

Z Katedry Chemii Nieorganicznej Wydziału Farmaceutycznego A. M. w Lublinie  
Kierownik: prof. dr Andrzej Waksmundzki

BIBLIOTEKA  
UMCS  
LUBLIN

Andrzej WAKSMUNDZKI, Edward SOCZEWIŃSKI,  
Leon JUSIAK

**Wpływ rodzaju roztworów buforowych na przebieg krzywych**  
 $R_F = f(pH)$  w chromatografii elektrolitów organicznych na buforowanej  
bibule

**Влияние состава буферного раствора на ход кривых  $R_F = f(pH)$**   
**в хроматографии органических электролитов**  
**на забуференной бумаге**

**The Effect of the Kind of Buffer Solutions upon the Course of  $R_F = f(pH)$**   
**Curves of Organic Electrolytes in Buffered Paper Chromatography**

Dotychczas ukazało się w druku ponad 100 prac z dziedziny chroma-  
tografii bibulowej, w których do regulacji wartości  $R_F$  zastosowano  
buforowanie fazy wodnej. We wcześniejszych pracach (1,2) wyprowa-  
dzono następujące wzory na wartości  $R_F$ :

$$R_F = \frac{kr}{kr + 1 + \frac{K_A}{[H^+]}} \quad (\text{kwas}); \quad R_F = \frac{kr}{kr + 1 + \frac{K_B}{[OH' ]}} \quad (\text{zasady})$$

Tak więc względna droga migracji kwasu czy zasady winna być  
funkcją czterech parametrów:

$k$  — współczynnika podziału (stosunek stężeń substancji niezdyso-  
cjowanej w fazie organicznej i wodnej w warunkach równowagi po-  
działu).

$r$  — współczynnika objętościowego (stosunek powierzchni przekrojów  
poprzecznych fazy organicznej i wodnej lub dla wystarczająco  
wąskich odcinków paska — stosunek objętości fazy organicznej  
i wodnej).

$K_A, K_B$  — stałych dysocjacji kwasu (zasady)  
 $pH$  fazy wodnej.



Teoretycznie wartość  $R_F$  elektrolitu organicznego nie powinna więc zależeć od rodzaju użytego buforu, a tylko od jego  $pH$  — jeżeli nie liczyć niewielkiego wpływu zmian siły jonowej roztworu buforowego na współczynnik podziału i stałą dysocjacji elektrolitu. Tymczasem Kraft (3) w swojej pracy nad chromatografią alkaloidów tytoniu stwierdził bardzo silny wpływ rodzaju użytego buforu na przebieg zależności  $R_F = f(pH)$ : przesunięcia krzywych wynosiły nawet kilka jednostek  $pH$ .

Wydaje się, że główną przyczyną tych rozbieżności był sposób przeprowadzenia pomiaru, polegający na tym, że bibułę zwilżoną roztworem buforowym suszono do stałej wagi, a następnie kondycjonowano w komorze przed rozwijaniem. Przy suszeniu, jak podkreślili Leiserson i Walker (4), może nastąpić ulatnianie się niektórych składników buforu, np.  $HCl$ ,  $CH_3COOH$ , co jest związane ze zmianami  $pH$ . Z drugiej strony wzrost stężenia roztworu w czasie suszenia, nie skompensowany późniejszym kondycjonowaniem, a nawet krystalizacja trudniej rozpuszczalnych składników również może doprowadzić do zmian  $pH$ . Innymi słowy,  $pH$  w bibule podczas rozwijania chromatogramu — a to właśnie  $pH$  decyduje o podziale substancji — będzie niezgodne z  $pH$  roztworu buforowego zmierzonym przed impregnacją bibuły i to stanowić będzie główną przyczynę rozbieżności.

Celem niniejszej pracy jest zbadanie, czy istnieją także inne przyczyny powodujące, że różne roztwory buforowe dają niezgodne krzywe  $R_F = f(pH)$  oraz ewentualne znalezienie sposobu eliminowania tych przyczyn. Ażeby uniknąć zmian  $pH$  podczas suszenia bibuły, spowodowanych parowaniem, zateżnieniem lub krystalizacją składników buforujących, zastosowano „metodę wilgotnej bibuły” (1, 2, 5—7): bibuła w czasie rozwijania chromatogramu zawierała 50% fazy wodnej na wagę suchej bibuły (współczynnik zwilżenia  $W_z = 1,5$ ). Stwierdzono, że po impregnacji bibuły roztworem buforowym, w czasie suszenia do uzyskania współczynnika zwilżenia 1,5, zachodzi ok. dwukrotne zmniejszenie objętości roztworu. Z tego powodu roztwór buforowy po zmierzeniu jego  $pH$  rozcieńczano przed impregnacją równą objętością wody. Aby uniknąć odwadniania paska przy rozwijaniu, rozpuszczalniki organiczne nasycało wodą.

Stosowano paski bibuły Whatman nr 4 o wymiarach  $45 \times 230$  mm, cięte prostopadle do kierunku maszynowego; dystans rozwijania wynosił 16 cm, odległość linii startu od powierzchni rozpuszczalnika 3,5 cm (metoda wstępująca). Dla wykazania wpływu rodzaju roztworu buforowego na wartości  $R_F$  zastosowano chinolinę i izochinolinę jako typowe zasady organiczne. Do sporządzenia roztworów buforowych i odczynnika Dragendorffa, którym wykrywano plamki badanych zasad na bibule, stosowano w przeważającej większości chemikalia wyrobu Fabryki Odczyn-

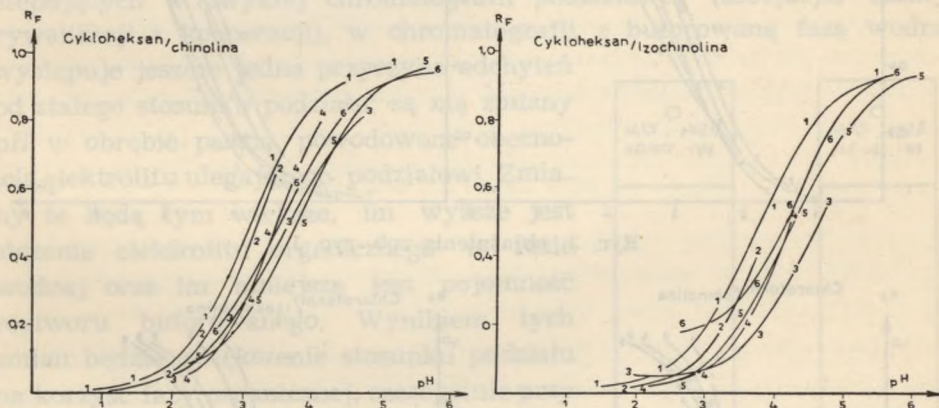


ników Chemicznych w Gliwicach, w stopniu czystości cz.d.a. Z tejże wytwórni pochodziła chinolina (cz) oraz rozpuszczalniki (cz.d.a.), z wyjątkiem benzenu (Zakłady Koksownicze „Hajduki”). Izochinolina była wyprodukowana przez firmę B.D.H. (Anglia). Roztwory buforowe sporządzano wg monografii Brittona (8); niektóre dane zebrano w tabeli:

Nr	Autor	Składnik kwaśny	Składnik zasadowy	Zakres pH	Znakowanie
36	Walpole	HCl	CH <sub>3</sub> COONa	0,65 — 5,2	1
38	Sörensen	HCl	glicyna	1,04 — 3,68	2
39	Sörensen	HCl	cytrynian sodu	1,04 — 4,96	3
40	Clark-Lubs	HCl	kw. ftalan potasu	2,2 — 3,8	4
41	Mc. Ilvaine	kw. cytrynowy	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub>	2,2 — 8,0	5
42	Kolthoff	kw. bursztynowy	Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	3,0 — 5,8	6

Pomiary przeprowadzono w temp.  $23 \pm 2^\circ\text{C}$ . Nakraplano próbki ok. 8  $\gamma$  chinoliny i izochinoliny w postaci roztworu w benzenie o stężeniu 0,05 m.

Wyniki (średnie z 3 pomiarów) podano w postaci wykresów (ryc. 1—4).

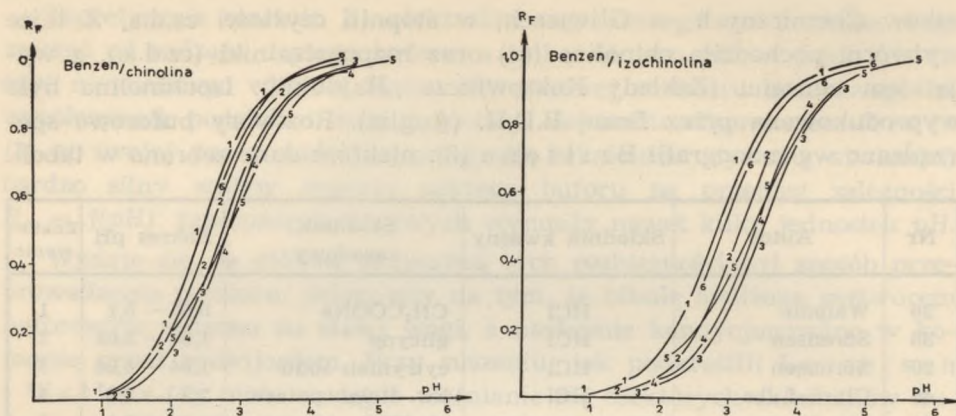


Ryc. 1.

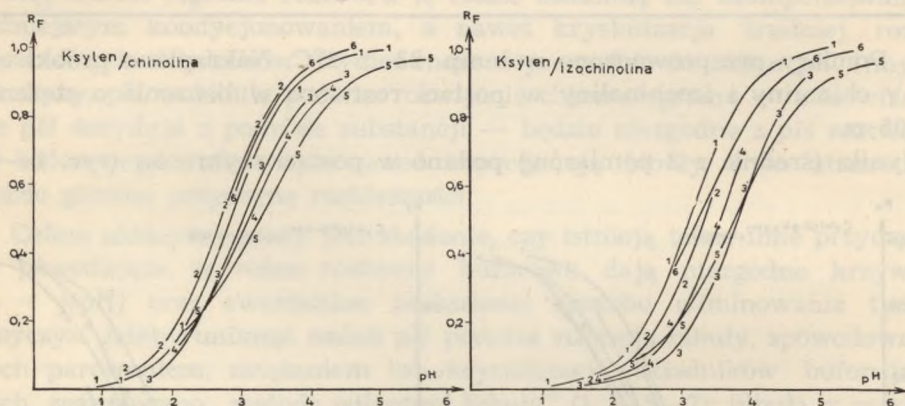
1 — CH<sub>3</sub>COONa + HCl, 2 — glikokol + HCl, 3 — cytrynian sodu + HCl, 4 — kwaśny ftalan potasu + HCl, 5 — Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> + kwas cytrynowy, 6 — boraks + kwas bursztynowy

#### OMÓWIENIE WYNIKÓW

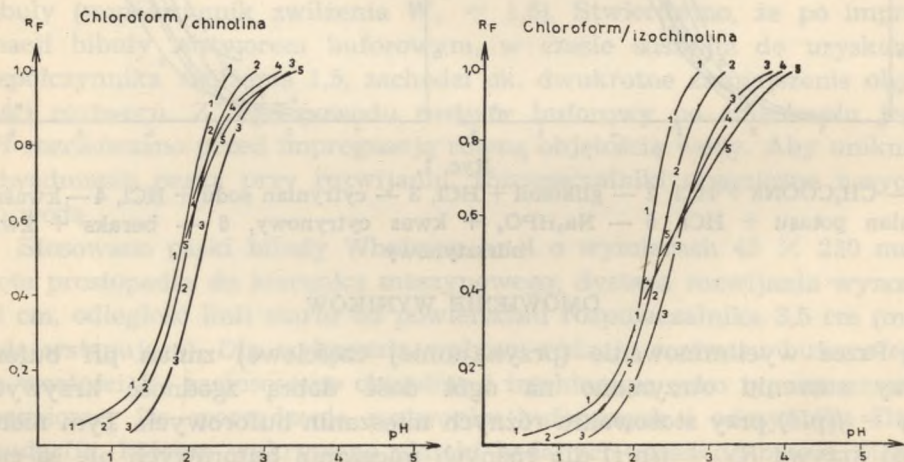
Przez wyeliminowanie (przynajmniej częściowe) zmian pH buforu przy suszeniu otrzymano na ogół dość dobrą zgodność krzywych  $R_F = f(\text{pH})$  przy stosowaniu różnych mieszanin buforowych. Tym niemniej krzywe  $R_F = f(\text{pH})$  dla różnych mieszanin buforowych nie są całkowicie identyczne. Przyczyny tego faktu można podzielić na dwie grupy:



Ryc. 2; objaśnienia zob. ryc. 1



Ryc. 3; objaśnienia zob. ryc. 1



Ryc. 4; objaśnienia zob. ryc. 1



1. Zmiany parametrów podziału (szczególnie współczynnika podziału i stałej dysocjacji) spowodowane stosowaniem różnych roztworów buforowych, o różnych siłach jonowych.

2. Niespełnienie upraszczających założeń teorii pólak teoretycznych.

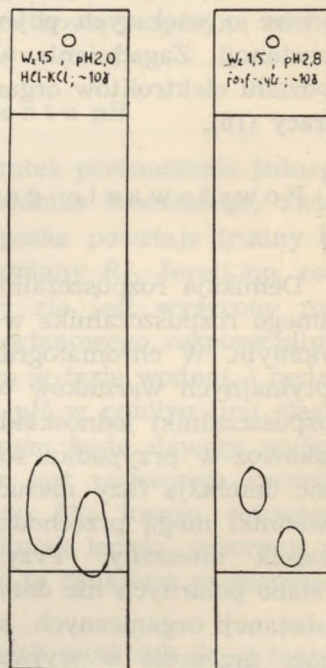
Zmiany współczynników podziału spowodowane obecnością różnych soli w fazie wodnej (wysalanie) oraz zmiany stałych dysocjacji w roztworach o różnych siłach jonowych (stała dysocjacji klasyczna i termodynamiczna) są znane od dość długiego czasu. Przymuszczalnie można by je w dużym stopniu ograniczyć stosując roztwory buforowe o jednakowych siłach jonowych (por. Kemula i Buchowski 9).

Do drugiej grupy przyczyn powodujących rozbieżności wartości  $R_F$  przy stosowaniu różnych buforów o tym samym  $pH$ , należą przede wszystkim zmiany stosunku podziału, spowodowane z kolei następującymi, wzajemnie powiązаныmi przyczynami: nieliniowością izotermy podziału, zmiennym składem obu faz oraz zmianami  $pH$  wzdłuż paska.

#### a. Nieliniowość izotermy podziału

Obok czynników powodujących nieliniowość izotermy podziału, występujących w zwykłej chromatografii podziałowej (asocjacja, efekty rywalizacji i kooperacji), w chromatografii z buforowaną fazą wodną występuje jeszcze jedna przyczyna odchyżeń od stałego stosunku podziału; są nią zmiany  $pH$  w obrębie pasma, powodowane obecnością elektrolitu ulegającego podziałowi. Zmiany te będą tym większe, im wyższe jest stężenie elektrolitu organicznego w fazie wodnej oraz im mniejsza jest pojemność roztworu buforowanego. Wynikiem tych zmian będzie zwiększenie stosunku podziału na korzyść fazy organicznej, szczególnie przy wyższych stężeniach, a w związku z tym tworzenie smug za pasmem i wyższe wartości  $R_F$ . Dla ilustracji na ryc. 5 podano chromatogramy chinoliny i izochinoliny rozwijanych cykloheksanem, stosując dwa roztwory buforowe: HCl-KCl o bardzo małej pojemności buforowej oraz kwas cytrynowy —  $Na_2HPO_4$ , którego pojemność buforowa jest o wiele wyższa. Stężenia początkowe plamek były takie same.

Dla  $pH$  2,0 otrzymano wartości  $R_F$  zbli-



Ryc. 5.



żone do buforu Mc. Ilvaine'a o  $pH$  2,8. Przyczyną jest tu podwyższenie  $pH$  w obrębie pasma, spowodowane obecnością chinoliny i izochinoliny; o podziale decyduje nie  $pH$  początkowe 2,0, lecz  $pH$  panujące w obrębie pasma. Dla wyższych stężeń substancji podwyższenie  $pH$  jest znaczniejsze i większy ułamek zasady przechodzi do fazy organicznej. Wskutek tego plamka ulega rozmyciu.

Pojemność buforowa jest wyższa dla stężonych roztworów buforowych i w związku z tym stężone roztwory buforowe dają izotermy liniowe w większym zakresie stężeń.

W danej serii roztworów buforowych pojemność nie jest taka sama dla różnych proporcji roztworów składowych. Tak np. dla roztworów  $CH_3COOH - CH_3COONa$  roztwory zawierające przewagę kwasu octowego lub octanu sodu mają mniejszą pojemność niż mieszanina kwasu i soli w stosunku 1:1. Również bufor Mc. Ilvaine'a (kwas cytrynowy +  $Na_2HPO_4$ ) będzie wykazywał mniejszą pojemność buforową przy krańcowych wartościach swego zakresu  $pH$ , tzn. przy  $pH$  2,2 — 3 i 7,5 — 8. Dodatnie odchylenia doświadczalnych krzywych  $R_F = f(pH)$  będą większe dla niskich wartości  $R_F$ , gdyż wtedy duży ułamek elektrolitu ulegającego podziałowi znajduje się w fazie wodnej.

Odchylenia od teoretycznych zależności  $R_F = f(pH)$ , spowodowane zmianami  $pH$  w obrębie pasm, można zmniejszyć stosując roztwory buforowe o większych pojemnościach i zmniejszając ilości nakraplanych substancji. Zagadnienie wpływu pojemności buforowej na równowagę podziału elektrolitów organicznych zostało dokładniej omówione w innej pracy (10).

## b. Powstawanie gradientu składu rozpuszczalnika wzdłuż paska

Demiksja rozpuszczalnika mieszanego, spowodowana analizą czołową samego rozpuszczalnika w bibule, jest zjawiskiem znanym i często spotykanym. W chromatografii na buforowanej bibule, w której dobór optymalnych warunków odbywa się przez zmianę  $pH$ , można stosować rozpuszczalniki jednoskładnikowe, przez co eliminuje się ten efekt. Jednakowoż w przypadku stosowania roztworów buforowych może zachodzić demiksja fazy nieruchomej roztworu buforowego, którego pewne składniki mogą przechodzić do fazy organicznej, wytwarzając rozpuszczalnik mieszany. Przy zastosowaniu rozpuszczalników apolarnych i słabo polarnych nie dotyczy to soli nieorganicznych i takich polarnych substancji organicznych, jak kwas cytrynowy i glicyna. Ale już butanol może przenosić w wyraźnym stopniu glicynę, szczególnie przy  $pH$ , w których jest ona słabo zdysocjowana. Zaś kwas octowy (w buforze



$\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$  lub  $\text{CH}_3\text{COONa} + \text{HCl}$ ) przechodzi w znacznych ilościach do takich rozpuszczalników, jak chloroform ( $K = 0,05$ — $0,5$  zależnie od stężenia), alkohol butylowy ( $K = 1,3$ ), benzen ( $K = 0,1$ ), czterochlorek węgla ( $K = 0,01$ — $0,15$ ), eter etylowy ( $K = 0,5$ ) itp. Oznacza to, że przy zastosowaniu takiego buforu rozpuszczalnik nie będzie już jednoskładnikowy, lecz będzie zawierał różne ilości kwasu octowego, zależnie od  $pH$  buforu (co jest równoznaczne z różnym stopniem dysocjacji kwasu octowego). Wobec tego krzywa  $R_F = f(pH)$  będzie przebiegała inaczej niż dla innych buforów, co widać z wykresów (ryc. 1—4), na których krzywe  $R_F = f(pH)$  dla buforu octanowego odbiegają silnie od innych buforów. Co więcej, jeżeli rozpuszczalnik organiczny nie jest roztworem sprężonym w stosunku do roztworu buforowego zawartego w bibule, tzn. jeżeli nie został kolejno wytrząśnięty z kilkoma porcjami roztworu buforowego o danym  $pH$ , to przy rozwijaniu chromatogramu może nastąpić przenoszenie składnika buforującego rozpuszczalnego w rozpuszczalniku organicznym, wskutek czego powstanie gradient składu rozpuszczalnika wzdłuż paska i niejednolite warunki podziału. Nawet gdy rozpuszczalnik organiczny jest zrównoważony z roztworem buforowym, nie wykluczona jest demiksja na skutek zachodzącego procesu analizy czołowej. Te wszystkie zmiany komplikują i powodują odchylenia od teoretycznych przewidywań, tym bardziej że przenoszenie jednego ze składników buforu stwarza dodatkową przyczynę odchylenia od teorii:

### c. Powstawanie gradientu $pH$

Zmiany składu roztworu buforowego, na skutek przenoszenia jednego składnika lub demiksji powstałego rozpuszczalnika mieszanego, związane są ze zmianami  $pH$ . Tak więc wzdłuż paska powstaje trudny do przewidzenia gradient  $pH$  i związane z nim zmiany  $R_F$ . Jeżeli np. rozwijać chromatogram rozpuszczalnikiem, który nie jest wysycony roztworem buforowym, to w przypadku buforu octanowego rozpuszczalnik będzie się nasycał kwasem octowym, zawartym w fazie wodnej, i będzie go przenosił wzdłuż paska. W związku z tym  $pH$  w pobliżu linii startu wzrośnie i substancje o charakterze zasadowym będą dawały wyższe wartości  $R_F$ . Odwrotnie, jeżeli rozpuszczalnik jest roztworem sprężonym w stosunku do fazy wodnej i zawiera np. 5% kwasu octowego, a w czasie rozwijania część tego kwasu na skutek lepszej adsorpcji na celulozie przechodzi do fazy wodnej, to będzie to związane ze spadkiem  $pH$  bliżej linii startu.

Komplikacji wymienionych w dwóch ostatnich punktach (b, c) można uniknąć stosując roztwory buforowe, których składniki nie przechodzą



do fazy organicznej, a więc roztwory soli nieorganicznych, np. fosforanów; dobre wyniki daje też bufor Mc. Ilvaine'a, którego składnik organiczny — kwas cytrynowy jest silnie polarny i praktycznie nie przechodzi do fazy organicznej, szczególnie powyżej  $pH = 4$ , gdy pierwszy stopień dysocjacji jest praktycznie całkowity. Posiada on też dużą pojemność buforową i szeroki zakres  $pH$ . Należy też pamiętać o  $pH$  badanej próbki, jeżeli jest наносzona w postaci roztworu wodnego, np. chlorowodorki aminokwasów lub alkaloidów (11).

Do rzadziej spotykanych przyczyn powodujących rozbieżności krzywych  $R_F = f(pH)$  należy zaliczyć przypadek, gdy tworzy się sól ekstrahowana przez rozpuszczalnik (odchylenia dodatnie-wyższe wartości  $R_F$ ) lub gdy substancja tworzy kompleks ze składnikami buforu (np. substancje zawierające dwie grupy OH w położeniu orto- z boranami — odchylenia ujemne, 12).

#### WNIOSKI

Na podstawie przeprowadzonych doświadczeń można wnioskować, że wpływ rodzaju stosowanego buforu na zależności  $R_F = f(pH)$  można w dużym stopniu ograniczyć, a tym samym uniezależnić przebieg krzywych od rodzaju stosowanego buforu:

1. Stosując metodę wilgotnej bibuły przy współczynniku zwilżenia  $W_z = 1,5$  (bibuła Whatman nr 4 lub podobna), przez co ogranicza się zmiany  $pH$  przy suszeniu.

2. Stosować rozpuszczalniki jednoskładnikowe źle rozpuszczalne w wodzie (chloroform, węglowodory alifatyczne i aromatyczne itp.), unikając tworzenia się gradientu składu i zmian współczynnika objętościowego wzdłuż paska.

3. Nakraplać małe ilości substancji (w rozpuszczalniku obojętnym), przez co ogranicza się nie tylko zmiany  $pH$  w obrębie pasma, lecz również ewentualną adsorpcję substancji na bibule.

4. Roztwory buforowe winny wykazywać wysoką pojemność buforową, ich składniki nie powinny przechodzić do fazy organicznej. Unika się przez to powstawania gradientu  $pH$  i składu rozpuszczalnika wzdłuż paska. Pożądane byłoby regulowanie siły jonowej roztworu buforowego do stałej wartości, zmniejszając przez to ewentualne zmiany stałej dysocjacji elektrolitu organicznego ulegającego podziałowi i jego współczynnika podziału.

Należy też brać pod uwagę możliwość ekstrakcji soli elektrolitu do fazy organicznej oraz możliwość tworzenia kompleksów w fazie wodnej.



## PIŚMIENNICTWO

1. Waksmundzki A., Soczewiński E.: Roczniki Chem., **32**, 863 (1958).
2. Waksmundzki A., Soczewiński E.: Roczniki Chem., **33**, 1423 (1959).
3. Kraft D.: Pharmazie, **8**, 251 (1953).
4. Leiserson L., Walker T. B.: Anal. Chem., **27**, 1129 (1955).
5. Waksmundzki A., Ościk J., Frelek Z.: Ann. Univ. Mariae Curie-Skłodowska, Lublin, sectio AA, **IX**, 83 (1954).
6. Waksmundzki A., Soczewiński E., Aksanowski R.: Chemia Anal. **2**, 459 (1957).
7. Dębska W.: Nature, **182**, 666 (1958).
8. Britton H. T. S.: Hydrogen Ions, t. I, Van Nostrand, N. Y. 1956.
9. Kemula W., Buchowski H.: J. Phys. Chem. **63**, 155 (1958).
10. Waksmundzki A., Soczewiński E., Gross J.: Roczniki Chem., **35**, 639 (1961).
11. Landua A. J., Fürst R., Awapara J.: Anal. Chem., **23**, 162 (1951).
12. Wachtmeister C. A.: Acta Chem. Scand., **5**, 976 (1951).

## РЕЗЮМЕ

В работе Крафта указывалось на сильное влияние состава изменяемого буферного раствора на ход зависимости  $R_F$  ограниченных электролитов от  $pH$ . Авторы настоящей работы объясняют это влияние в первую очередь изменением  $pH$  буферного раствора во время сушки (вследствие улетучивания или кристаллизации некоторых компонентов раствора, роста концентрации и т.д.).

В настоящей работе исследовалось влияние различных буферных смесей на ход зависимости  $R_F$  от  $pH$ . Результаты наших экспериментов представлены графически на рис. 1—4. Из приведенных опытов следует, что влияние компонентов буферного раствора можно в значительной степени уменьшить; с этой целью необходимо соблюдать следующие условия:

1. Применять „метод влажной бумаги” (1, 2, 5-7): Бумага Ватман № 4 или подобная, с коэффициентом влажности  $W_Z = 1,5$  ограничивая таким образом изменения  $pH$  при сушке.

2. Применять однокомпонентные растворители плохо растворимые в воде (хлороформ, алифатические и ароматические углеводороды и т.п.), насыщенные водой, избегая образования градиента состава растворителя и ограничивая изменения объемного коэффициента вдоль полоски бумаги.

3. Наносить небольшие пробы вещества (в нейтральном растворителе), ограничивая изменения  $pH$  в области зоны и адсорбцию вещества на бумаге.



4. Буферные растворы должны обладать большой буферной ёмкостью, их компоненты должны быть нерастворимы в органическом растворителе. Тогда избегается образования градиента  $pH$  и градиента состава растворителя вдоль полоски. Желательна регулировка ионной силы буферного раствора до постоянной величины, уменьшая тем самым изменения константы ионизации органического электролита и его коэффициента распределения.

Следует также принимать во внимание возможность образования комплексов в водной фазе и экстракции солей в органическую фазу.

### S U M M A R Y

Kraft in his work (3) pointed out that the kind of the buffer solution used in buffered paper chromatography of organic electrolytes influences considerably the relation between  $R_f$  and  $pH$ . The authors of this work explain this influence as caused in the first place by  $pH$  changes of the buffer solution during the drying process after impregnation (because of volatilization or crystallization of some components of the buffer solution, increased concentration, etc.).

The aim of the present work was to investigate the influence of different kinds of buffer solutions upon  $R_f = f(pH)$  curves. The results of our experiments are presented in Figs. 1—4. It follows from the experiments described that the influence of the components of the buffer solution used may be considerably reduced by fulfilling the following conditions:

1. The „moist paper method” (1, 2, 5—7) should be used — Whatman No. 4 paper, or similar, with humidity coefficient  $W_z = 1.5$ , thus limiting  $pH$  changes during drying process.

2. Unary, slightly soluble in water, water-saturated organic solvents should be employed (e. g. chloroform, aliphatic and aromatic hydrocarbons, etc.), thus avoiding the formation of solvent composition gradients and limiting the variation of volume coefficient along the paper strip.

3. Small samples of the electrolyte should be spotted (preferably in a neutral solvent), limiting the changes of  $pH$  within the zone and the adsorption of the substance on paper.

4. Buffer solutions should possess high buffer capacity, their components should be insoluble in the organic solvent (inorganic substances or strongly polar organic substances, e.g. citric acid), so that the formation of  $pH$  gradients and solvent composition gradients is avoided. The



regulation of the ionic strength of the buffer solution to a constant value may be advantageous as the variations of the ionization constant and of the partition coefficient of the electrolyte are reduced in this way.

The possibility of complex formation in the water phase, and of extraction of salts of the organic electrolyte into the organic phase must also be taken into consideration.

## Tabela: PENKALA

Wpływ wielkości jonów towarzyszących na typ układu w systemach dwukomponentowych utworzonych przez pary substancji mających to samo parę jonów lub kationów

Wpływ wielkości jonów towarzyszących na typ układu w systemach dwukomponentowych utworzonych przez pary substancji mających to samo parę jonów lub kationów

The Influence of the Size of the Accompanying Ions on the Type of the System in a Series of Binary Systems Formed by Several Substances Having the Same Pair of Anions or Cations

W niniejszym materiale doświadczalnym, zbieżnym z literaturą i odpowiednio porównanym, ustalono wpływ wielkości jonów towarzyszących na rodzaj układu dwukomponentowego utworzonego przez pary substancji mających to samo parę jonów lub kationów. Wskazano, że wielkość jonów towarzyszących ma wpływ na typ układu dwukomponentowego utworzonego przez pary substancji mających to samo parę jonów lub kationów. Wskazano, że wielkość jonów towarzyszących ma wpływ na typ układu dwukomponentowego utworzonego przez pary substancji mających to samo parę jonów lub kationów. Wskazano, że wielkość jonów towarzyszących ma wpływ na typ układu dwukomponentowego utworzonego przez pary substancji mających to samo parę jonów lub kationów.

Wpływ wielkości kationów na zachowanie się tej samej pary jonów towarzyszących jest następujący: przykładowo, porównano je z jonami towarzyszącymi:  $\text{NaOH}$  —  $\text{KOH}$ ,  $\text{NaOH}$  —  $\text{LiOH}$ ,  $\text{NaOH}$  —  $\text{NH}_4\text{OH}$ ,  $\text{NaOH}$  —  $\text{HON}$  (wzrost wartości  $\text{pH}$  przy stałym  $\text{pH}$  i stałym  $\text{pH}$  przy stałym  $\text{pH}$ ). Wskazano, że wielkość jonów towarzyszących ma wpływ na typ układu dwukomponentowego utworzonego przez pary substancji mających to samo parę jonów lub kationów. Wskazano, że wielkość jonów towarzyszących ma wpływ na typ układu dwukomponentowego utworzonego przez pary substancji mających to samo parę jonów lub kationów.



