society*. 40 (1963) 272–274.
- [97] L.R. Dawson, J.E. Berger, J.W. Vaughn, H.C. Eckstrom, Solvents having high dielectric constants. XIV. Solubilities and reactions of several typical inorganic and organic compounds in *N*-methylacetamide, *Journal of Physical Chemistry*. 67 (1963) 281–283. <https://doi.org/10.1021/j100796a015>.
- [98] R.E. Harner, J.B. Sydnor, E.S. Gilreath, Solubilities of anhydrous ionic substances in absolute methanol, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 8 (1963) 411–412. <https://doi.org/10.1021/je60018a035>.
- [99] R. Alexander, E.C.F. Ko, Y.C. Mac, A.J. Parker, Solvation of ions. XI. Solubility products and instability constants in water methanol, formamide, dimethylformamide, dimethylacetamide, dimethyl sulfoxide, acetonitrile, and hexamethylphosphorotriamide, *Journal of the American Chemical Society*. 89 (1967) 3703–3712. <https://doi.org/10.1021/ja00991a006>.
- [100] G. Pistoia, G. Pecci, B. Scrosati, Studies in non-aqueous solvents I: Conductances and solubilities of several halides in *N,N*-dimethylformamide at 25°C, *Ricerca Scientifica*. 37 (1967) 1167–1172.
- [101] G. Pistoia, B. Scrosati, Studies in non-aqueous solvents II: Conductances and solubilities of several halides in *N,N*-dimethylacetamide at 25°C, *Ricerca Scientifica*. 37 (1967) 1173–1177.
- [102] M.L. Berardelli, G. Pistoia, A.M. Polgaro, Studies in non-aqueous solvents III: Conductances and solubilities of several halides in formamide and *N*-methylformamide at 25°C, *Ricerca Scientifica*. 38 (1968) 814–819.
- [103] C.M. Criss, E. Luksha, Thermodynamic properties of nonaqueous solutions. IV. Free energies and entropies of solvation of some alkali metal halides in *N,N*-dimethylformamide, *Journal of Physical Chemistry*. 72 (1968) 2966–2970. <https://doi.org/10.1021/j100854a049>.
- [104] D. Chandra, R. Gopal, Solutions of high dielectric constant. XI. Solubilities of some electrolytes in *N*-methylacetamide at different temperatures, *Journal of the Indian Chemical Society*. 40 (1969) 351–353.
- [105] A.A. Fedorov, L.B. Sokolov, V.M. Savinov, M.A. Shilionskaya, N.I. Filatova, Solubility of some metal salts in *N,N*-dimethylacetamide, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 44 (1971) 2361–2362.
- [106] R.A. Wallace, Solubility of potassium halides in fused acetamide, *Inorganic Chemistry*. 11 (1972) 414–415.
- [107] R.C. Paul, J.P. Singla, M.S. Lamba, D.S. Gill, S.P. Narula, Physicochemical studies in nonaqueous solvents. IX. Solubility of alkali and ammonium halides and thiocyanates in formamide, *N*-methylformamide and *N,N*-dimethylformamide at different temperatures, *Indian Journal of Chemistry*. 11 (1973) 1024–1026.
- [108] R. Gopal, J.S. Jha, Solubilities of some tetraalkylammonium & alkali metal halides in dimethyl sulfoxide, *Indian Journal of Chemistry*. 12 (1974) 618–619.
- [109] M.H. Abraham, A.F. Danil de Namor, Free energies and entropies of transfer of ions from water to methanol, ethanol and 1-propanol, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 74 (1978) 2101–2110. <https://doi.org/10.1039/F19787402101>.

- [110] Z.P. Dobronevskaya, S.V. Demin, G.D. Klinskii, Y.M. Udachin, Solubility of some halides and hydroxides of alkali and alkaline earth metals in dimethylformamide, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 24 (1979) 3138–3140.
- [111] H.L. Girdhar, K. Gohil, A.J. Arora, Dissolution potential of uni-univalent electrolytes in acetone, *Indian Journal of Chemistry - Section A Inorganic, Physical, Theoretical and Analytical Chemistry*. 21 (1982) 292–295.
- [112] J.S. Banait, K.S. Sidhu, J.S. Walia, Free energy of solvation of some univalent ions in *n*-butanol, *Journal of the Electrochemical Society of India*. 31 (1982) 29–32.
- [113] A.F. Danil de Namor, T. Hill, E. Sigstad, Free energies of transfer of 1:1 electrolytes from water to nitrobenzene. Partition of ions in the water + nitrobenzene system, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 79 (1983) 2713–2722. <https://doi.org/10.1039/F19837902713>.
- [114] A.F. Danil de Namor, L. Ghousseini, Single-ion free energies of transfer from water to nitromethane based on the Ph₄AsPh₄B convention, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 80 (1984) 2843–2849. <https://doi.org/10.1039/F19848002843>.
- [115] A.V. Levkin, A.Y. Tsivadze, Solubility of lithium and potassium halides in pyridine, acetonitrile, and γ -butyrolactone, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 31 (1986) 284–285.
- [116] A.F. Danil de Namor, H. Berroa de Ponce, Single-ion free energies for transfers to benzonitrile derived from solubility and complexing data, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 83 (1987) 1569–1577. <https://doi.org/10.1039/F19878301569>.
- [117] G. Geblewicz, D.J. Schiffrin, Solvent properties of polyaromatic hydrocarbons, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*. 84 (1988) 561–574. <https://doi.org/10.1039/F19888400561>.
- [118] A.K.S. Labban, Y. Marcus, The solubility and solvation of salts in mixed nonaqueous solvents. 1. Potassium halides in mixed aprotic solvents, *Journal of Solution Chemistry*. 20 (1991) 221–232. <https://doi.org/10.1007/BF00649530>.
- [119] S.K. Ghosh, D.K. Hazra, S.C. Lahiri, Gibbs energies of solvation of alkali metal halides and “reference electrolytes” in ME and DME: Determination of single ion gibbs energy changes, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 194 (1996) 213–222. https://doi.org/10.1524/zpch.1996.194.part_2.213.
- [120] V.A. Stenger, Solubilities of various alkali metal and alkaline earth metal compounds in methanol, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 41 (1996) 1111–1113. <https://doi.org/10.1021/je960124k>.
- [121] N. Peruzzi, B.W. Ninham, P. Lo Nostro, P. Baglioni, Hofmeister phenomena in nonaqueous media: The solubility of electrolytes in ethylene carbonate, *Journal of Physical Chemistry B*. 116 (2012) 14398–14405. <https://doi.org/10.1021/jp309157x>.
- [122] F. Hernández-Luis, R. Rodríguez-Raposo, H.R. Galleguillos, J.W. Morales, Solubility of sodium halides in aqueous mixtures with ϵ -increasing cosolvents: formamide, *N*-methylformamide, and *N*-methylacetamide at 298.15 K, *Industrial and Engineering Chemistry Research*. 55 (2016) 812–819. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b04614>.
- [123] R.D.J. Froese, G.T. Whiteker, T.H. Peterson, D.J. Arriola, J.M. Renga, J.W. Shearer, Computational and experimental studies of regioselective S_NAr halide exchange (Halex) reactions of pentachloropyridine, *Journal of Organic Chemistry*. 81 (2016) 10672–10682. <https://doi.org/10.1021/acs.joc.6b01656>.

- [124] N. Xin, Y. Sun, M. He, C.J. Radke, J.M. Prausnitz, Solubilities of six lithium salts in five non-aqueous solvents and in a few of their binary mixtures, *Fluid Phase Equilibria*. 461 (2018) 1–7. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2017.12.034>.
- [125] S.V. Maslennikov, I.V. Spirina, A.V. Piskunov, S.N. Maslennikova, Solvent role in the synthesis of organometallic and metal-containing compounds by direct oxidation of a metal, *Russian Journal of General Chemistry*. 71 (2001) 1741–1743.
- [126] D. Seebach, A. Thaler, A.K. Beck, Solubilization of peptides in non-polar organic solvents by the addition of inorganic salts: Facts and implications, *Helvetica Chimica Acta*. 72 (1989) 857–867. <https://doi.org/10.1002/hlca.19890720502>.
- [127] R.C. Paul, B.R. Sreenathan, Dimethylformamide as a polar solvent. IV. Solubility, solvate formation, and solvolytic reaction of substances in dimethylformamide, *Indian Journal of Chemistry*. 4 (1966) 382–386.
- [128] A.-K.S. Labban, Y. Marcus, The solubility and solvation of salts in mixed nonaqueous solvents. 2. Potassium halides in mixed protic solvents, *Journal of Solution Chemistry*. 26 (1997) 1–12. <https://doi.org/10.1007/BF02439440>.
- [129] B. Becker, Solubility of some ammonium, copper, iron, potassium, and zinc salts in formamide, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 15 (1970) 31–32. <https://doi.org/10.1021/je60044a056>.
- [130] A.V. Kurzin, A.N. Evdokimov, V.S. Golikova, V.A. Fedorov, Solubility of potassium and sodium orthophosphates in ethylene glycol, *Russian Journal of Applied Chemistry*. 85 (2012) 841–842. <https://doi.org/10.1134/S1070427212050278>.
- [131] A.M. Ossendowski, Solubilities in glycerin, *The Pharmaceutical Journal*. 79 (1907) 575.
- [132] R. Kümme, I. Meißner, Löslichkeitsisothermen von Ammoniumsalzen in Formamid-Wasser, *Zeitschrift für Chemie*. 12 (1972) 270–271. <https://doi.org/10.1002/zfch.19720120714>.
- [133] B.K. Makarenko, E.A. Mendzheritskii, R.P. Sobolev, Y.M. Povarov, P.A. Sereda, Physicochemical properties of solutions of lithium perchlorate and other salts in tetrahydrofuran, *Elektrokhimiya*. 10 (1974) 355–358.
- [134] M.Y. Li, L.S. Wang, K.P. Wang, B. Jiang, J. Gmehling, Experimental measurement and modeling of solubility of LiBr and LiNO₃ in methanol, ethanol, 1-propanol, 2-propanol and 1-butanol, *Fluid Phase Equilibria*. 307 (2011) 104–109. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2011.03.017>.
- [135] R. Müller, Löslichkeit einiger anorganischer Salze in organischen Lösungsmitteln, *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. 142 (1925) 130–132. <https://doi.org/10.1002/zaac.19251420111>.
- [136] V.V. Kobzev, Solubility of chlorides and sulfates of alkali metals in organic solvents and their mixtures with water, *Sbornik Nauchnykh Rabot Aspirantov*. 1 (1961) 8–20.
- [137] J.A. Cella, S.W. Bacon, Preparation of dialkyl carbonates via the phase-transfer-catalyzed alkylation of alkali metal carbonate and bicarbonate salts, *Journal of Organic Chemistry*. 49 (1984) 1122–1125. <https://doi.org/10.1021/jo00180a033>.
- [138] A.W. Davidson, H.A. Geer, The solubility of nitrates in anhydrous acetic acid, *Journal of the American Chemical Society*. 55 (1933) 642–649. <https://doi.org/10.1021/ja01329a025>.
- [139] D. Pabsch, P. Figiel, G. Sadowski, C. Held, Solubility of electrolytes in organic solvents: Solvent-specific effects and ion-specific effects, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 67 (2022) 2706–2718. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.2c00203>.

- [140] F.I. El-Dossoki, The effect of 18-crown-6 on the solubility and thermodynamic parameters of Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , NaCl , CH_3COONa and KCl in methanol and ethanol, *Indian Journal of Chemistry, Section A: Inorganic, Bio-Inorganic, Physical, Theoretical & Analytical Chemistry*. 44 (2005) 1594–1596.
- [141] D.I. Mustafin, A.F. Vorob'ev, Solubility of alkali metal sulfates in anhydrous formamide, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. 47 (2002) 1597–1599.
- [142] G. Åkerlöf, H.E. Turck, The solubility of some strong, highly soluble electrolytes in methyl alcohol and hydrogen peroxide-water mixtures at 25° , *Journal of the American Chemical Society*. 57 (1935) 1746–1750. <https://doi.org/10.1021/ja01312a074>.
- [143] E.R. Kirn, H.L. Dunlap, The solubilities of alkali chlorides and sulfates in anhydrous alcohols, *Journal of the American Chemical Society*. 53 (1931) 391–394. <https://doi.org/10.1021/ja01353a001>.
- [144] A.V. Vorob'ev, D.I. Mustafin, O.M. Tsvileva, Solubility in ternary water-dimethyl sulfoxide-sodium sulfate (potassium sulfate) systems, *Zhurnal Obshchei Khimii*. 59 (1989) 2196–2201.
- [145] A.F. Vorob'ev, D.I. Mustafin, D.P. Kudelin, Solubility of alkali metal sulfates in anhydrous dimethoxyethane, *Russian Journal of Physical Chemistry*. 70 (1996) 331–332.
- [146] M.I. Bakeev, I.P. Akimova, Solubility of alkali metal nitrates and thiocyanates in mixtures of butyl alcohol and water, *Trudy Khimiko-Metallurgicheskogo Instituta, Akademiya Nauk Kazakhskoi SSR*. 17 (1972) 138–143.
- [147] H.-Y. Zhang, S.-N. Li, Q.-G. Zhai, Y.-M. Ou, Y.-C. Jiang, M.-C. Hu, Phase equilibria of alkali metal salt (NaNO_3 , KNO_3 , RbNO_3 , CsNO_3) in system $\text{HOCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH} - \text{H}_2\text{O}$ at various temperatures, *Physical Chemistry An Indian Journal*. 8 (2013) 140–145. <https://doi.org/10.1038/156283a0>.
- [148] K. Chiba, K. Sakakibara, A. Ota, Carboxylation of active methylene compounds using 1,3-diphenylurea, potassium carbonate and carbon dioxide, *Nippon Kagaku Kaishi*. 1983 (1983) 118–123.
- [149] W.J. Howells, CCLX.-The ternary system carbamide-ammonium nitrate-sodium nitrate, *Journal of Chemical Society*. (1930) 2010–2017. <https://doi.org/10.1039/JR9300002010>.
- [150] M.T. Abdulaeva, A.K. Narkodzhaev, Solubility polytherm of NH_4NO_3 - $\text{NH}_2\text{C}_2\text{H}_4\text{OH}\cdot\text{CH}_3\text{COOH}-\text{H}_2\text{O}$ system, *O'zbekiston Kimyo Jurnal*. (2010) 6–9.
- [151] B. Selikson, J.E. Ricci, The system sodium nitrate–dioxane–water at 25° , *Journal of the American Chemical Society*. 64 (1942) 2474–2476. <https://doi.org/10.1021/ja01262a073>.
- [152] F.P. Spiridonov, N.P. Fedoseeva, Study of the solubility of ammonium nitrate and ammonium sulfate in dimethylformamide, *Fiziko-Khimicheskoe Izuchenie Neorganicheskikh Soedinenii*. (1977) 171–177.
- [153] G. Aravamudan, Studies in phase rule, *Proceedings of the Indian Academy of Sciences - Section A*. 44 (1956) 375–386.
- [154] D. Qiu, J. Tang, S. Li, Q. Zhai, Y. Jiang, M. Hu, Solubility, density and refractive index of formamide/*N*-methylformamide/*N,N*-dimethylformamide + $\text{Rb}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ternary systems at 283.2, 298.2 and 313.2 K, *Journal of Chemical Thermodynamics*. 175 (2022) 106907. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2022.106907>.
- [155] R. Xiong, D. Zhao, S. Li, Q. Zhai, Y. Jiang, M. Hu, Solid-liquid equilibrium (SLE) for polyhydric alcohol + $\text{Cs}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ ternary systems at different temperatures, *Chemical Engineering Communications*. 202 (2015) 1304–1315. <https://doi.org/10.1080/00986445.2014.928775>.

- [156] Y.C. Kao, C.H. Tu, Solubility, density, viscosity, refractive index, and electrical conductivity for potassium nitrate-water-2-propanol at (298.15 and 313.15) K, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 54 (2009) 1927–1931. <https://doi.org/10.1021/je800637t>.
- [157] S. Xia, H. Pan, S. Gao, The solubility of ternary system $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ at $-20^\circ\text{C}+50^\circ\text{C}$, *Chinese Journal of Applied Chemistry*. 5 (1988) 82–84.
- [158] A.N. Campbell, R.A. Bailey, The system lithium nitrate-ethanol-water and its component binary systems, *Canadian Journal of Chemistry*. 36 (1958) 518–536. <https://doi.org/10.1139/v58-074>.
- [159] J.L. Ellingboe, J.H. Runnels, Solubilities of sodium carbonate and sodium bicarbonate in acetone-water and methanol-water mixtures, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 11 (1966) 323–324. <https://doi.org/10.1021/je60030a009>.
- [160] R.S. Gärtner, M.M. Seckler, G.J. Witkamp, Solid phases and their solubilities in the system $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{NaHCO}_3 + \text{ethylene glycol} + \text{water}$ from (50 to 90) $^\circ\text{C}$, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 49 (2004) 116–125. <https://doi.org/10.1021/je034117p>.
- [161] W. Fleischmann, A. Mersmann, Solubility, density, and viscosity for sodium sulfate-methanol-water systems at 40 $^\circ\text{C}$, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 29 (1984) 452–456. <https://doi.org/10.1021/je00038a026>.
- [162] M. Aghaie, H. Aghaie, A. Ebrahimi, Thermodynamics of the solubility of barium nitrate in the mixed solvent, ethanol + water, and the related ion-association, *Journal of Molecular Liquids*. 135 (2007) 72–74. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2006.10.005>.
- [163] M.N.H. Hamed, E.A. Gomaa, S.G. Sanad, Thermodynamics of solvation for nano barium carbonate in mixed DMF- H_2O solvents at different temperatures, *International Journal of Engineering Sciences and Research Technology*. 3 (2014) 97–105.
- [164] E.A. Gomaa, Solubility and solvation parameters of barium sulphate in mixed ethanol-water mixtures at 301.15 K, *International Journal of Materials and Chemistry*. 2 (2012) 16–18. <https://doi.org/10.5923/j.ijmc.20120201.03>.
- [165] M. Li, S. Gao, S. Xia, T. Yue, Solubility of the $\text{Rb}_2\text{SO}_4\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ ternary system, *Xiyou Jinshu*. 27 (2003) 238–241.
- [166] S.-N. Li, M.-C. Hu, L.-H. Jin, X.-L. Zhang, Y.-C. Jiang, Solubility of rubidium nitrate in CH_3OH or $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ aqueous solutions at different temperatures, *Chinese Journal of Chemistry*. 23 (2005) 1348–1354. <https://doi.org/10.1002/cjoc.200591348>.
- [167] M. Hu, L. Jin, Y. Jiang, S. Li, Q. Zhai, Solubility of cesium nitrate in aqueous alcohol solutions at (25, 35, and 45) $^\circ\text{C}$, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 50 (2005) 1361–1364. <https://doi.org/10.1021/je050072b>.
- [168] H. Zhang, S. Li, Q. Zhai, Y. Jiang, M. Hu, Solubilities, densities, and refractive indices for the ternary systems 1,2-propylene glycol + $\text{MNO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ (M = Na, K, Rb, Cs) at 25 $^\circ$ and 35 $^\circ\text{C}$, *Chemical Engineering Communications*. 201 (2014) 323–337. <https://doi.org/10.1080/00986445.2013.771346>.
- [169] H. Zhang, S. Li, W. Zhu, Q. Zhai, Y. Jiang, M. Hu, Equilibrium phase behavior of ethylene glycol/glycerin+ $\text{RbNO}_3/\text{CsNO}_3+\text{H}_2\text{O}$ at 288.15 and 298.15 K, *Chemical Research in Chinese Universities*. 30 (2014) 978–986. <https://doi.org/10.1007/s40242-014-4214-8>.
- [170] T. Yue, S.-Y. Gao, S.-P. Xia, Study on the equilibrium solubility of $\text{Rb}_2\text{CO}_3\text{-C}_2\text{H}_5\text{OH-H}_2\text{O}$ ternary system at 40 $^\circ\text{C}$ and its application, *Huaxue Yanjiu Yu Yingyong*. 13 (2001) 170–173.
- [171] M. Yamada, M. Tago, S. Fukusako, A. Horibe, Melting point and supercooling characteristics of molten salt, *Thermochimica Acta*. 218 (1993) 401–411. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(93\)80439-H](https://doi.org/10.1016/0040-6031(93)80439-H).

- [172] T. Shinoda, H. Suga, S. Seki, On the unusual premelting phenomenon of potassium thiocyanate crystal, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 33 (1960) 1314–1315. <https://doi.org/10.1246/bcsj.33.1314>.
- [173] D.W. Plester, S.E. Rogers, A.R.J.P. Ubbelohde, Melting and crystal structure mechanisms of melting of alkali thiocyanates, *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*. 235 (1956) 469–481. <https://doi.org/10.1098/rspa.1956.0098>.
- [174] G. Vitali, G. Berchiesi, S. Barocci, Solubility data of some potassium salts in molten urea, Part 2, *Thermochimica Acta*. 189 (1991) 261–269. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(91\)87124-F](https://doi.org/10.1016/0040-6031(91)87124-F).
- [175] A. Shlyaykher, M. Ehmann, A.J. Karttunen, F. Tambornino, A comprehensive study on the full series of alkali-metal selenocyanates $AI[SeCN]$ ($AI=Li-Cs$), *Chemistry – A European Journal*. 27 (2021) 13552–13557. <https://doi.org/10.1002/CHEM.202102058>.
- [176] M.F. Fox, E. Hayon, The far-ultraviolet solution spectroscopy of cyanide, cyanate, selenocyanate and tellurocyanate. the solution spectroscopy of the NCX series, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*. 86 (1990) 257–263. <https://doi.org/10.1039/FT9908600257>.
- [177] A.N. Lewis, T.B. Brighton, The oxidizing power of cyanates and the free energy of formation of cyanides, *Journal of the American Chemical Society*. 40 (1918) 482–489. <https://doi.org/10.1021/ja02236a004>.
- [178] N. Peruzzi, P. Lo Nostro, B.W. Ninham, P. Baglioni, The solvation of anions in propylene carbonate, *Journal of Solution Chemistry*. 44 (2015) 1224–1239. <https://doi.org/10.1007/s10953-015-0335-z>.
- [179] F. Sarri, D. Tatini, D. Tanini, M. Simonelli, M. Ambrosi, B.W. Ninham, A. Capperucci, L. Dei, P. Lo Nostro, Specific ion effects in non-aqueous solvents: The case of glycerol carbonate, *Journal of Molecular Liquids*. 266 (2018) 711–717. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.06.120>.
- [180] V.A. Zlobin, A.K. Tarasov, Solubility of alkali metal cyanates in polar aprotic and low-polarity solvents, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 40 (1997) 134–135.
- [181] J.A. Cranston, A.Y. Livingstone, LXV. - A comparison of some of the physical properties of the alkali cyanates and azides, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 129 (1926) 501–503. <https://doi.org/10.1039/JR9262900501>.
- [182] A.S. Guram, G.A. Krafft, J.-C. Guillemin, Potassium Selenocyanate, in: *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*, John Wiley & Sons, Ltd, 2011. <https://doi.org/10.1002/047084289x.rp249.pub2>.
- [183] R.C. Paul, R. Dev, Molten acetamide as a polar solvent. VI. Solubilities, solvolysis, and metathetical reactions in molten acetamide, *Research Bulletin of the Panjab University. Science*. 20 (1969) 139–148.
- [184] F. Castellani, G. Berchiesi, F. Pucclarelli, V. Bartocci, Cryoscopic and volumetric behavior of acetamide-(Na,K)CNS binary systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 26 (1981) 150–152. <https://doi.org/10.1021/jc00024a016>.
- [185] G.G. Lobbia, G. Berchiesi, G. Poeti, Binary mixtures: $CH_3CH_2CONH_2 + (Na, K)/(CNS, ClO_4)$, *Thermochimica Acta*. 74 (1984) 247–250. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)80025-8](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)80025-8).
- [186] G.G. Lobbia, G. Berchiesi, Solubility in binary mixtures $C_{17}H_{35}CONH_2-(Na, K)$ (CNS, ClO_4 , $C_{17}H_{35}COO$), *Thermochimica Acta*. 72 (1984) 391–395. [https://doi.org/10.1016/0040-6031\(84\)85099-6](https://doi.org/10.1016/0040-6031(84)85099-6).

- [187] K. Sulaimankulov, K. Noguev, The melting point depression of urea by univalent metals and NH_4 salts, *Issledovaniya Vzaimodeistviya Mocheviny s Neorganicheskimi Soedineniyami*, Akademiya Nauk Kirgizskoi SSR, Institut Neorganicheskoi i Fizicheskoi Khimii. (1964) 81–87.
- [188] L.S. Bleshinskaya, K.S. Sulaimankulov, M.D. Davranov, Interaction of potassium thiocyanate with acid amides, *VINITI*. (1983) 121-183.
- [189] M. Glavas, T. Ribar, Dimethylformamide-solvation of some alkali and alkaline-earth metals, *Glasnik Hemicara i Tehnologa Bosne i Hercegovine*. 16 (1968) 123–127.
- [190] A.M. Babenko, A.M. Andrianov, Study of solubility in the potassium thiocyanate-urea-water system, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 51 (1978) 233.
- [191] R. Turgunbekova, K. Noguev, K. Sulaimankulov, Potassium thiocyanate-urea-water system at 15, 30, 45.deg., *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 17 (1972) 1455–1457.
- [192] F. Hofmeister, Zur Lehre von der Wirkung der Salze, *Archiv für Experimentelle Pathologie und Pharmakologie* 1888 24:4. 24 (1888) 247–260. <https://doi.org/10.1007/BF01918191>.
- [193] W. Kunz, J. Henle, B.W. Ninham, “Zur Lehre von der Wirkung der Salze” (about the science of the effect of salts): Franz Hofmeister’s historical papers, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 9 (2004) 19–37. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.05.005>.
- [194] G. Jones, M. Dole, The viscosity of aqueous solutions of strong electrolytes with special reference to barium chloride, *Journal of the American Chemical Society*. 51 (1929) 2950–2964. <https://doi.org/10.1021/JA01385A012>.
- [195] K.D. Collins, Charge density-dependent strength of hydration and biological structure, *Biophysical Journal*. 72 (1997) 65–76. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(97\)78647-8](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(97)78647-8).
- [196] X. Wang, C. Qiao, K. Song, S. Jiang, J. Yao, Hofmeister effect on the viscosity properties of gelatin in dilute solutions, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. 206 (2021) 111944. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2021.111944>.
- [197] A. Ray, G. Némethy, Effects of ionic protein denaturants on micelle formation by nonionic detergents, *Journal of the American Chemical Society*. 93 (1971) 6787–6793. <https://doi.org/10.1021/ja00754a014>.
- [198] I.B. Ivanov, R.I. Slavchov, E.S. Basheva, D. Sidzhakova, S.I. Karakashev, Hofmeister effect on micellization, thin films and emulsion stability, *Advances in Colloid and Interface Science*. 168 (2011) 93–104. <https://doi.org/10.1016/J.CIS.2011.06.002>.
- [199] L.M. Pegram, M.T. Record, Thermodynamic origin of Hofmeister ion effects, *Journal of Physical Chemistry B*. 112 (2008) 9428–9436. <https://doi.org/10.1021/jp800816a>.
- [200] M. Boström, W. Kunz, B.W. Ninham, Hofmeister effects in surface tension of aqueous electrolyte solution, *Langmuir*. 21 (2005) 2619–2623. <https://doi.org/10.1021/LA047437V>.
- [201] W.J. Xie, Y.Q. Gao, A simple theory for the Hofmeister series, *Journal of Physical Chemistry Letters*. 4 (2013) 4247–4252. <https://doi.org/10.1021/jz402072g>.
- [202] D. Bilaničová, A. Salis, B.W. Ninham, M. Monduzzi, Specific anion effects on enzymatic activity in nonaqueous media, *Journal of Physical Chemistry B*. 112 (2008) 12066–12072. <https://doi.org/10.1021/jp805451w>.
- [203] K. Garajová, A. Balogová, E. Dušková, D. Sedláková, E. Sedlák, R. Varhač, Correlation of lysozyme activity and stability in the presence of Hofmeister series anions, *Biochimica et Biophysica Acta (BBA) - Proteins and Proteomics*. 1865 (2017) 281–288. <https://doi.org/10.1016/j.bbapap.2016.11.016>.

- [204] M.P. Heitz, J.W. Rupp, K.W. Horn, Biocatalytic activity of mushroom tyrosinase in ionic liquids: Specific ion effects and the Hofmeister series, *Insights in Enzyme Research*. 2 (2018). <https://doi.org/10.21767/2573-4466.100011>.
- [205] S. Salgin, U. Salgin, S. Bahadir, Zeta potentials and isoelectric points of biomolecules: The effects of ion types and ionic strengths, *International Journal of Electrochemical Science*. 7 (2012) 12404–12414. [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)16554-0](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)16554-0).
- [206] R. Prathapan, R. Thapa, G. Garnier, R.F. Tabor, Modulating the zeta potential of cellulose nanocrystals using salts and surfactants, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 509 (2016) 11–18. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2016.08.075>.
- [207] S.C. Silvério, A. Wegrzyn, E. Lladosa, O. Rodríguez, E.A. Macedo, Effect of aqueous two-phase system constituents in different poly(ethylene glycol)-salt phase diagrams, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 57 (2012) 1203–1208. <https://doi.org/10.1021/je2012549>.
- [208] J.P. Martins, A.B. Mageste, M.D.C.H. da Silva, L.H.M. da Silva, P. da Rocha Patrício, J.S.D.R. Coimbra, L.A. Minim, Liquid-liquid equilibria of an aqueous two-phase system formed by a triblock copolymer and sodium salts at different temperatures, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 54 (2009) 2891–2894. <https://doi.org/10.1021/je800992z>.
- [209] X. Zhao, X. Xie, Y. Yan, Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing poly(propylene glycol) and salt ((NH₄)₂SO₄, MgSO₄, KCl, and KAc): Experiment and correlation, *Thermochimica Acta*. 516 (2011) 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.010>.
- [210] Y. Wang, Y. Mao, C. Chen, J. Han, L. Wang, X. Hu, T. Chen, L. Ni, Y. Hu, Liquid-liquid equilibrium of aqueous two-phase systems containing thermo-sensitive copolymer L31 and salts, *Fluid Phase Equilibria*. 387 (2015) 12–17. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2014.12.005>.
- [211] Y. Wang, J. Wang, J. Han, S. Hu, Y. Yan, Liquid-liquid equilibrium of novel aqueous two-phase systems and evaluation of salting-out abilities of salts, *Central European Journal of Chemistry*. 8 (2010) 886–891. <https://doi.org/10.2478/s11532-010-0053-8>.
- [212] H. Hooshyar, R. Sadeghi, Aqueous biphasic formation, volumetric and compressibility behaviour in tetrabutylammonium bromide-inorganic salts aqueous systems, *Journal of Chemical Thermodynamics*. 67 (2013) 120–127. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2013.07.027>.
- [213] L.A. Ferreira, J.A. Teixeira, Salt effect on the aqueous two-phase system PEG 8000-sodium sulfate, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 56 (2011) 133–137. <https://doi.org/10.1021/je1010467>.
- [214] S.A. Jafari, M.H. Entezari, Salting out in ACN/water systems: Hofmeister effects and partition of quercetin, *Journal of Molecular Liquids*. 312 (2020) 113331. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2020.113331>.
- [215] S.C. Silvério, O. Rodríguez, J.A. Teixeira, E.A. Macedo, The effect of salts on the liquid-liquid phase equilibria of PEG600 + salt aqueous two-phase systems, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 58 (2013) 3528–3535. <https://doi.org/10.1021/je400825w>.
- [216] S. Shahriari, C.M.S.S. Neves, M.G. Freire, J.A.P. Coutinho, Role of the Hofmeister series in the formation of ionic-liquid-based aqueous biphasic systems, *Journal of Physical Chemistry B*. 116 (2012) 7252–7258. <https://doi.org/10.1021/jp300874u>.
- [217] V. Mazzini, V.S.J. Craig, What is the fundamental ion-specific series for anions and cations? Ion specificity in standard partial molar volumes of electrolytes and electrostriction in water and non-aqueous solvents, *Chemical Science*. 8 (2017) 7052–7065. <https://doi.org/10.1039/c7sc02691a>.
- [218] V. Mazzini, V.S.J. Craig, Correction: What is the fundamental ion-specific series for anions and cations? Ion specificity in standard partial molar volumes of electrolytes and

- electrostriction in water and non-aqueous solvents, *Chemical Science*. 10 (2019) 3430–3433. <https://doi.org/10.1039/C9SC90050K>.
- [219] A. Voet, Quantitative lyotropy, *Chemical Reviews*. 20 (1937) 169–179. <https://doi.org/10.1021/cr60066a001>.
- [220] S.C. Flores, J. Kherb, P.S. Cremer, Direct and reverse Hofmeister effects on interfacial water structure, *Journal of Physical Chemistry C*. 116 (2012) 14408–14413. <https://doi.org/10.1021/jp3029352>.
- [221] M. Boström, F.W. Tavares, S. Finet, F. Skouri-Panet, A. Tardieu, B.W. Ninham, Why forces between proteins follow different Hofmeister series for pH above and below pI, *Biophysical Chemistry*. 117 (2005) 217–224. <https://doi.org/10.1016/j.bpc.2005.05.010>.
- [222] N. Schwierz, D. Horinek, U. Sivan, R.R. Netz, Reversed Hofmeister series—The rule rather than the exception, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 23 (2016) 10–18. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.04.003>.
- [223] Y. Zhang, P.S. Cremer, The inverse and direct Hofmeister series for lysozyme, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*. 106 (2009) 15249–15253. <https://doi.org/10.1073/pnas.0907616106>.
- [224] M. Boström, D.F. Parsons, A. Salis, B.W. Ninham, M. Monduzzi, Possible origin of the inverse and direct Hofmeister series for lysozyme at low and high salt concentrations, *Langmuir*. 27 (2011) 9504–9511. <https://doi.org/10.1021/la202023r>.
- [225] V. Mazzini, V.S.J. Craig, Specific-ion effects in non-aqueous systems, *Current Opinion in Colloid and Interface Science*. 23 (2016) 82–93. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2016.06.009>.
- [226] V. Mazzini, V.S.J. Craig, Volcano plots emerge from a sea of nonaqueous solvents: The Law of Matching Water Affinities extends to all solvents, *ACS Central Science*. 4 (2018) 1056–1064. <https://doi.org/10.1021/acscentsci.8b00348>.
- [227] V. Mazzini, G. Liu, V.S.J. Craig, Probing the Hofmeister series beyond water: Specific-ion effects in non-aqueous solvents, *Journal of Chemical Physics*. 148 (2018) 222805. <https://doi.org/10.1063/1.5017278>.
- [228] K.P. Gregory, G.B. Webber, E.J. Wanless, A.J. Page, Lewis strength determines specific-ion effects in aqueous and nonaqueous solvents, *Journal of Physical Chemistry A*. 123 (2019) 6420–6429. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.9b04004>.
- [229] K.P. Gregory, G.R. Elliott, H. Robertson, A. Kumar, E.J. Wanless, G.B. Webber, V.S.J. Craig, G.G. Andersson, A.J. Page, Understanding specific ion effects and the Hofmeister series, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 24 (2022) 12682–12718. <https://doi.org/10.1039/d2cp00847e>.
- [230] M. Boström, D.R.M. Williams, B.W. Ninham, Specific ion effects: Why DLVO theory fails for biology and colloid systems, *Physical Review Letters*. 87 (2001) 168103/1-168103/4. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.87.168103>.
- [231] M.C. Gurau, S.M. Lim, E.T. Castellana, F. Albertorio, S. Kataoka, P.S. Cremer, On the mechanism of the Hofmeister effect, *Journal of the American Chemical Society*. 126 (2004) 10522–10523. <https://doi.org/10.1021/ja047715c>.
- [232] A.W. Omta, M.F. Kropman, S. Woutersen, H.J. Bakker, Negligible effect of ions on the hydrogen-bond structure in liquid water, *Science* (1979). 301 (2003) 347–349. <https://doi.org/10.1126/science.1084801>.
- [233] G. Stirnemann, E. Wernersson, P. Jungwirth, D. Laage, Mechanisms of acceleration and retardation of water dynamics by ions, *Journal of the American Chemical Society*. 135 (2013) 11824–11831. <https://doi.org/10.1021/ja405201s>.

- [234] K.J. Tielrooij, N. Garcia-Araez, M. Bonn, H.J. Bakker, Cooperativity in ion hydration, *Science* (1979). 328 (2010) 1006–1009. <https://doi.org/10.1126/science.1183512>.
- [235] J. Gmehling, B. Kolbe, M. Kleiber, J. Rarey, *Chemical Thermodynamics for Process Simulation*, Wiley-VCH Verlag & Co. KGaA, Weinheim, 2012, strony 405-346, 525-566.
- [236] A. Anderko, P. Wang, M. Rafal, Electrolyte solutions: from thermodynamic and transport property models to the simulation of industrial processes, *Fluid Phase Equilibria*. 194–197 (2002) 123–142. [https://doi.org/10.1016/S0378-3812\(01\)00645-8](https://doi.org/10.1016/S0378-3812(01)00645-8).
- [237] S.P. Pinho, E.A. Macedo, Representation of salt solubility in mixed solvents: A comparison of thermodynamic models, *Fluid Phase Equilibria*. 116 (1996) 209–216. [https://doi.org/10.1016/0378-3812\(95\)02889-7](https://doi.org/10.1016/0378-3812(95)02889-7).
- [238] H. Renon, J.M. Prausnitz, Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures, *AIChE Journal*. 14 (1968) 135–144. <https://doi.org/10.1002/AIC.690140124>.
- [239] O. Redlich, A.T. Kister, Algebraic representation of thermodynamic properties and the classification of solutions, *Industrial and Engineering Chemistry*. 40 (2002) 345–348. <https://doi.org/10.1021/IE50458A036>.
- [240] M. Dilip, N.J. Bridges, H. Rodríguez, J.F.B. Pereira, R.D. Rogers, Effect of temperature on salt-salt aqueous biphasic systems: Manifestations of upper critical solution temperature, *Journal of Solution Chemistry*. 44 (2015) 454–468. <https://doi.org/10.1007/s10953-014-0278-9>.
- [241] N. Schaeffer, G. Pérez-Sánchez, H. Passos, J.R.B. Gomes, N. Papaiconomou, J.A.P. Coutinho, Mechanisms of phase separation in temperature-responsive acidic aqueous biphasic systems, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 21 (2019) 7462–7473. <https://doi.org/10.1039/c8cp07750a>.
- [242] A. Chakraborty, K. Sen, Impact of pH and temperature on phase diagrams of different aqueous biphasic systems, *Journal of Chromatography A*. 1433 (2016) 41–55. <https://doi.org/10.1016/j.chroma.2016.01.016>.
- [243] M.T. Zafarani-Moattar, H. Shekaari, P. Jafari, Liquid-liquid equilibria of choline chloride + 1-propanol or 2-propanol + water ternary systems at different temperatures: Study of choline chloride ability for recovering of these alcohols from water mixtures, *Journal of Molecular Liquids*. 273 (2019) 463–475. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2018.10.050>.
- [244] M.T. Zafarani-Moattar, H. Shekaari, F. Gharekhani, Study of phase equilibria of aqueous two phase system containing poly ethylene glycol di-methyl ether 2000 and sodium nitrate at different temperatures and application of this system in separation of iodine, *Journal of Chemical Thermodynamics*. 113 (2017) 20–28. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2017.05.027>.
- [245] S.C. Lo, R.N. Ramanan, B.T. Tey, T.C. Ling, P.L. Show, C.W. Ooi, Liquid-liquid equilibrium of alcohols + ammonium/potassium/sodium acetate + water systems: Experimental and correlation, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 60 (2015) 2848–2857. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.5b00200>.
- [246] P. Sikorski, T. Hofman, Solid-liquid equilibria in systems consisting of potassium pseudohalides and amides, *Journal of Molecular Liquids*. 356 (2022) 119028. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2022.119028>.
- [247] T. Hofman, M. Reda, M. Gliński, Liquid-liquid equilibrium in binary systems of isomeric C₈ aliphatic monoethers with nitromethane, *Fluid Phase Equilibria*. 356 (2013) 271–276. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2013.07.002>.

- [248] Y. Kinsho, N. Onodera, M. Sakiyama, S. Seki, Thermodynamic studies on phase transitions of potassium thiocyanate and ammonium thiocyanate crystals, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 52 (1979) 395–402. <https://doi.org/10.1246/bcsj.52.395>.
- [249] M. Sakiyama, H. Suga, S. Seki, The phase transition of crystalline potassium thiocyanate, KSCN. I. Thermal and infrared studies, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 36 (1963) 1025–1032. <https://doi.org/10.1246/bcsj.36.1025>.
- [250] M. Kalmutzki, M. Ströbele, H.F. Bettinger, H.J. Meyer, Development of metal cyanurates: The example of barium cyanurate (BCY), *European Journal of Inorganic Chemistry*. 2014 (2014) 2536–2543. <https://doi.org/10.1002/ejic.201400014>.
- [251] E. Bingham, B. Cohrssen, C.H. Powell, *Patty's Toxicology*, John Wiley & Sons, Ltd, New York, 2001.
- [252] H.G.M. De Wit, C.G. De Kruif, J.C. Van Miltenburg, Thermodynamic properties of molecular organic crystals containing nitrogen, oxygen, and sulfur II. Molar heat capacities of eight compounds by adiabatic calorimetry, *Journal of Chemical Thermodynamics*. 15 (1983) 891–902. [https://doi.org/10.1016/0021-9614\(83\)90095-2](https://doi.org/10.1016/0021-9614(83)90095-2).
- [253] L.A. Dunn, R.H. Stokes, Pressure and temperature dependence of the electrical permittivities of formamide and water, *Transactions of the Faraday Society*. 65 (1969) 2906–2912. <https://doi.org/10.1039/TF9696502906>.
- [254] G. Somsen, J. Coops, Enthalpies of solvation of alkali halides in formamide. I: The enthalpies of solution of alkali halides in formamide, *Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas*. 84 (1965) 985–1002. <https://doi.org/10.1002/recl.19650840804>.
- [255] A. Bauder, H.H. Günthard, Thermodynamische Eigenschaften von Formamid, *Helvetica Chimica Acta*. 41 (1958) 670–673. <https://doi.org/10.1002/hlca.660410312>.
- [256] G.R. Leader, J.F. Gormley, The dielectric constant of *N*-methylamides, *Journal of the American Chemical Society*. 73 (1951) 5731–5733. <https://doi.org/10.1021/ja01156a071>.
- [257] J. Ahlers, J. Lohmann, J. Gmehling, Binary solid-liquid equilibria of organic systems containing different amides and sulfolane, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 44 (1999) 727–730. <https://doi.org/10.1021/je9802975>.
- [258] P. Ratajczyk, S. Sobczak, A. Katrusiak, High-pressure structure and properties of *N,N*-dimethylformamide (DMF), *Crystal Growth and Design*. 19 (2019) 896–901. <https://doi.org/10.1021/acs.cgd.8b01452>.
- [259] N.N. Smirnova, L.Y. Tsvetkova, T.A. Bykova, Y. Marcus, Thermodynamic properties of *N,N*-dimethylformamide and *N,N*-dimethylacetamide, *Journal of Chemical Thermodynamics*. 39 (2007) 1508–1513. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.02.009>.
- [260] J.F. Moellmer, J.B. Ott, J.R. Goates, D.W. Farrell, Solid + liquid phase equilibria in binary mixtures of *N,N*-dimethylformamide with halobenzenes, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 21 (1976) 317–319. <https://doi.org/10.1021/je60070a007>.
- [261] B.B. Tanganov, M.M. Baldanov, M.V. Mokhosoev, Multiple regressions of physical-chemical characteristics of nonaqueous solvents on the expanded parameter basis, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 66 (1992) 1476–1480.
- [262] R. Blinc, J. Seliger, T. Apih, J. Dolinek, I. Zupani, O. Plyushch, A. Fuith, W. Schranz, H. Warhanek, B. Topi, U. Haeberlen, ³⁹K NMR study of the antiferroelectric phase transition in potassium thiocyanate, *Physical Review B*. 43 (1991) 569–574. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.43.569>.
- [263] Properties and uses of Dimethylformamide (DMF), Du Pont information booklet, 1976.

- [264] A. Apelblat, E. Manzurola, Solubilities of L-aspartic, DL-aspartic, DL-glutamic, *p*-hydroxybenzoic, *o*-anistic, *p*-anistic, and itaconic acids in water from T = 278 K to T = 345 K, *Journal of Chemical Thermodynamics*. 29 (1997) 1527–1533. <https://doi.org/10.1006/jcht.1997.0267>.
- [265] U. Mayer, V. Gutmann, W. Gerger, The acceptor number - A quantitative empirical parameter for the electrophilic properties of solvents, *Monatshefte für Chemie*. 106 (1975) 1235–1257. <https://doi.org/10.1007/BF00913599>.
- [266] J.E.D. Bene, Molecular Orbital Theory of the hydrogen bond. 18. Methyl substituent effects on amide hydrogen bonding, *Journal of the American Chemical Society*. 100 (1978) 1387–1394. <https://doi.org/10.1021/JA00473A011>.
- [267] D.D. Swank, R.D. Willett, The crystal structure of potassium selenocyanate, *Inorganic Chemistry*. 4 (1965) 499–501. <https://doi.org/10.1021/IC50026A013>.
- [268] K. Ohta, H. Maekawa, S. Saito, K. Tominaga, Probing the spectral diffusion of vibrational transitions of OCN⁻ and SCN⁻ in methanol by three-pulse infrared photon echo spectroscopy, *Journal of Physical Chemistry A*. 107 (2003) 5643–5649. <https://doi.org/10.1021/JP034362F>.
- [269] D.R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 89th Edition, Taylor & Francis, Boca Raton, 2008.
- [270] P.W. Schultz, G.E. Leroi, A.I. Popov, Solvation of SCN⁻ and SeCN⁻ anions in hydrogen-bonding solvents, *Journal of the American Chemical Society*. 118 (1996) 10617–10625. <https://doi.org/10.1021/ja960882v>.
- [271] P.W. Schultz, G.E. Leroi, A.I. Popov, The structure and thermodynamics of hydrogen bonding interactions of OCN⁻ with methanol, formamide, and *N*-methylformamide, *Journal of the American Chemical Society*. 117 (1995) 10735–10742. <https://doi.org/10.1021/ja00148a016>.
- [272] A.H. Norbury, Coordination chemistry of the cyanate, thiocyanate, and selenocyanate ions, *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*. 17 (1975) 231–386. [https://doi.org/10.1016/S0065-2792\(08\)60064-3](https://doi.org/10.1016/S0065-2792(08)60064-3).
- [273] P. Sikorski, W. Tomaszewski, K. Kosiek, T. Hofman, The phase split forced by salts or carbohydrates in nonaqueous systems, *Fluid Phase Equilibria*. 570 (2023) 113790. <https://doi.org/10.1016/J.FLUID.2023.113790>.
- [274] Y. Marcus, *The Properties of Solvents*, Wiley, 1998, strony 94-103
- [275] I.V. Perminova, F.H. Frimmel, D.V. Kovalevskii, G. Abbt-Braun, A.V. Kudryavtsev, S. Hesse, Development of a predictive model for calculation of molecular weight of humic substances, *Water Research*. 32 (1998) 872–881. [https://doi.org/10.1016/S0043-1354\(97\)00283-2](https://doi.org/10.1016/S0043-1354(97)00283-2).
- [276] D.P. Berg, S.A. Rankin, Partitioning behavior of alkan-1-ols between milkfat and aqueous phases as influenced by temperature, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 53 (2005) 2646–2651. <https://doi.org/10.1021/JF048263Q>.
- [277] N.V. Sastry, M.K. Valand, Dielectric constants, refractive indexes and polarizations for 1-alcohol + heptane mixtures at 298.15 and 308.15 K, *Berichte der Bunsengesellschaft für Physikalische Chemie*. 101 (1997) 243–250. <https://doi.org/10.1002/BBPC.19971010212>.
- [278] C.P. Chen, C.C. Chen, C.W. Huang, Y.C. Chang, Evaluating molecular properties involved in transport of small molecules in stratum corneum: A Quantitative Structure-Activity Relationship for skin permeability, *Molecules* 2023 (2018) 911. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES23040911>.
- [279] C. Berdugo, J.F. Miravet, B. Escuder, Substrate selective catalytic molecular hydrogels: the role of the hydrophobic effect, *Chemical Communications*. 49 (2013) 10608–10610. <https://doi.org/10.1039/C3CC45623D>.

- [280] T. Shinomiya, Dielectric dispersion and intermolecular association for 28 pure liquid alcohols. The position dependence of hydroxyl group in the hydrocarbon chain, *Bulletin of the Chemical Society of Japan*. 62 (1989) 908–914. <https://doi.org/10.1246/bcsj.62.908>.
- [281] M.S. Refaey, M.E. Abouelela, E.A.M. El-Shoura, H.M. Alkhalidi, S.A. Fadil, S.S. Elhady, R.F.A. Abdelhameed, In vitro anti-inflammatory activity of cotula anthemoides essential oil and in silico molecular docking of Its bioactives, *Molecules* 27 (2022) 1994. <https://doi.org/10.3390/MOLECULES27061994>.
- [282] H. Tanii, J. Huang, T. Ohyashiki, K. Hashimoto, Physical-chemical-activity relationship of organic solvents: Effects on Na⁺-K⁺-ATPase activity and membrane fluidity in mouse synaptosomes, *Neurotoxicology and Teratology*. 16 (1994) 575–582. [https://doi.org/10.1016/0892-0362\(94\)90035-3](https://doi.org/10.1016/0892-0362(94)90035-3).
- [283] H. Schneider, Ein Beitrag zur Extraktionsanalyse., *Fresenius' Zeitschrift für Analytische Chemie*. 135 (1952) 191–193. <https://doi.org/10.1007/BF00444437>.
- [284] T.L. Davis, J.W. Hill, The reaction between potassium carbonate and sulfur in alcohol solution, *Journal of the American Chemical Society*. 49 (1927) 3114–3116. <https://doi.org/10.1021/ja01411a018>.
- [285] F. Adickes, G. Schäfer, Kinetik und Statik der Zersetzungs-Reaktion des Ameisensäure-äthylesters durch Natriumäthylat (VII. Mitteil. über Anlagerung von Alkalialkoholaten an Säure-ester), *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 65 (1932) 950–955. <https://doi.org/10.1002/CBER.19320650608>.
- [286] M.T. Zafarani-Moattar, D. Nikjoo, Phase diagrams for liquid-liquid and liquid-solid equilibrium of the ternary poly(ethylene glycol) dimethyl ether 2000 + sodium carbonate + water system, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 54 (2009) 2918–2922. <https://doi.org/10.1021/je9000119>.
- [287] G. de B. Cardoso, I.N. Souza, M.M. Pereira, M.G. Freire, C.M.F. Soares, Á.S. Lima, Aqueous two-phase systems formed by biocompatible and biodegradable polysaccharides and acetonitrile, *Separation and Purification Technology*. 136 (2014) 74–80. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.08.020>.
- [288] G. de B. Cardoso, I.N. Souza, T. Mourão, M.G. Freire, C.M.F. Soares, Á.S. Lima, Novel aqueous two-phase systems composed of acetonitrile and polyols: Phase diagrams and extractive performance, *Separation and Purification Technology*. 124 (2014) 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.01.004>.
- [289] V. Sidey, On the effective ionic radii for ammonium, *Acta Crystallographica Section B: Structural Science, Crystal Engineering and Materials*. 72 (2016) 626–633. <https://doi.org/10.1107/S2052520616008064>.
- [290] R.D. Shannon, Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides, *Acta Crystallographica Section A*. 32 (1976) 751–767. <https://doi.org/10.1107/S0567739476001551>.
- [291] H.D.B. Jenkins, K.P. Thakur, Reappraisal of thermochemical radii for complex ions, *Journal of Chemical Education*. 56 (1979) 576–577. <https://doi.org/10.1021/ED056P576>.
- [292] O.L. Hughes, T.H. Mead, CCXCVII.—The solubility of sodium thiocyanate in water and in organic solvents, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. (1929) 2282–2284. <https://doi.org/10.1039/JR9290002282>.
- [293] L. Lepori, E. Matteoli, L. Bernazzani, N. Ceccanti, G. Conti, P. Gianni, V. Mollica, M.R. Tinè, Isothermal vapour/liquid equilibria of binary mixtures with dibutyl ether at 298.15 K, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2 (2000) 4837–4842. <https://doi.org/10.1039/B005160H>.

- [294] M. Drátovský, J. Schejbal, Phase diagram of the ternary system urea-sodium thiocyanate-sodium nitrate, *Chemical Papers*. 40 (1986) 225–237.
- [295] A.S. Dworkin, M.A. Bredig, The heat of fusion of the alkali metal halides, *Journal of Physical Chemistry*. 64 (1960) 269–272. <https://doi.org/10.1021/j100831a023>.
- [296] D. Kodama, Y. Shinobu, Y. Miyakoshi, M. Kato, Vapor-liquid equilibria for ethanol + limonene and 1-propanol + limonene, *Netsu Bussei*. 17 (2003) 266–269. <https://doi.org/10.2963/jjtp.17.266>.
- [297] E.S.R. Gopal, Critical opalescence, *Resonance*. 5 (2000) 37–45. <https://doi.org/10.1007/BF02837904>.
- [298] J.C. Williamson, Liquid-liquid demonstrations: Critical opalescence, *Journal of Chemical Education*. 98 (2021) 2364–2369. <https://doi.org/10.1021/acs.jchemed.0c01518>.
- [299] J. Szarawara, *Termodynamika chemiczna stosowana*, Wydanie trzecie, Wydawnictwa Naukowo-Techniczne, Warszawa, 1997, strona 475.
- [300] NIST Chemistry Webbook, data dostępu: 10.06.2021.
- [301] W.J. Howells, CCCSLV1.-Binary systems comprising carbamide with certain metallic nitrates, *Journal of Chemical Society*. (1931) 3208–3212.
- [302] I.M. Bokhovkin, E.O. Vitman, A physicochemical study of interaction of acetamide with alkali metal nitrates, *Zhurnal Obshchei Khimii*. 35 (1965) 949–953.
- [303] O.V. Eliseeva, V.A. Abakshin, G.A. Krestov, Solubility in the lithium nitrate-calcium nitrate-ethanol system at 298 K, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 31 (1986) 2121–2122.
- [304] I.A. Vyazenova, K.G. Il'in, N.N. Levchenko, Study of solubility and composition of lithium perchlorate trihydrate-lithium nitrate-ethanol solid phases at 25°C, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 30 (1987) 17–21.
- [305] V.A. Abakshin, G.A. Krestov, O.V. Eliseeva, Relationship between the relative solubility of highly associated 1-1 electrolytes and the dielectric permeability of the solvent, *Zhurnal Obshchei Khimii*. 57 (1987) 1606–1609.
- [306] A.I. Kruglyak, E.F. Ivanova, Temperature dependence of the solubility of lithium and sodium nitrates in ethylenediamine in the 298.16-313.16 K range, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 52 (1978) 481.
- [307] A. Roshdestwensky, W. Cudmore, M. Lewis, CCXLI.- The electrochemistry of solutions in acetone. Part I., *Journal of Chemical Society, Transactions*. 99 (1911) 2138–2147. <https://doi.org/10.1039/CT9119902138>.
- [308] V.A. Abakshin, G.A. Krestov, O.V. Eliseeva, Solubility in the lithium nitrate-calcium nitrate-acetone, isopropyl alcohol systems, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 33 (1988) 2662–2664.
- [309] B.S. Krungal'z, V.A. Smirnova, Y.I. Gerzhberg, Solubility of lithium salts in acetone and methyl ethyl ketone in the -50 to +50.deg. range, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 46 (1973) 237–239.
- [310] V.A. Abakshin, G.A. Krestov, O.V. Eliseeva, Lithium nitrate-calcium nitrate-propanol system at 298 K, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 32 (1987) 2808–2810.
- [311] V.A. Abakshin, O.V. Eliseeva, G.A. Krestov, Phase equilibrium in the lithium nitrate-calcium nitrate-tetrahydrofuran system, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 38 (1993) 181–182.
- [312] O.V. Eliseeva, V.A. Abakshin, G.A. Krestov, Phase equilibria in the lithium nitrate-calcium nitrate-butanol (isobutanol) systems, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 38 (1993) 727–730.

- [313] L. Kahovec, H. Waßmuth, Stadien zum RAMAN-Effekt. Mitteilung 122: Beiträge zur Frage der Assoziation des Formamids, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 48B (1948) 70–81. <https://doi.org/10.1515/zpch-1941-4809>.
- [314] F. Winkler, H.-H. Emons, W. Klauer, K. Hubert, Untersuchungen an Systemen aus Salzen und gemischten Lösungsmitteln; Die Systeme $\text{NaNO}_3\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$ und $\text{KNO}_3\text{-CH}_3\text{OH-H}_2\text{O}$, *Zeitschrift für Chemie*. 12 (1972) 190–191. <https://doi.org/10.1002/zfch.19720120523>.
- [315] M. Moollel, H. Schneider, Phase separation phenomena in ternary systems and selective solvation, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 74 (1971) 237–247. https://doi.org/10.1524/zpch.1971.74.3_6.237.
- [316] F. Sartorius, A. Kreyenbuhl, An application of phase analysis in a nonaqueous medium. The evolution of the system ammonium nitrate-sodium chloride, *Memorial des Poudres*. 38 (1956) 89–108.
- [317] P. Pacak, I. Slama, Liquidus temperatures of some systems. Salt-dimethyl sulfoxide and solvate formation. Preferential solvation by dimethyl sulfoxide, *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*. 50 (1985) 1457–1464. <https://doi.org/10.1135/cccc19851457>.
- [318] J. Shi, S. Zhang, R. Tao, Possibility of desalting from dimethyl sulfoxide by cooling and crystallizing based on the solubility of sodium nitrate, *Wujiyan Gongye*. 37 (2005) 27–28.
- [319] H.Y. Zhang, W.W. Zhu, G.L. Qin, Z. Wei, Phase equilibrium of $\text{NaNO}_3/\text{KNO}_3$ in glycerol + H_2O mixed solvent system at 288.15 K and 298.15 K, *Kemija u Industriji/Journal of Chemists and Chemical Engineers*. 63 (2014) 345–354. <https://doi.org/10.15255/KUI.2014.015>.
- [320] M. Bachelet, E. Cheylan, L. Bris, The solubility of metal nitrates in ethyl ether, *Journal de Chimie Physique et de Physico-Chimie Biologique*. 47 (1950) 62–64.
- [321] M.R. Yugai, S. Tukhtaev, B.M. Beglov, Solubility of salts in formamide-(potassium dihydrogen phosphate, potassium chloride, potassium nitrate)-water systems at 50, *Uzbekskii Khimicheskii Zhurnal*. (1981) 18–23.
- [322] M.R. Yugai, S. Tukhtaev, I.K. Irgashev, B.M. Beglov, Study of solubility in a formamide-potassium nitrate-water system, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 54 (1981) 166–169.
- [323] D.H. Wester, A. Bruins, The solubility of various substances in tri- and dichloroethylene, *Pharmaceutisch Weekblad*. 51 (1914) 1443–1446.
- [324] R.P. Seward, C.H. Hamblet, Activity coefficients of salts in acetic acid solutions from solubility measurements, *Journal of the American Chemical Society*. 54 (1932) 554–563. <https://doi.org/10.1021/ja01341a017>.
- [325] E. Treivus, Solubility of potassium nitrate in a series of organic solvents, *Zhurnal Prikladnoi Khimii*. 53 (1980) 2090–2092.
- [326] I.P. Nikitina, B.S. Krumgal'z, D.G. Traber, G.F. Fedotova, Solubility of potassium salts in ethyl alcohol, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 14 (1969) 2593–2594.
- [327] B.S. Krumgal'z, I.P. Nikitina, Y.I. Gerzhberg, D.G. Traber, G.F. Fedotova, Solubility of uni-univalent electrolytes in ethyl alcohol, *Teoria Rastvorov*. (1971) 242–247.
- [328] H. Ohno, K. Ito, H. Ikeda, Decreased solubility of alkali metal salts by heating in poly (ethylene oxide) oligomers, *Solid State Ionics*. 68 (1994) 227–232. [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(94\)90180-5](https://doi.org/10.1016/0167-2738(94)90180-5).
- [329] M. Hu, X. Zhang, S. Li, Q. Zhai, Y. Jiang, Z. Liu, Solubility and refractive index for the ternary system propanol-rubidium nitrate-water at 25, 35, and 45°C, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 50 (2005) 1541–1547.

- [330] R.S. Biktimirov, Solubility of Cs nitrate in nonaqueous solvents, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 37 (1963) 2356.
- [331] I.S. Pekhtashev, S.A. Voznesenskii, Solubility of inorganic salts in organic solvents and their mixtures with water, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 2 (1959) 827–833.
- [332] S.-N. Li, Q.-G. Zhai, M.-C. Hu, S.-P. Xia, S.-Y. Gao, Equilibrium solubility of CsNO₃ in CsNO₃-C₂H₅OH-H₂O ternary system at different temperatures and its physical properties, *Chinese Journal of Applied Chemistry*. 21 (2004) 895–899.
- [333] R.S. Biktimirov, Solubility of inorganic salts in organic solvents and their mixtures with water, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*. 37 (1963) 2573–2576.
- [334] B.S. Zakirov, S. Tukhtaev, B.M. Beglov, Polytherm of solubility of the formamide-ammonium nitrate-water system, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 23 (1978) 1698–1700.
- [335] W.J. Howells, CXIX.-The binary system carbamide-ammonium nitrate. Molecular association in each component, *Journal of the Chemical Society*. (1929) 910–915.
<https://doi.org/10.1039/JR9290000910>.
- [336] O.K. Khaishbashev, Solubility of ammonium nitrate in organic solvents, *Izvestiya Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya*. (1945) 587–596.
- [337] F.A.H. Schreinemakers, Gleichgewichte in quaternären Systemen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 65 (1909) 553–585. <https://doi.org/10.1515/zpch-1909-6534>.
- [338] H. Schiff, U. Monsacchi, Ueber Lösungsausdehnung bei Ammoniaksalzen und bei Natriumhyposulfit, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 21 (1896) 277–296.
<https://doi.org/10.1515/zpch-1896-2123>.
- [339] M.E. Sitzmann, S.C. Foti, Solubilities of explosives–dimethylformamide as general solvent for explosives, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 20 (1975) 53–55.
<https://doi.org/10.1021/je60064a032>.
- [340] J. D'Ans, R. Siegler, Die Löslichkeitsisothermen 25° der Erdalkalinitrate in Wasser-Alkoholgemischen, *Zeitschrift für Physikalische Chemie*. 82 (1913) 35–44.
<https://doi.org/10.1515/zpch-1913-8203>.
- [341] J. Schroeder, H. Steiner, Die Molekulargröße anorganischer Salze in Methylacetat, *Advanced Synthesis and Catalysis*. 79 (1909) 49–65. <https://doi.org/10.1002/prac.19090790102>.
- [342] K.A. Kobe, W.L. Motsch, Solubilities of calcium and strontium nitrates in monoalkyl ethers of ethylene glycol, *Journal of Physical Chemistry*. 56 (1952) 185–186.
<https://doi.org/10.1021/j150494a008>.
- [343] R. Müller, E. Pinter, K. Pretz, Zur Elektrochemie nichtwässriger Lösungen, *Monatshefte für Chemie*. 45 (1924) 525–534. <https://doi.org/10.1007/BF01524557>.
- [344] H.H. Barber, Separation of calcium nitrate from strontium nitrate by monobutyl ether of ethylene glycol, *Industrial & Engineering Chemistry Analytical Edition*. 13 (1941) 572–573.
<https://doi.org/10.1021/i560096a022>.
- [345] A.P. Krasnonerova, H. Kaiser, L.S. Kovalenko, Effect of structural features of a mixed solvent on the solubility of a salt, *Zhurnal Strukturnoi Khimii*. 16 (1975) 1072–1074.
- [346] O.V. Eliseeva, V.A. Abakshin, V.P. Barannikov, G.A. Krestov, Study of the processes of precipitation of strontium and barium nitrates in mixtures of water with dimethylformamide and dimethylsulfoxide, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 39 (1994) 894–894.
- [347] O.V. Eliseeva, V.A. Abakshin, V.N. Sokolov, Solubility in the strontium nitrate-water-dimethylformamide system, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 43 (1998) 320–322.

- [348] W.W. Wendlandt, J.M. Bryant, The solubilities of some metal nitrate salts in tri-*n*-butyl phosphate, *Journal of Physical Chemistry*. 60 (1956) 1145–1146. <https://doi.org/10.1021/j150542a032>.
- [349] R.P. Seward, W.C. Schumb, The effect of added salts upon the solubility of other salts in ethyl alcohol, *Journal of the American Chemical Society*. 52 (1930) 3962–3967. <https://doi.org/10.1021/ja01373a027>.
- [350] B.A. Beremzhanov, M.R. Tanasheva, R.S. Makhatova, Solubility and distribution in magnesium (calcium, barium) nitrate-water-butyl alcohol ternary systems at 25°, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 23 (1978) 3330–3332.
- [351] A.N. Evdokimov, A.V. Kurzin, A.A. Sivakov, V.S. Golikova, Solubility in alcohols and alcoholysis reactions of carbonates, sulfides, cyanides, and phosphates of alkali metals, *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Khimiya i Khimicheskaya Tekhnologiya*. 61 (2018) 14–23. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20186112.5735>.
- [352] H. Barber, D. Ali, Das Verhalten anorganischer Salze in Methanol, *Mikrochemie Vereinigt Mit Mikrochimica Acta*. 35 (1950) 542–552.
- [353] W. Oeschner de Conick, Solubility of some salts in glycol, *Bulletin de La Classe des Sciences, Academie Royale de Belgique*. 1905 (1905) 359.
- [354] A.Y. Platonov, A.N. Evdokimov, A.V. Kurzin, H.D. Maiyorova, Solubility of potassium carbonate and potassium hydrocarbonate in methanol, *Journal of Chemical and Engineering Data*. 47 (2002) 1175–1176. <https://doi.org/10.1021/je020012v>.
- [355] G. Kirchoff, R. Bunsen, Carbonate d'oxyde de rubidium, *Annales de Chimie et de Physique*. 64 (1862) 268.
- [356] G. Kirchoff, R. Bunsen, Carbonate d'oxyde de caesium, *Annales de Chimie et de Physique*. 64 (1862) 292.
- [357] M.-C. Hu, Z.-H. Liu, S.-Y. Gao, S.-P. Xia, L.-X. Hao, X.-L. Yuo, Equilibrium solubility of ternary system Cs₂CO₃-EtOH-H₂O at 30 °C, *Gaodeng Xuexiao Huaxue Xuebao*. 21 (2000) 1717–1718.
- [358] J. Turcaj, H. Bauerova, J. Skrivanek, Solubility of lead(II) chloride and calcium carbonate in boiling aqueous ethanol, *Chemický Průmysl*. 36 (1986) 636–637.
- [359] D.C. de Andrade, N.S. de A. Maniçoba, R.O. Sant'ana, F.A.V. Ferreira, C.S. Figueiredo, J.F. Nascimento, L.S. Pereira, O. Chiavone-Filho, Strontium carbonate solubility data in aqueous mixtures of monoethyleneglycol under a carbon dioxide atmosphere, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 35 (2018) 395–402. <https://doi.org/10.1590/0104-6632.20180352s20160355>.
- [360] H.-Q. Pan, S.-P. Xia, S.-Y. Gao, Studies on the vapor-liquid equilibrium and properties of physical chemistry in liquid phase for the ternary system Li₂SO₄-EtOH-H₂O at 25°C, *Acta Physico-Chimica Sinica*. 5 (1989) 72–75. <https://doi.org/10.3866/pku.whxb19890115>.
- [361] A. Chmarzyński, Equilibrium studies of the potassium sulfate-water-methanol system at temperature range 298.15-333.15 K, *Chemia Stosowana*. 33 (1989) 261–268.
- [362] T. Taura, Solubilization of potassium ethylenediaminetetraacetatocobaltate(III) in organic solvents by using macrocyclic polyethers, *Inorganica Chimica Acta*. 162 (1989) 105–111. [https://doi.org/10.1016/S0020-1693\(00\)83127-8](https://doi.org/10.1016/S0020-1693(00)83127-8).
- [363] S.A. Voznesenskii, R.S. Biktimirov, Solubility of inorganic salts in organic solvents and their aqueous mixtures, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 4 (1959) 623–625.

- [364] G.C. Gibson, J.O. Driscoll, W.J. Jones, CLXXXIV.-Equilibrium between alcohols and salts. Part III., *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. 1929 (1929) 1440–1443.
<https://doi.org/10.1039/JR9290001440>.
- [365] S.A. Voznesenskii, R.S. Biktimirov, Solubility of inorganic salts in organic solvents and in aqueous mixtures of these solvents, *Zhurnal Neorganicheskoi Khimii*. 2 (1957) 942–945.
- [366] R. Fillingham, M. Boon, S. Javaid, J.A. Saunders, F. Jones, Barium sulfate crystallization in non-aqueous solvent, *CrystEngComm*. 23 (2021) 2249–2261.
<https://doi.org/10.1039/d0ce01664k>.
- [367] K. Kosiek, Indukowanie rozdziału fazowego w mieszaninach zawierających polarne rozpuszczalniki organiczne, Praca magisterska, Politechnika Warszawska, 2022.
- [368] P. Sikorski, Układy ekstrakcyjne oparte na trójskładnikowych mieszaninach z rozpuszczonym stałym składnikiem, Praca inżynierska, Politechnika Warszawska, 2017.