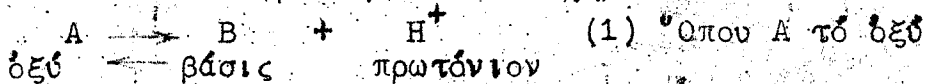
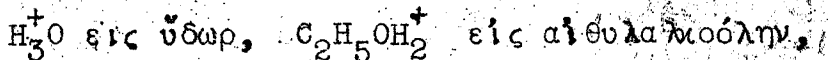


ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΣΙΣ ΙΟΝΤΩΝ ΥΔΡΟΓΟΝΟΥ ΡΗ.

1. Γενικά. Ὁ παλαιός ὀρισμός τῶν ὀξέων καὶ βάσεων ὡς οὐσιῶν δυναμένων νὰ δάσουν ὑδρογονιόντα καὶ ὑδροξύλι-  
 ὄντα, τῆς δὲ ἐξουδετερώσεως ὡς σχηματισμοῦ ἁλατος καὶ  
 ὕδατος ἐξ ὀξέος καὶ βάσεως ἐξακολουθεῖ νὰ εἶναι ἰκανο-  
 ποιητικὸς προκειμένου δι' ὑδατικά διαλύματα. Ἐν τού-  
 τοις προκειμένου δι' ἄλλους διαλύτας ὁ καθορισμὸς τῶν ὀ-  
 ξίνων ἢ βασικῶν ιδιοτήτων μιᾶς οὐσίας ἀπαιτεῖ ἀκρίβε-  
 στερον καθορισμὸν τοῦ διαλυτικοῦ μ. σου. Π.χ. καθαρὸν  
 ὑγρὸν ὑδροχλωρίον δέν εἶναι ὀξύ οὔτε ἐμφανίζει ὀξίνους  
 ιδιότητες εἰς διαλύτας ὡς τὸ βενζόλιον καὶ τὸ νιτρο-  
 βενζόλιον. Πρὸς γενίκευσιν τῆς ἐννοίας τοῦ ὀξέος ὁ  
 BRUNSTED χαρακτηρίζει ὡς ὀξύ οἰανδήποτε οὐσίαν δυναμέ-  
 νην νὰ ἀποδώσῃ πρωτόνιον, βάσιν δὲ οὐσίαν δυναμένην νὰ  
 δεχθῇ πρωτόνιον. Οὕτω ἡ σχέσις μεταξύ ὀξέος καὶ βάσεως  
 δύναται νὰ ἐκφρασθῇ κατὰ τὸ σχῆμα.



καὶ B ἢ "συζυγῆς" βᾶσις τοῦ. Εἰς διαλύματα ἢ ὑπάρξει  
 ἐλευθέρων πρωτονίων εἶναι ἀπίθανος, τὰ δὲ γνωστὰ ὡς  
 " ὑδρογονιόντα" ἀποτελοῦν συνένωσιν ἐνὸς πρωτονίου καὶ  
 ἐνὸς μορίου διαλύτου π.χ.

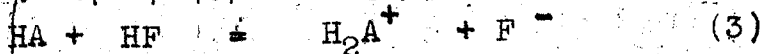


$CH_3COOH_2^+$  εἰς ὀξεικὸν ὀξύ κλπ. Ἐπομένως ἡ ὀξίνος ἢ  
 βασικὴ ιδιότης οἰανδήποτε οὐσίας δέν εἶναι δυνατόν  
 νὰ δειχθῇ ἐφ' ὅσον τὰ μόρια τοῦ διαλύτου δέν δύναται  
 νὰ δράσουν ὡς ἀποδέκται ἢ ὡς πηγαί πρωτονίων ἀντιστοι-  
 χως. Ἐπομένως ἡ ὀξίνος ιδιότης μιᾶς οὐσίας θά ἐμφανι-  
 σθῇ ἐφ' ὅσον ὑπάρχει διαλύτης μὲ βασικὰς ιδιότητας καὶ  
 ἀντιστρόφως Π.χ.  $HA + S \rightleftharpoons HS + A^-$  (2) ὅπου HA ὀξύ,  
 S διαλύτης βᾶσις,  $HS^+$  συζυγῆς ὀξύ τῆς βάσεως S καὶ  $A^-$   
 συζυγῆς βᾶσις τοῦ ὀξέος HA.

Τοὺς διαλύτας ὡς πρὸς τὰς ὀξίνους ἢ βασικὰς ἰ-  
 διότητας αὐτῶν διακρίνομεν εἰς ἀμφιπρωτονικοὺς, ἐφ' ὅ-  
 σον τὸ μῆριόν των δύναται νὰ δεχθῇ ἢ καὶ νὰ ἀποδώσῃ  
 πρωτόνιον, ἔχει δηλαδή καὶ ὀξίνους καὶ βασικὰς ιδιο-  
 τητας (ὕδωρ, ἀλκοόλη), εἰς πρωτονιοφιλεῖς, δηλ. οὐσίας  
 δυναμένας νὰ δεχθοῦν πρωτόνιον, ἐπομένως μὲ βασικὰς  
 ιδιότητας (ἀμμωνία, ἀκετόνη, αἰθῆρ καὶ ὀλιγώτερον τὸ  
 ὀξεικὸν καὶ μυρμηκικὸν ὀξύ), εἰς πρωτονιογόνους (ὀξίνους)

δηλ. ουσίας δυναμένας νά αποδώσουν πρωτόνια και τέλος εἰς ἀπρωτονικούς, δηλ. ουσίας μὴ δυναμένας νά δεχθοῦν ἢ νά αποδώσουν πρωτόνια (ὕδρογονάνθρακες). Ἐπὶ τῆ βᾶσει τῶν ως ἄνω ἀντιλήψεων διάλυμα ἰσχυροῦ ὀξεόσ ὡς ὑπερχλωρικοῦ εἰς ὀξεικόν ὀξύ μέ ἀσθενεῖς πρωτονιοφιλεῖς ιδιότητος ἔχει ἀσθενεῖς ὀξίνους ιδιότητος, ἐνᾷ ἀντιθέτως ἀσθενές ὀξύ (ὀξεικόν) εἰς ἰσχυρόν πρωτονιοφιλέσ μέσον. (ἀμμωνίαν) θά πρέπει νά συμπεριφέρεται ὡς ἰσχυρόν ὀξύ.

Διάλυμα ἰσχυροῦ ὀξεόσ ὡς  $\text{HNO}_3$  εἰς ἰσχυρόν πρωτονιογόνον μέσον ὅπως  $\text{HCl}$  ἢ  $\text{HF}$  εἶναι ἀδύνατον νά ἐπιδειξῆ ὀξίνους ιδιότητος, ἐφ' ὅσον ὁ διαλύτης δέν ἔχει βασικάσ τοιαύτας δηλ. δέν δύνανται νά δεχθῆ πρωτόνια και συμπεριφέρεται ὡς βᾶσις π.χ.



βᾶσις ὀξύ (διαλύτης) ὀξύ βᾶσις

Ἡ ἰσορροπία μεταξὺ πρωτονιογόνου διαλύτου και βᾶσεως (ἡ βᾶσις δέν εἶναι ἀπαραίτητον νά εἶναι ἀφορτιστον μόριον) τοῦ ὀξεικόν ἀνιόν π.χ. ἔχει τὴν τάσιν προσλήψεως πρωτονίου και πρέπει νά θεωρηται ὡς βᾶσις), κατ' ἀναλογίαν πρὸς τὴν ἐξίσωσιν (2) παριστάσαν ἰσορροπίαν διαλύτου-ὀξεόσ, δύνανται νά ἀποδοθῆ διά τῆς ἐξισώσεως  $\text{B} + \text{SH} \rightleftharpoons \text{BH}^+ + \text{S}^-$  (4)

Ἡ ἐφαρμογή τοῦ νόμου τῆς δράσεως τῶν μαζῶν εἰς τὴν (2) και (4), ὑπὸ τὴν προϋπόθεσιν ὅτι ἡ ἐνεργότης τοῦ διαλύτου (ὡς ἐν περισσειᾷ) παραμένει σταθερά, δίδει τὰς σχέσεις:

$$K_A = \frac{a_{\text{HS}^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \quad (\text{I}) \quad \text{και} \quad K_B = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{S}^-}}{a_{\text{B}}} \quad (\text{II})$$

Ἐστω ὡς διαλύτης ὕδωρ. Ἡ ἀπόδοσις τῆς ἰσορροπίας διαστάσεως ἐν ὅσ ὀξεόσ  $\text{HA}$  διά χρησιμοποίησεως συγκεντρώσεων ἀντὶ ἐνεργότητων θά ἔχη συμφώνως πρὸς τὰς ὡς ἄνω σχέσεις ὡς ἀκολουθεῖ:

$$K_A = \frac{(+\text{H}_3\text{O}) (\text{A}^-)}{\text{HA}} \quad (\text{III}) \quad \text{ἡ} \quad \text{χρησιμοποιοῦμένη}$$

τῆς παλαιᾶς ἐκφράσεως τῶν ὕδρογονοϊόντων  $K_A =$

$$= \frac{(\text{H}^+) (\text{A}^-)}{\text{HA}} \quad (\text{IV})$$

Ἡ τελευταία σχέση συμπίπτει μέ τὸν συνήθη τροπον ἐκφράσεως ἰσορροπίας διαστάσεως ὀξεόσ εἰς ὕδα-

τικόν διάλυμα. Επίσης διά βάση εστω  $RNH_2$  θά υφίσταται ή σχέση  $K_B = \frac{(RNH_3^+) (OH^-)}{RNH_2}$  (V) ή οποια είναι

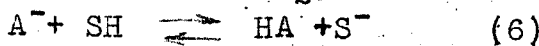
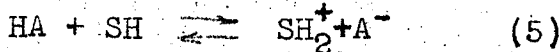
ταυτόσημος με την συνήθη έκφρασιν:  $K_B = \frac{(RNH_3^+) (OH^-)}{RNH_2 \cdot OH}$  (VI). Η διαφορά έγκειται ότι εις

την δευτέραν περιπτωσιν υποτίθεται απλάς ότι ολοκληρως ή μή ιονισμένη αμίνη εύρισκεται υπό μορφήν  $RNH_2 \cdot OH$ .

Έν τούτοις ως και εις την περιπτωσιν της αμμωνίας, αμφισβητείται ή ύπαρξις των άδιαστάτων  $RNH_2 \cdot OH$  και ως κυρία βάσις θεωρείται ή  $RNH_2$ .

Ας θεωρήσωμεν την διάσπασιν ενός όξεος και της συζυγοϋς του βάσεως εις τον αυτόν διαλύτην αμφιπρωτονικού χαρακτήρος.

Εστω  $HA$  τό όξύ  $A^-$  ή συζυγής βάσις του και  $SH$  ό διαλύτης. Η όξινη και βασική ισορροπία θά έχη:



Αι σταθεράι ισορροπίας θά είναι  $K_A = \frac{a_{SH_2^+} \cdot a_{A^-}}{a_{HA}}$  (VII)

και  $K_B = \frac{a_{HA} \cdot a_{S^-}}{a_{A^-}}$  (VIII) όπου  $SH_2^+$  παριστά τό ιόν

υδρογόνου εις τό δοθέν μέσον και  $S^-$  τό άνιόν του διαλύτου. Δεδομένου ότι ό διαλύτης δύναται άφ' εαυτοϋ νά δράση ως όξύ και ως βάσις πρέπει νά ληφθή υπ' όψιν τούτων εις τούτον όσον και εις τά εις αυτόν διαλύματα ή ισορροπία:  $SH + SH \rightleftharpoons SH_2^+ + S^-$  (7).

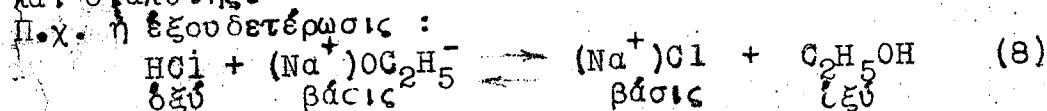
Επομένως  $K = a_{SH_2^+} \cdot a_{S^-}$  (IX). Η  $K$  ονομάζε-

ται γινόμενον ιόντων του διαλύτου. Είναι προφανές ότι μεταξύ της σταθεράς διαστάσεως ενός όξεος  $K_A$ , της σταθεράς  $K_B$  της συζυγοϋς του βάσεως εις τον αυτόν διαλύτην και του γινομένου ιόντων του διαλύτου τούτου θά ύφίσταται ή σχέση  $K_B = \frac{K}{K_A}$  (X). Κατά την σχέση

(X) ή σταθερά διαστάσεως μιᾶς βάσεως είναι διά δεδομένον διαλύτην αντιστρόφως ανάλογος της σταθεράς διαστάσεως του συζυγοϋς προς ταύτην όξεος και αντιστρόφως. Επίσης αύτη έξαρτάται από τον διαλύτην.

ὡς εξουδετέρωσις ὑπὸ τὴν εἰδυτέραν τῆς ἔννοιαν θὰ πρέπει νὰ θεωρηταί ἡ ἀντιδράσις μεταξύ ἰσοδυνάμων ποσοτήτων ὀξέος καὶ βάσεως, ἀμφοτέρων ὑπὸ τὴν γενικὴν τῶν ἔννοιαν πρὸς σχηματισμὸν τῶν συζυγῶν τῶν βάσεως καὶ ὀξέος καὶ οὐχὶ πρὸς σχηματισμὸν ἁλατος καὶ τοῦ διαλύτου.

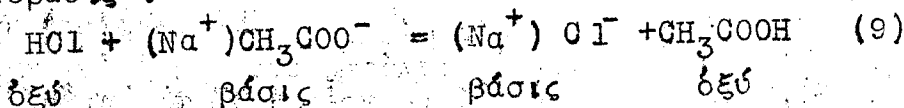
Προκειμένου περὶ τῶν συνηθῶν ὀξέων (ὕδροχλωρικοῦ, ὀξεικοῦ κλπ.) καὶ βάσεων ἔχουσάν κοινὸν ἀνιόν μετὸν διαλύτην, τὰ προϊόντα τῆς εξουδετερώσεως εἶναι ἅλας καὶ διαλύτης.



εἰς αἰθυλικὴν ἄλκοόλην.

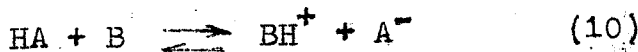
Ἐάν μία ἀνυδροβάσις π.χ. ἀμμωνία ἢ ἀμίνη εξουδετερωθῇ διὰ τινος ὀξέος θὰ παραχθοῦν ὡς προϊόντα τῆς εξουδετερώσεως τὰ συζυγῆ ὀξύ δηλ. ἰόν ἀμμωνίου καὶ ἡ συζυγῆς βάσις δηλ. τὸ ἀνιόν τοῦ ὀξέος. Ἡ εξουδετέρωσις δύνάται νὰ λάβῃ χώραν εἰς οἰονδήποτε μέσον. Τὰ δύο ἀντιθέτως φορτισμένα ἰόντα βεβαίως εἶναι τὰ οὕτως ὀνομαζόμενα ἅλατα.

Αἱ ἀντιδράσεις ἀντικαταστάσεως κατὰ τὰ λεχθέντα ἐμπίπτουν εἰς τὰς ἀντιδράσεις εξουδετερώσεως. Οὕτως ἡ ἀντιδράσις :

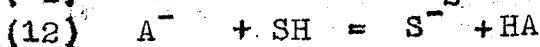
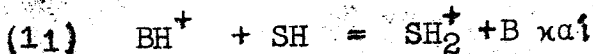


εἶναι ἀντιδράσις εξουδετερώσεως τῆς βάσεως  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ , δύναμένη νὰ ἐφαρμοσθῇ εἰς οἰονδήποτε διαλύτην ὑπὸ τὴν ὡς ἄνω μορφήν. Ἡ ἔκτασις τῆς εξουδετερώσεως ἐξαρτᾶται ἐκ τῆς φύσεως τοῦ ὀξέος καὶ τῆς βάσεως καθὼς καὶ τοῦ διαλύτου.

Ἐστὼ ὀξύ HA, βάσις B καὶ διαλύτης SH ἀμφιπρωτογυκοῦ χαρακτήρος. Ἡ ἀντιδράσις εξουδετερώσεως τοῦ ὀξέος HA μετὰ τῆς βάσεως B θὰ ὑποδοθῇ διὰ τῆς βξισώσεως :



Λόγω ὅμως τοῦ γεγονότος ὅτι ὁ διαλύτης εἶναι ἱκανὸς νὰ δράσῃ καὶ ὡς βάσις καὶ ὡς ὀξύ θὰ λάβουν χώραν αἱ ἀντιδράσεις :



μέ αποτέλεσμα τόν επανασχηματισμόν της βάσεως B και του όξέος HA και επομένως την αναστροφήν της εξουδετερώσεως. Αί αντιδράσεις (11) και (12) αί αντιτιθέμεναι πρός την πλήρη εξουδετέρωσιν ονομάζονται αντιδράσεις λυολύσεως, εις δε τήν ειδικήν περίπτωσιν καθ' ην ο διαλύτης είναι ύδωρ, αντιδράσεις υδρολύσεως.

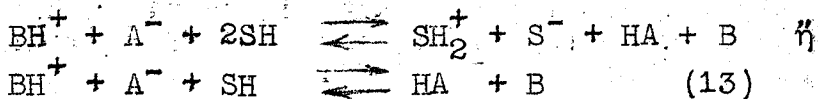
Εάν διερευνήσωμεν την λυολυτικήν αντίδρασιν (11) προκύπτει ότι η εξουδετέρωσις θά είναι πλήρης, εφ' όσον η βάσις B είναι ισχυροτέρα της A<sup>-</sup>, εφ' ετέρου δε η λυολυτική ίσορροπία (11) θά είναι σχεδόν εξ ολοκλήρου μετατοπισμένη πρός τό άριστερόν, εφ' όσον η βάσις B είναι ισχυροτέρα της του διαλύτου. Δηλαδή διά πλήρη εξουδετέρωσιν η τάξις των βασικών συστατικών του συστήματος θά είναι A<sup>-</sup> < B > SH.

Εάν η B είναι ασθενής βάσις η υδρολύσις θά είναι σημαντική εκτός εάν η βάσις A<sup>-</sup> είναι ακόμη ασθενεστερα δηλ. το συζυγές πρός αυτήν όξύ HA το χρησιμοποιηθέν διά την εξουδετέρωσιν είναι πολύ ισχυρόν, τό δε διαλυτικόν μέσον είναι ισχυρώς πρωτονιογόνον. Π.χ. ασθενέσταται βάσεις, ως η άκετοξίμη, δύνανται να εξουδετερωθούν διά του ισχυροτέρου γνωστού όξέος του υπερχλωρικού εις όξεικόν η μυρμηκικόν όξύ ως διαλύτην. Αί ονομαζόμεναι ασθενείς βάσεις είναι ολιγώτερον πρωτονιοφιλεί, του ύδατος και επομένως η εις ύδωρ εξουδετέρωσις των ουδέποτε θά είναι πλήρης οσονδήποτε ισχυρόν και αν είναι τό χρησιμοποιούμενον διά την εξουδετέρωσιν όξύ.

Ως πρός την λυολυτικήν ίσορροπίαν (12) διά να είναι η εξουδετέρωσις πλήρης, πρέπει η σειρά των όξίνων συστατικών του συστήματος να είναι : BH < HA > SH. Επομένως πρός πλήρη εξουδετέρωσιν ενός ασθενούς όξέος είναι αναγκαίον να χρησιμοποιηθ η ισχυρά βάσις και να λάβη χώραν αυτή εις πρωτονιοφιλέ μέσον ως άκετονιτρίλιον η ύγρ άμμωνία. Τά λεγόμενα ασθενή όξέα είναι ολιγώτερον πρωτονιογόνα του ύδατος, επομένως με οσονδήποτε ισχυράν βάσιν ουδέποτε θά επιτευχθ η η εις ύδωρ πλήρη εξουδετέρωσις των. Επομένως τά αλατα των ασθενών όξέων θά υφίστανται πάντοτε, έσω και μικρόν υδρόλυσιν. Εις περίπτωσιν καθ' ην άμφοτεροι ού τύποι λυολύσεως (11) και (12) είναι δυνατοί . δηλ. εφ' όσον επιχειρείται εξουδετέρωσις ασθενούς όξέος δι' ασθενούς βάσεως, η εξουδετέρωσις είναι δυνατόν να επιτευχθ η πλήρως μόνον εις μέσον άπρωτονικόν. Εις τοιούτον μέσον δεν θά λάβη χώ-

ραν υδρολύσεις του αντίστοιχου άλατος. Η λυολυτική ισορροπία (12) περιστά συγχρόνως και την ισορροπίαν διαστάσεως της συζυγούς προς το όξύ HA βάσεως  $A^-$ . Επομένως ή σταθερά υδρολύσεως  $K_L$  ταυτίζεται προς την της διαστάσεως  $K_B$  και συμφώνως προς την σχέσιν (X) θά ισχύη  $K_L = \frac{K}{K_A}$  (XI). Κατ' αναλογίαν διά την λυολυτικήν ισορροπίαν (11) θά ισχύη ότι  $K_L = \frac{K}{K_B}$  (XII).

Διά την περίπτωσιν συγχρόνου υδρολύσεως άμφοτέρων των προϊόντων της έξουδετεράσεως θά έχωμεν προσθέτοντες τας έξισώσεις (11) και (12) :

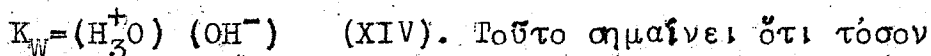


και επομένως :  $K_L = \frac{(HA)(B)}{(BH^+)(A^-)}$  αντικαθιστώντες δέ διά τά

B και HA μέσω των  $K_B$  και  $K_A$  και εισάγοντες τό K αντί του  $(SH_2^+)(S^-)$  έχομεν ότι :  $K_L = \frac{K}{K_A K_B}$  (XIII). Αι σχέσεις XI, XII και XIII αποτελούν τας βασικάς έξισώσεις της λυολύσεως.

Προκειμένου δι' ύδατικά διαλύματα ή σχέσις IX ή περιστάσα τό γινόμενον ίόντων του διαλύτου γράφεται

$K_W = a_{H_3O^+} a_{OH^-}$  ή αντικαθιστώντες τας ενεργότητας διά της συγκεντρώσεως έχομεν :



εἰς καθαρὸν ὕδωρ ὅσον καί εἰς διαλύματα εἰς τοῦτο θά διατηρηται πάντοτε τό γινόμενον των υδρογονιόντων επί τά υδροξυλιόντα, ἐφ' ὅσον ή θερμοκρασία παραμένει σταθερά. Επομένως εἰς ἕνα διάλυμα εἶναι ἀρκετή ή γνώσις της συγκεντρώσεως των υδρογονιόντων δεδομένου ὅτι αὕτη καθορίζει κατὰ την (XIV) και την συγκεντρώσιν των υδροξυλιόντων. Η σταθερά  $K_W$  έχει την  $10^{-14}$  διά

θερμοκρασίας συνήθεις ( $18^\circ - 25^\circ$ ) και επομένως εἰς ἀπολύτως καθαρὸν ὕδωρ  $(H_3O^+) = (OH^-) = 10^{-7}$ . Τοῦτο θεωρεῖται

ἀπό ἀπόψεως ὀξύτητος ή ἀλκαλικότητος ὡς οὐδέτερον. Ἀλλά, και οἷονδήποτε διάλυμα διά τό ὁποῖον θά ισχύη ή ὡς ἀνω ἰσότης πρέπει νά θεωρηται ὡς οὐδέτερον. Ἀντίθετος ή αὐξήσις της συγκεντρώσεως των  $(H_3O^+)$  εἰς

βάρος των υδροξυλίων των δηλ. η ανισότης  $(H_3O^+) > (OH^-)$  χαρακτηρίζει τα όξινα διαλύματα, ενώ η ανισότης  $(OH^-) > (H_3O^+)$  χαρακτηρίζει τα αλκαλικά διαλύματα. Το αυτό δύναται να αποδοθῆ και ἐκ μόνης τῆς γνώσεως τῆς τιμῆς των  $(H_3O^+)$ , δεδομένου ὅτι  $(H_3O^+) = 10^{-7}$  ἐμφαίνει οὐδέτερον διάλυμα,  $(H_3O^+) > 10^{-7}$  όξινον, καὶ  $(H_3O^+) < 10^{-7}$  αλκαλικόν.

Ἡ συγκέντρωσις των  $H_3O^+$  ἢ ἀπλούστερον των  $H^+$  ἀποτελεῖ χαρακτηριστικόν παράγοντα εἰς τὸν καθορισμὸν των χημικῶν ιδιοτήτων των διαλυμάτων. Φαινόμενα ἐξουδετερώσεως, υδρολύσεως, διασπάσεως, καταλύσεως κλπ. ἀπαιτοῦν τὴν γνώσιν τῆς συγκεντρώσεως των υδρογονιόντων. Ἐν τούτοις ἡ γραφικὴ ἀπόδοσις ενός φαινομένου ὡς συνάρτησις των  $(H^+)$  εἶναι συνήθως δυσχερῆς λόγω των εὐρυτάτων ὁρίων μεταξύ των ὁποίων δύναται αὐτὴ νὰ διακυμανθῆ. Πρὸς ἄρσιν τῆς δυσχερείας ταύτης ὁ SORENSEN ἐχρησιμοποίησε τὸν λογάριθμον τοῦ ἀντιστροφου τῆς συγκεντρώσεως των υδρογονιόντων ἢ ἄλλως τὸν ἀρνητικὸν δεκαδικὸν λογάριθμον τούτων ὀνομάσας τούτον  $P_H$ . Ἐπομένως  $P_H = \log \frac{1}{(H^+)} = -\log (H^+)$ . Κατ' ἀναλογίαν  $P_{OH} =$

$$= \log \frac{1}{(OH^-)} = -\log (OH^-) \text{ καὶ } P_K = \log \frac{1}{K} = -\log K \text{ ὅπου } K$$

ἡ συνήθης σταθερὰ ἰσορροπίας διασπάσεως. Οὕτω ἡ σχέση (XIV) δύναται νὰ γραφῆ:  $P_H + P_{OH} = P_{KW} = 14$  (XV).

Ἐκ τῆς τελευταίας σχέσεως προκύπτει ὅτι διὰ  $P_H = 7$ , τὸ διάλυμα εἶναι οὐδέτερον, διὰ  $P_H < 7$  όξινον καὶ διὰ  $P_H > 7$ , αλκαλικόν.

Τὸ  $P_H$  εἰς ὀλίγας ἀπλᾶς περιπτώσεις διαλυμάτων εἶναι δυνατόν νὰ ὑπολογισθῆ βάσει των στοιχειομετρικῶν συγκεντρώσεων των ἐν διαλύσει οὐσιῶν καὶ των σταθερῶν ἰσορροπίας εἰς τὰς ὁποίας ὑπηρεύχονται αὐταί. Π.χ. εἰς διάλυμα ἰσχυροῦ όξεος τὸ γινόμενον τῆς στοιχειομετρικῆς του συγκεντρώσεως ἐπὶ τὸν συντελεστὴν ἀγωγιμότητος ἢ ἀκριβέστερον ἐπὶ τὸν συντελεστὴν ἐνεργότητος θά ἔδιδε τὴν συγκέντρωσιν (ἐνεργόν) ἰόντων υδρογόνου καὶ επομένως τὸ  $P_H$ . Εἰς ασθενῆ όξεᾶ ἢ βάσεις καὶ δι' ἄραιά διαλύματα τὸ γινόμενον τῆς στοιχειομετρικῆς συγκεντρώσεως ἐπὶ τὸν

βαθμόν διασπίσεως επίσης παρέχει την συγκέντρωσιν ιόντων υδρογόνου. Επίσης και εις απλῶς υδρολυτικὰς ἰσορροπίας ἢ εις μίγματα ὀξέων καὶ βάσεων εἶναι δυνατόν ὁ ὑπολογισμὸς τοῦ  $P_H$ . Ἐν τούτοις ὁ πειραματικὸς προσδιορισμὸς τοῦ  $P_H$  δίδει πάντοτε ἀκριβέστερα ἀποτελέσματα. Πολλαὶ μέθοδοι ὑπάρχουν πρὸς πειραματικὸν ὑπολογισμὸν τούτου. Πρακτικὴν σημασίαν ἔν τούτοις ἔχουν δύο ἐξ αὐτῶν. α) ὁ ἠλεκτρομετρικὸς προσδιορισμὸς, ἰδιαίτερος διευκολυνθεὶς διὰ τῆς εἰσαγωγῆς τοῦ ἠλεκτροδίου ὑάλου (βλ. Γαλβανικὰ στοιχεῖα) καὶ β) ἡ χρωματομετρικὴ μέθοδος. Ἡ τελευταία αὕτη ἔτεινε νὰ ἀντικατασταθῇ ἀπὸ τὴν ἠλεκτρομετρικὴν μέθοδον λόγῳ τῆς μεγάλης ἀκρίβειας ταύτης τῆς τελευταίας. Ἐν τούτοις δι' εἰσαγωγῆς εἰς τὴν χρωματογραφίαν τοῦ φωτομέτρου (φωτοηλεκτρονικὰ χρωματομέτρα) καθίσταται ἡ χρωματομετρικὴ μέθοδος ἐξ ἴσου ἀκριβής. Επίσης ἡ ἀπλότης πλείστων χρωματομετρικῶν μεθόδων καθιστᾷ τὴν χρῆσιν τῶν εὐχερεστέραν.

### 2. Χρωματομετρικὸς προσδιορισμὸς τοῦ $P_H$

Αἱ διάφοροι ἐν χρῆσει χρωματομετρικαὶ μέθοδοι στηρίζονται κυρίως ἐπὶ τῆς ιδιότητος ὀσείων νὰ μεταβάλλουν τὸ χρῶμα των, ἐντὸς ὁρισμένων ὁρίων, ἀναλόγως τῆς συγκέντρωσεως ἰόντων υδρογόνου τοῦ περιβάλλοντος, ὁρισμένα δὲ ἐξ αὐτῶν χρησιμοποιοῦν πρὸς σύγκρισιν τὰ λεγόμενα ρυθμιστικὰ διαλύματα.

α) Δείκται. Αἱ ὡς ἄνω οὐσίαι τῶν ὁποίων ἡ μεταβολὴ τοῦ χρώματος εἶναι συνάρτησις τοῦ  $P_H$  τοῦ διαλύματος ὀνομάζονται δείκται ἐξουδετερώσεως. Ἀνήκουν πάντοτε εἰς τὴν κατηγορίαν τῶν ἀσθενῶν ὀξέων καὶ ἀσθενῶν βάσεων. Κατὰ OSTWALD οἱ δείκται ὀφείλουν τὴν μεταβολὴν τοῦ χρώματός των εἰς τὸ γεγονός ὅτι ἡ ἀδιάστατος μορφή τούτων ἔχει διάφορον χρῶμα τοῦ ἀντιστοίχου ἰόντος. Ἐστὼ δείκτης ὀξὺ τοῦ τύπου  $HIn$ . Εἰς ὑδατικόν διάλυμα τούτου θὰ ἀποκατασταθῇ ἡ ἰσορροπία  $HIn \rightleftharpoons H^+ + In^-$  καὶ ἐπομένως  $(H^+) = k \frac{(HIn)}{(In^-)}$ . Ἐάν δὲ α εἶναι τὸ

ποσοτὸν τοῦ ὀλικοῦ δείκτου τοῦ εὐρισκομένου ὑπὸ ἰονισμένην μορφήν θὰ ἔχωμεν  $(H^+) = k \frac{1-\alpha}{\alpha}$  (1)

Εἶναι φανερόν ὅτι τὸ πραγματικὸν χρῶμα τοῦ δείκτου τὸ ὀφειλόμενον εἰς τὸν λόγον ἰονισμένης πρὸς τὴν μὴ ἰονισμένην μορφήν ἐξαρτᾶται ἀμέσως ἐκ τῆς συγκέντρω-



σεως των υδρογονιόντων του διαλύματος, Έκ πολλών έρευνών εις την ανεύρεσιν σχέσεων μεταξύ χρώματος μι-  
 ας έγώσεως και της χημικής δομής ταύτης διεπιστάθη  
 ότι ο δείκτης συνίσταται από δύο ή περισσότερας ταυτο-  
 μερείς μορφάς με διάφορον συντακτικόν τύπον και χρώμα.  
 Τουλάχιστον μία, συνήθως περισσότεραι, εκ των ταυτομε-  
 ρών μορφών πρέπει να είναι όξύ ή βάσις, τό δέ χρώμα  
 εκάστου ιόντος είναι τό ίδιο με τό χρώμα του άδιαστά-  
 του μορίου της αύτης συντάξεως.

Έστω  $HIn_I$  άδιαστατος άχρους μορφή δξίνου δεί-  
 κτου. ή ίσορροπία  $HIn_I \rightleftharpoons H^+ + In_I^-$  θά άποκαταστα-  
 άχρου άχρου  $(H^+)(In_I^-)$  (2)  
 θη έκφραζομένη διά της σχέσεως:  $K_1 = \frac{(H^+)(In_I^-)}{(HIn_I)}$

Τό άχρουν ιόν  $In_I^-$  θά άποκαταστήσῃ μετά του δια-  
 φερετικῆς συντάξεως και χρώματος ιόντος  $In_{II}^-$  την ταυ-  
 τομερῆ ίσορροπίαν:

$In_I^- \rightleftharpoons In_{II}^-$  έκφραζομενη επίσης διὰ της σχέσεως:  
 άχρου έγχρωμα  $K_T = \frac{(In_{II}^-)}{(In_I^-)}$  (3)

Τέλος θά άποκαταθῆ ίσορροπία μεταξύ έγχρωμων  
 $In_{II}^-$  των  $H^+$  και των έγχρωμων  $HIn_{II}$ . Κατά τό σχῆμα  
 $HIn_{II} \rightleftharpoons H^+ + In_{II}^-$  οτε θά υφίσταται ή σχέση  $K_{II} =$   
 έγχρωμα ( έγχρωμα  $\frac{(In_{II}^-)(H^+)}{(HIn_{II})}$

Έκ συνδυασμοῦ των σχέσεων 2, 3 και 4 έχομεν  
 ότι:  $\frac{(H^+) [(In_I^-) + (In_{II}^-)]}{(HIn_I) + (HIn_{II})} = \frac{k_1 k_2 (1 + k_T)}{k_2^+ k_1 k_T} = k_{In}$  (5)

και επομένως  $(H^+) = k_{In} \frac{(HIn_I) + (HIn_{II})}{(In_I^-) + (In_{II}^-)}$  (6)

Διά νά είναι μία ουσία ικανοποιητικός δείκτης πρέπει ο αριθμητής κατό παρονομαστής τής εξισώσεως (6) νά ανταποκρίνεται εἰς δύο διεκεκριμένα χρώματα. Τοῦτο εἶναι δυνατόν μόνον ἐφ' ὅσον τά ἀδιάσπαστα μόρια εἶναι ἀποκλειστικῶς  $HIn_I$  ἢ  $HIn_{II}$ , τά δέ ἰόντα ἀντιθέτου μορφῆς. Δηλαδή πρέπει ἡ  $k_T$  νά εἶναι πολύ μικρά, ὁ δέ λόγος  $\frac{k_1}{k_2}$  πολύ μέγανος ἢ ἀντιστρόφως. Ἐν ἐναντία περιπτώσει ἡ μεταβολή τής συγκεντρώσεως τῶν ὑδρογονιόντων δέν θά εἶχε σημαντικήν ἐπίδρασιν ἐπί τής μεταβολῆς τοῦ χρώματος τοῦ δείκτου.

Ἡ σχέσις (6) δι' ικανοποιητικόν δείκτην δύναται νά ἀναχθῆ εἰς τήν σχέσιν  $(H^+) = k_{In} \frac{(μῆ \text{ ἰονισμένη μορφή})}{(ἰονισμένη μορφή) - 1 - a}$  (7).

Ἡ τελευταία σχέσις εἶναι ταυτοσημος πρός τήν (1) μέ τήν διαφοράν ὅτι ἡ σημασία τής σταθερᾶς  $k_{In}$  εἶναι διάφορος, ἡ δέ ἰονισμένη μορφή διαφέρει κατά τήν σύνταξιν τής μῆ ἰονισμένης. Πρός τούτοις δι' ικανοποιητικόν δείκτην πρέπει νά ἐκπληροῦνται καί αἱ ἀκόλουθοι προϋποθέσεις:

α) Ἡ ταυτομερῆς ἰσορροπία πρέπει νά ἀποκαθίσταται ταχύτατα.  
β) Ἡ μεταβολή τοῦ χρώματος νά ὀφείλεται ἀποκλειστικῶς εἰς ταυτομερῆ μεταβολήν.

γ) Ἡ μεταβολή τοῦ χρώματος νά ἐξαρτᾶται ἀπό τήν συγκέντρωσιν τῶν ὑδρογονιόντων χωρίς νά ἐπηρεάζεσθαι ἐξ οὐδετέρων αλάτων. Ἐάν ὑποθέσωμεν ὅτι τὸ χρώμα τής ἰονισμένης μορφῆς τοῦ δείκτου γίνεται αἰσθητόν ἐφ' ὅσον ὁ ἰονισμός εἶναι τουλάχιστον 9 ο/ο, θά ἔχωμεν κατά τήν (7)  $(H^+) = k_{In} \frac{0,91}{0,09} \approx k_{In} 10$  καί  $P_H = P k_{In}^{-1}$

\* Ἀφ' ἐτέρου ἐάν τὸ χρώμα τής μῆ ἰονισμένης μορφῆς γίνεται αἰσθητόν ὅταν αὕτη ἀνέρχεται εἰς 9 ο/ο δηλ. ὅταν ἡ ἰονισμένη μορφή ἀνέρχεται εἰς 91 ο/ο θά ἔχωμεν κατά τήν (7) ὅτι :

$$(H^+) = k_{In} \frac{0,09}{0,91} \approx \frac{1}{10} k_{In} \quad \text{καί} \quad P_H = P k_{In} + 1$$

Δεδομένου ότι το  $P_H$  διαλύματος αυξάνεται διά προσθήκης άλκ άλεως το χρώμα του δείκτου θά αρχίξη νά μεταβάλλεται εις  $P_H = P_{k_{In}} - 1$  και θά έχη τελείως μεταβληθῆ εις  $P_H = P_{k_{In}} + 1$ .

Ἡ μεταβατική περιοχή του δείκτου είναι περίπου δύο μονάδες  $P_H$ . Δεδομένου ότι οί δείκται διαφέρουν εἰς τήν σταθεράν  $k_{In}$ , ἡ περιοχή του  $P_H$  ἐντός τῆς ὁποίας μεταβάλλεται τό χρώμα του δείκτου ἐξαρτᾶται ἀπό τήν φύσιν τούτου. Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν ὁ ἔξιονισμός του δείκτου ἀνέληθῆ εἰς 50 ο/ο δηλ.  $a=0,5$  θά ἔχωμεν  $(H^+) = k_{In}$  και  $P_H = P_{k_{In}}$ . Ἐπομένως ὁ δείκτης ἐμφανίζει ἀκριβῶς ἀνδιάμεσον χρώμα μεταξύ του ἀντιστοιχοῦτος εἰς τήν ἀλκαλικήν (ιονισμένην) και ὄξινον (μῆ ιονισμένην) μορφήν τούτου, ὅταν ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδρογονιόντων του διαλύματος συμπίπτῃ μέ τήν τιμήν τῆς σταθεράς του δείκτου. Τό τελευταῖον χρησιμοποιεῖται πρὸς προσδιορισμόν τῆς σταθεράς  $k_{In}$ .

Διά βασικόν δείκτην θά ἰσχύῃ ὅτι  $(OH^-) = k_{In} \frac{1-a}{a}$   
 ἢ  $(H^+) = \frac{k_w}{k_{In}} \frac{a}{1-a}$

Υπάρχουν τέσσαρες ἐνδιαφέρουσαι κατηγορίαι δεικτῶν: Αἱ φθαλεῖναι, αἱ σουλφοφθαλεῖναι, αἱ νιτροφαινόλαι και αἱ ἄζω-ἐνώσεις. Οἱ ἐκ τῶν ἀνωτέρω κατηγοριῶν ἐπιλεγόμεναι ὡς κατάλληλοι δείκται διά τόν προσδιορισμόν του  $P_H$  ἢ του πέρατος τιτλοδοτήσεως δυνατόν νά δώσουν ἐσφαλμένα ἀποτελέσματα διά τούς ἀκολουθοῦς λόγους.

I. Λόγω του ὄξινου συνήθως χαρακτήρος τῶν προστιθέμενοι εἰς μῆ ἐπαρκῶς ρυθμιστικόν διάλυμα ὡς π.χ. ἀπασταμένον ὕδωρ, θά ἀλλοιώσουν τό  $P_H$  τούτου. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἡ ἡ ποσότης του προστιθεμένου δείκτου πρέπει νά εἶναι μικρά ἢ τό  $P_H$  τούτου νά εἶναι τό αὐτό περίπου πρὸς τό του διαλύματος. Διά τόν αὐτόν λόγον συνήθως οἱ δείκται ἐξουδετεροῦνται διά προσθήκης ἀκριβῶς προϋπολογισθεῖσης ποσότητος ἀλκάλειως.

II. Οὐδέτερα ἄλατα. Δύο διαλύματα διαφέροντα μόνον ὡς πρὸς τήν περιεκτικότητά των εἰς οὐδέτερα ἄλατα

Δείκτης	Δυσγένε- τρωσις Γρ.ο/ο	Διαλύτης	κ.ε.ε 0,01 NaOH κατά 0,1 γρ. δείκτ.	P <sub>k</sub>
1. Αλιζαρίνης κίτρινον GG	0,1	Υδωρ	---	---
2. Αλιζαρίνης κίτρινον R	0,1	"	---	---
3. p-Βενζοσουλφονικόν όξύ-N- α-ναφθυλαμίνη	0,01	"	---	---
4. Βενζυλίου πορτοκαλλιό- χρουν.	0,01	"	---	---
5. Βρωμοθυμόλης κυανοϋν	0,04	"	16	7,0
6. Βρωμοκρεζόλης πορφυροϋν	0,04	"	18,5	6,3
7. Βρωμοκρεζόλης πράσινον	0,04	"	14,3	4,67
8. Βρωμοφαινόλης έρυθρόν	0,04	"	19,5	6,16
9. Βρωμοφαινόλης κυανοϋν	0,04	"	14,9	3,98
10. Δινιτροφαινόλη-α	0,04	"	53,2	4,06
11. Δινιτροφαινόλη-β	0,04	"	53,2	3,69
12. Δινιτροφαινόλη-γ	0,04	"	53,2	5,15
13. Θυμόλης κυανοϋν	0,04	"	21,5	1,51
13α. Θυμόλης κυανοϋν	0,04	"	21,5	8,9
14. Θυμολοφθαλεΐνη	0,04	50ο/οάλκ.	---	---
15. Κρεζόλης έρυθρόν	0,04	Υδωρ	26,2	1,2
15α. Κρεζόλης έρυθρόν	0,04	"	26,2	8,3
16. Κρεζολοφθαλεΐνη	0,04	50ο/οάλκ.	---	9,4
17. Μεθυλίου έρυθρόν	0,02	60ο/οάλκ.	---	---
18. Μεθυλίου ιώδες	0,04	Υδωρ	""""	---
19. Μεθυλίου πορτοκαλλιόχρουν ( Ηλιανθίνη)	0,01	"	---	3,49
20. Μετακρεζόλης πορφυροϋν	0,04	"	26,2	1,51
20α. Μετακρεζόλης πορφυροϋν	0,04	"	26,2	8,32
21. Ναφθολοφθαλεΐνη -α	0,1	70ο/οάλκ.	---	---
22. m-Nιτροφαινόλη	0,1	Υδωρ	72,0	8,33
23. p-Nιτροφαινόλη	0,1	"	72,0	7,18
24. Ουδέτερον έρυθρόν	0,1	70ο/οάλκ.	---	---
25. Τροπαιοΐνη 0	0,01	Υδωρ	---	---
26. Τροπαιοΐνη 00	0,01	"	""""	1,53
27. Τροπαιοΐνη 000	0,01	"	---	---
28. Φαινόλης έρυθρόν	0,04	"	28,2	7,9
29. Φαινολοφθαλεΐνη	0,05	50ο/οάλκ.	---	9,73
30. Χλωροφαινόλης έρυθρόν	0,04	Υδωρ	23,6	5,98

A=όχρουν, E=έρυθρόν, EI=έρυθροϊώδες, I=ιώδες, K=κίτρινον

I

Περιοχή άναλλαγής εις P H	Χρώμα όξ. άλκ.	Εύαισθησία εις οξδέ- τερα άλα- τα.	Ενδείκνυται παρουσία		
			Πρωτεϊνών	Προϊόντων Πρωτεολύ- σεως.	
10,0-12,1	ΩΚ-Κ	---	---	---	1
10,0-12,1	Κ-Π	---	---	ναί	2
3,5-5,7	Ε-Κ	μικρά	όχι	ναί	3
1,9-3,3	Ε-Κ	μικρά	όχι	μετρίως	4
6,0-7,6	Κ-Κυ	---	---	---	5
5,2-6,8	Κ-Πο	---	---	---	6
3,8-5,4	Κ-Κυ	---	---	---	7
5,2-6,8	Κ-Ε	---	---	---	8
3,0-4,6	Κ-ΕΙ	---	---	---	9
2,0-4,7	Α-Κ	---	---	---	10
1,7-4,4	Α-Κ	---	---	---	11
4,0-5,8	Α-Κ	---	---	---	12
1,2-2,8	Ε-Κ	---	---	---	13
8,0-9,6	Κ-Κυ	---	---	---	13α
9,3-10,5	Α-Κυ	μετρία	---	ναί	14
0,2-1,8	Ε-Κ	---	---	---	15
7,2-8,8	Κ-Ε	---	---	---	15α
8,2-9,8	Α-ΕΙ	---	---	---	16
4,2-6,3	ΕΙ-Κ	μικρά	---	ναί	17
0,1-3,2	Ε-Κ	μεγάλη	μετρίως	ναί	18
3,1-4,4	Ε-Κ	μικρά	όχι	μετρίως	19
1,2-2,8	Ε-Κ	---	---	---	20
7,4-9,0	Κ-Πο	---	---	---	20α
7,3-8,7	Κ-Κυ	μετρία	---	ναί	21
6,3-9,0	Α-Κ	---	---	---	22
4,7-7,9	Α-Κ	μετρία	ναί	ναί	23
6,8-8,0	Ε-Κ	μικρά	---	ναί	24
11,1-12,7	Κ-Πο	---	---	μετρίως	25
1,4-2,6	Ε-Κ	μικρά	όχι	μετρίως	26
7,6-8,9	Ι-Πο	μικρά	ναί	ναί	27
6,8-8,4	Κ-Ε	---	---	---	28
8,3-10,0	Α-ΕΙ	μετρία	---	ναί	29
4,8-6,4	Κ-Πο	---	---	---	30

Κυ=κυανόν, Π=πορτ/χρουν, Πο=πορφυρόν, ΩΚ=άχροκίτρινον



έμφανίζουν διαφορετικόν χρώμα και ως έκ τούτου Ρ παρουσιάζει τής αὐτῆς ποσότητος δείκτου. Τό έκ τῆς παρουσίας ἀλάτων σφάλμα δυνατὸν νά ὀφείλεται εἰς δύο λόγους. α) Τά ἀλάτα ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς ὀπτικῆς ἀπορροφῆσεως τῶν δύο μορφῶν τοῦ δείκτου καὶ β) τὸ ἰοντικὸν περιβάλλον ἐπιδρῶν ἐπὶ τῆς ἐνργητικότητος τῶν ἰόντων τοῦ δείκτου ἀναλόγως τῆς ἰοντικῆς του ἰσχύος καὶ ἐπομένως μεταβάλλει τὴν κλασικὴν σταθερὰν ἰσορροπίαν τοῦτου (ὄχι τὴν θερμοδυναμικὴν). Ἡ εὐαισθησία τῶν δεικτῶν εἶναι διάφορος ἔναντι τῶν ἀλάτων.

III. Πρωτεΐνα. Κολλοειδῆ.- Αἱ πρωτεΐναι, λόγω τοῦ ἀμφολυτικῆς καὶ κολλοειδοῦς χαρακτήρος των, δύνανται νά συνδυασθοῦν ὡς καὶ νά προσροφήσουν τὸν δείκτην προκαλοῦσαι μεταβολὴν εἰς τὸ χρώμα τὸ ὁποῖον δέν εἶναι πλέον ἀντιπροσωπευτικὸν τοῦ Ρ<sub>H</sub> τοῦ διαλύματος. Τό ὡς ἄνω σφάλμα γενικῶς εἶναι τόσον μεγαλύτερον ὅσον μεγαλύτερον καὶ πολυπλοκώτερον εἶναι τὸ μόριον τοῦ δείκτου. Γενικῶς δεικνύεται τῆς κατηγορίας τῶν ἀζω-ἐνώσεων εἶναι ἀκατάλληλοι παρουσιάζει πρωτεϊνῶν. Ἡ Ρ-νιτροφαινόλη καὶ τὸ ἐρυθρόν τοῦ μεθυλίου ἐπηρεάζονται μετρίως.

Τέλος τὸ χρώμα τοῦ δείκτου δυνατὸν νά εἶναι διάφορον ἀναλόγως τῆς θερμοκρασίας λόγω μεταβολῆς τῆς σταθερᾶς διαστάσεως τοῦτου.

Ὁ πίναξ I περιλαμβάνει σειρὰν δεικτῶν μέ λεπτομερείας ὡς πρὸς τὴν παρασκευὴν των, τὴν προσθήκην ἀλάλεως πρὸς ἔξουδετέρωσίν των, τὴν περιοχὴν Ρ<sub>H</sub> εἰς τὴν ὁποῖαν μεταβάλλεται τὸ χρώμα του, τὸ Ρ<sub>K</sub> τοῦ δείκτου ὡς καὶ τὴν εὐαισθησίαν ἔναντι οὐδετέρων ἀλάτων καὶ τὴν καταλληλότητά των παρουσιάζει πρωτεϊνῶν ἢ προϊόντων πρωτεολύσεως.

Ὁ πίναξ II περιλαμβάνει τοὺς αὐτοὺς δείκτας κατ' αὔξουσαν σειρὰν περιοχῆς ἐναλλαγῆς χρώματος δηλ. Ρ<sub>K</sub>.

Ὁ πίναξ III περιλαμβάνει ἐπιλογήν δεικτῶν κατὰ CLARK καὶ LUBS, αἱ περιοχαὶ ἐναλλαγῆς τῶν ὁποίων καλύπτουν σχεδόν ὁλόκληρον τὴν περιοχὴν Ρ<sub>H</sub>, καὶ οἱ ὁποῖοι συνήθως χρησιμοποιοῦνται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ Ρ<sub>H</sub>.

Ὁρισμένα οὐσα δυνατὸν νά ἔχουν περισσοτέρας τῆς μιᾶς ἐξιονισίμων ομάδων δυναμένων νά συνδυασθοῦν πρὸς ταυτομερεῖς μεταβολὰς μέ ἀποτέλεσμα μεταβολῆς εἰς τὸ χρώμα. Τοιαῦτα οὐσα εἶναι δύνανται νά χρησιμοποιηθοῦν ὡς δείκται διὰ δύο ἢ περισσοτέρας περιοχὰς Ρ<sub>H</sub> ἀναλόγως πρὸς τὰς σταθερὰς τῶν ἀντιστοι-

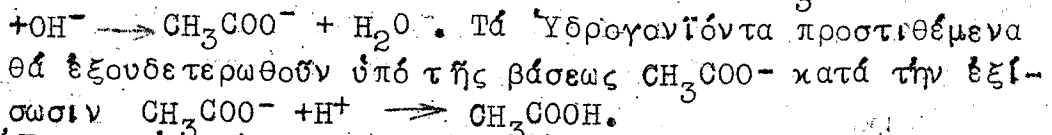




πρώτου τὸ  $P_H$  μεταπίπτει εἰς 4, τοῦ δὲ δευτέρου μένει σχεδὸν ἀμετάβλητον. Γενικῶς τὴν ἰκανότητα ὠρισμένων διαλυμάτων, ὡς εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν τοῦ ὀξεικοῦ ἀμωνίου, νὰ ἀνθίστανται εἰς τὴν μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδρογονιόντων ἐκ προσθήκης ὀξέος ἢ ἀλκάλειος ἢ δι' ἀραιώσεως ὀνομάζομεν Ρυθμιστικὰ, τὰ δὲ διαλύματα ταῦτα Ρυθμιστικὰ. Σχεδὸν πάντοτε ἀνήκουν εἰς τὴν κατηγορίαν μιγμάτων ἀσθενῶν ὀξέων ἢ βάσεων μετὰ τῶν ἀλάτων των. Ἰσχυρὰ ὀξέα ἢ βάσεις γενικῶς δὲν ἐπηρεάζονται σημαντικῶς ἐκ τῆς παρουσίας οὐδετέρων ἀλάτων, ἐφ' ὅσον τουλάχιστον δὲν λαμβάνει χώραν μετὰ τούτων ἀντίδρασις (σχηματισμὸς ἰζήματος κλπ.) Ἡ ἐπίδρασις ἐνὸς ἀλατος ἰσχυροῦ ὀξέος ἐπὶ ἀσθενοῦς ὀξέος (ἢ βάσεως) συνίσταται κυρίως εἰς τὴν μείωσιν τῶν συντελεσῶν ἐνεργότητος τῶν ἐκ τοῦ ὀξέος ἰόντων καὶ επομένως εἰς τὴν αὔξησιν τῆς κλασικῆς σταθερᾶς διαστάσεως τούτων (τῆς σταθερᾶς δηλ. τῆς ὀριζομένης ἐκ τῶν συγκεντρώσεων καὶ ὄχι τῶν ἐνεργότητων). Ἡ τελευταία, θερμοδυναμικὴ σταθερὰ, ὀφείλει νὰ παραμείνῃ σταθερὰ ἐξαρτωμένη μόνον ἐκ τῆς θερμοκρασίας καὶ τοῦ διαλύτου.

Μᾶλλον ἐνδιαφέρουσα διὰ τὰ ρυθμιστικὰ διαλύματα εἶναι ἡ μελέτη διαλυμάτων ἐξ ἀσθενῶν ὀξέων ἢ βάσεων καὶ τῶν ἀντιστοιχῶν ἀλάτων των. Θεωρήσωμεν τὴν περίπτωσιν διαλύματος ἐξ  $CH_3COOH$  καὶ ὀξεικοῦ νατρίου.

Τὸ ὀξεικὸν Νάτριον δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς πλήρως διϊσταμένον, ἐνῶ ἀντιθέτως τὸ ὀξεικὸν ὄξύ λόγω τῆς παρουσίας καὶ τῶν ὀξεικῶν ἀνιόντων ὡς ἐλάχιστα διϊσταμένον. Προστιθεμένη ἔξωθεν βᾶσις, δηλαδή  $OH^-$ , θά δεσμευθῆ ἔξουδετερουμένη ἐκ τοῦ ἀποθέματος εἰς ὀξεικὸν ὄξύ τοῦ διαλύματος κατὰ τὴν ἐξίσωσιν:



Ἐκ τῶν ἐξισώσεων τούτων καθίσταται ἐμφανῆς ἡ ρυθμιστικὸς διαλυμάτων τῆς ὡς ἄνω κατηγορίας ἐναντι ἐπιδράσεων ὑδρογονιόντων ἢ ὑδροξυλιόντων. Ἡ θερμοδυναμικὴ σταθερὰ διαστάσεως τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος εἰς τὸ ἀνωτέρω διάλυμα δίδεται διὰ τῆς σχέσεως:

$$K = \frac{a_{H^+} a_{CH_3COO^-}}{a_{CH_3COOH}} \text{ ἢ κατὰ προσῆγγισιν } k = \frac{(H^+)(CH_3COO^-)}{(CH_3COOH)}$$

$$\text{καί επομένως } (H^+) = k \frac{(CH_3COOH)}{(CH_3COO^-)} \quad (1). \text{ Ἡ συγκέν-}$$

τρωσις τῶν  $CH_3COOH$  δύναται νά τεθῆ ὡς ἴση πρὸς τὴν ὀλικὴν συγκέντρωσιν τοῦ ὀξεικοῦ ὀξέος (διάστασις ἐλαχίστη), τῶν δ'  $CH_3COO^-$  ἴση πρὸς τὴν τοῦ ληφθέντος ἁλατος (διάστασις σχεδὸν πλήρης). Ἐπομένως  $(H^+) = k \frac{c \text{ ὀξέος}}{c \text{ ἁλατος}}$  (2). Ἐκ τῆς τελευταίας σχέσεως εἶναι

φανετὸν ὅτι δι' ἀραιώσεως τοῦ διαλύματος δέν θά μεταβληθῆ ἡ συγκέντρωσις τῶν ὑδρογονιόντων, ἐφ' ὅσον ἐξ ἴσου ἀραιωθῶναι τὸ ὀξύ καί τὸ ἅλας. Βεβαίως τὸ τελευταῖον θά ἰσχύῃ διὰ περιωρισμένα ὄρια ἀραιώσεως δεδομένης τῆς παραμελήσεως τῆς διαστάσεως τοῦ ὀξέος. Πάντως ἀραιώσεις εἰς τὸ δεκαπλάσιον δέν ἐπιφέρει αἰσθητὴν μεταβολὴν τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδρογονιόντων. Ἐάν ἀντὶ τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδρογονιόντων εἰς τὴν ἀνω σχέσιν ἀναγραφῆ τὸ  $P_H$  θά ἔχωμεν:

$$P_H = P_k + \log \frac{c \text{ ἁλατος}}{c \text{ ὀξέος}} \quad (3) \text{ Ἡ ἐξίωσις αὕτη ἰσχύει}$$

κυρίως διὰ  $P_H$  μεταξύ 4-10 μέ ἐξαιρέσιν τὴν περίπτωσιν καθ' ἣν ἡ συγκέντρωσις τοῦ ὀξέος εἶναι ἡ ἐλαχίστη ὡς π.χ. εἰς τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον μιᾶς ἐξουδετερώσεως. Δέν ἰσχύει εἰς πολὺ ἀραιὰ διαλύματα.

Εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν  $c \text{ ἁλατος} = c \text{ ὀξέος}$  ἔχομεν ὅτι  $P_H = P_k$  (4). Μίαν γενικωτέραν ἰδέαν τῆς ρυθμιστικότητος δυνάμεθα νά λάβωμεν ἐκ παρακολουθήσεως τοῦ  $P_H$  κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν διὰ διάφορα ζεύγη ὀξέος - βάσεως. Εἶναι εὐκόλον νά δειχθῆ ὅτι τὸ ζεῦγος  $0,1n \text{ HCl} - 0,1n \text{ KOH}$  παρουσιάζει ρυθμιστικότητα μεταξύ  $P_H$  1-2 καί 13-14. Μερικῶς ἐξουδετερωμένον  $0,1n \text{ CH}_3\text{COOH}$  παρουσιάζει μεγάλην ρυθμιστικότητα διὰ  $P_H$  4-6 ἢ μικροτέραν δέ διὰ  $P_H$  3-4. Ἐπίσης  $0,1n \text{ NH}_4\text{OH}$  καί  $\text{HCl}$  ἔχει καλὴν ρυθμιστικότητα εἰς τὴν περιοχὴν  $P_H$  9-11. Γενικῶς κατὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν ἀσθενῶν ὀξέων δι' ἰσχυρῶν βάσεων καί ἀντιστρόφως παρατηρεῖται ἀπότομος μεταβολὴ τοῦ  $P_H$  περὶ τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον. Ἐπομένως τὰ ὅπως σχηματίζομενα ἅλατα δέν δύναται νά θεωρηθοῦν ὡς καλῆς ρυθμιστικότητος.

Αντιθ έτως πολύ άσθενή όξέα έξουδετερούμενα δι' ίσχυ-  
τών βάσεων και άντιστρόφως, ή άσθενή όξέα έξεδετεροϋ-  
μενα δι' άσθενών βάσεων και άντιστρόφως, παρουσιάζουσι  
όμαλήν μεταβολήν εις τό  $P_H$  κατά την έξουδετέρωσιν  
χωρίς εμφάνισιν αποτόμου κλίσεως περί τό ίσοδύμαμον.  
Τοιαύτα διαλύματα είναι καλοί ρυθμιστάι. Διά τον αύτόν, λόγον  
τό  $CH_3COONH_4$  θεωρείται ως ρυθμιστής.

Ρυθμιστικόν διάλυμα δύναται επίσης νά παρα-  
σκευασθ ή εκ μίγματος άλάτων άντιπροσωπευόντων διαφόρους  
βαθμίδας έξουδετερώσεως πολυβασικοϋ όξεός. Διάλυμα  
εκ  $Na_2HPO_4$  και  $NaH_2PO_4$  έχει ρυθμιστικήν ικανότητα. Τό  
τελευταπιον άλας δύναται νά θεωρηθ ή ως τελείως έξιο-  
νιζόμενον κατά την έξίσωσιν  $NaH_2PO_4 \rightarrow Na^+ + H_2PO_4^-$   
Τό άνιον  $H_2PO_4^-$  δύναται νά ύποστ ή περαιτέρω έξιονισμόν  
ως άσθενές όξύ. Κατά το σχήμα ;  $H_2PO_4^- \rightarrow H^+ + HPO_4^{=}$   
Τό  $Na_2HPO_4$  θεωρείται ως τό μετά Νατρίου άλας του όξε-  
ος τούτου. Εφαρμόζοντες τον νόμον της δράσεως μαζών  
ειςτήν ως άνω ίσορροπίαν έχομεν:

$$K_2 = \frac{(H^+)(HPO_4^{=})}{(H_2PO_4^-)} \quad (k_2 \text{ ή δευτέρα σταθερά διαστάσεως}$$

του  $H_3PO_4$ ) και επομένως  $P_H = P_{k_2} + \log \frac{(HPO_4^{=})}{(H_2PO_4^-)}$  . Θεωρουν-

τες τά άλατα  $NaH_2PO_4$  και  $Na_2HPO_4$  ως έν τελεία δια-  
στάσει λαμβάνομεν την σχέση  $P_H = P_{k_2} + \log \frac{(Na_2HPO_4)}{(NaH_2PO_4)}$

Η έξίσωσις αύτη ως και ή (3) έχει περιωρισμένην  
ίσχύν ως μή περιλαμβάνουσα την επίδρασιν της ιοντικής  
ίχθός του διαλύματος επί των συντελεστών ενεργότητος  
των ανιόντων των όξεών.

Γενικώς ή χρησιμοποίησις περιοχή ρυθμιστικου  
διαλύματος είναι μεταξύ τιμών  $P_H$ ,  $P_{k+1}$  και  $P_{k-1}$ .

Εις πολλās χημικās έργασίας απαιτούνται διαλύ-  
ματα γνωστοϋ  $P_H$ . Βεβαίως ταυτα θά ήδύναντο νά παρασκευα-  
σθαι δι' άραιώσεως όξεών ή βάσεων μέχρις επιτεύξεως  
του επιθυμητοϋ  $P_H$ . Τοιαύτα διαλύματα όμως θά ύφίσταν-  
το αλλοιώσεις π.χ. εκ προσβολής των υάλινων φοχείων,

ατμοσφαιρικού  $\text{CO}_2$  κλπ. Χρησιμοποίησις ρυθμιστικών διαλυμάτων ἐνέχει τὸ πλεονέκτημα τῆς διατηρήσεως τοῦ  $\text{P}_H$  ἀναλλοιώτου ἐναντι ὀξίνων ἢ ἀλκαλικῶν προσβολῶν ἢ ἀραιώσεως λόγω ἀντιδράσεων αἱ ὁποῖαι δυνατόν νὰ λάβουν χώραν εἰς τὸ διάλυμα τοῦτο π.χ. κατὰ τὴν ἠλεκτράλυσιν πλείστων διαλυμάτων τὰ ὑδρογονιόντα ἀποφορτίζονται εἰς τὴν κάθοδον δημιουργοῦντα ἀλκαλικόν περιβάλλον περί τὸ ἠλεκτρόδιον τοῦτο. Ἐάν ὅμως χρησιμοποιηθῇ ρυθμιστικόν διάλυμα ἢ ταχύτης μεταβολῆς τῆς συγκεντρώσεως τῶν ὑδρογονιόντων μειοῦται σημαντικῶς, εἰς φυραματικῶς ἀντιδράσεις εἰς εἶναι ἀπαραίτητος ἡ διατήρησις τοῦ περιβάλλοντος εἰς καθωρισμένην τιμὴν  $\text{P}_H$  ἢ χρησιμοποίησις τῶν ρυθμιστικῶν διαλυμάτων ἀποτελεῖ προϋπόθεσιν.

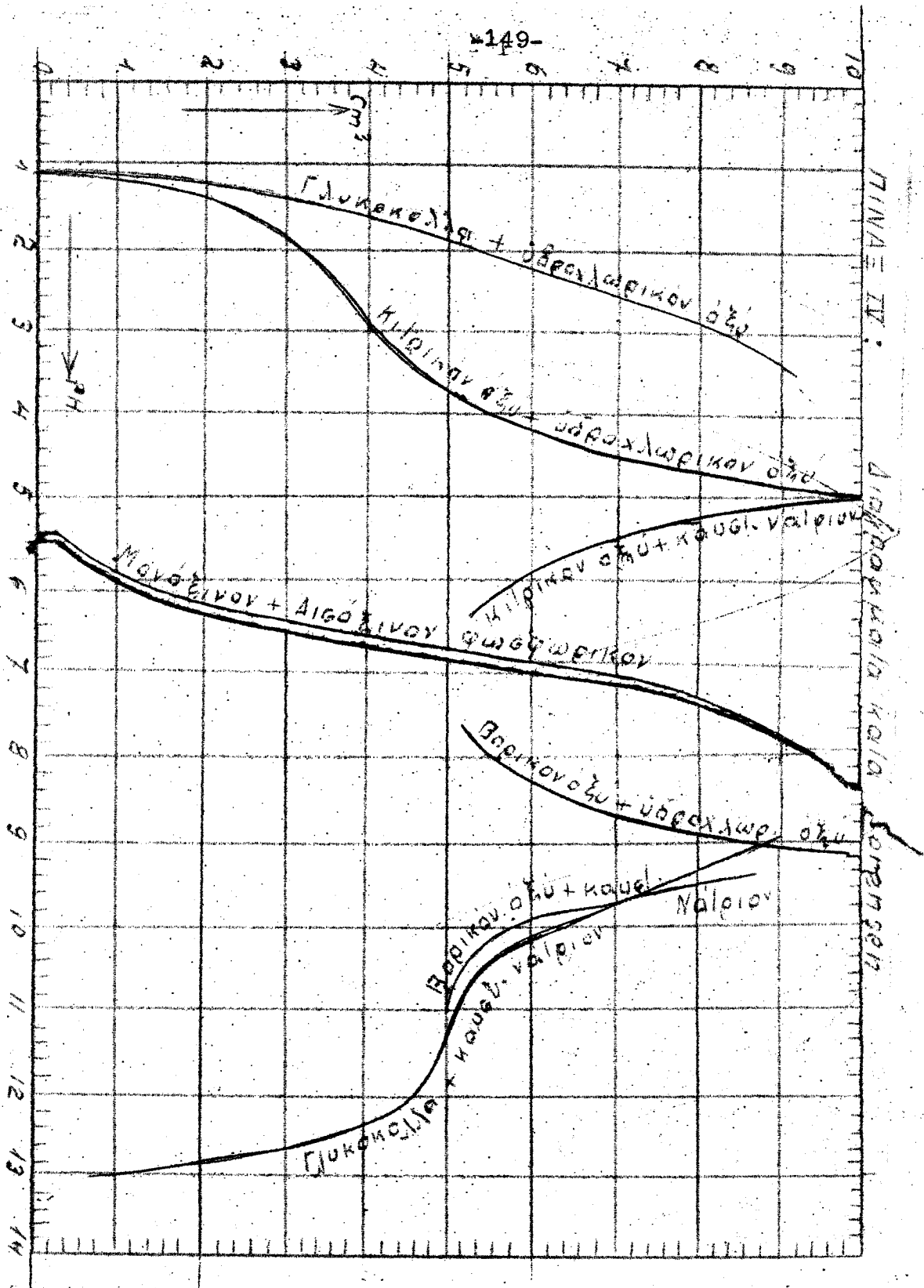
Ἐπί τῆ βάσει τῆς κατὰ προσέγγισιν σχέσεως (3) ὡς καί τῶν ἤδη λεχθέντων θά ἠδύνατο νὰ παρασκευασθοῦν ρυθμιστικά διαλύματα, δι' ἀναμίξεως δεδομένων ποσοτήτων καταλλήλων ὀξέων ἢ βάσεων καί ἀλάτων, ἐκ τῶν προτέρων γνωστοῦ  $\text{P}_H$ . Ἐν τούτοις διὰ μείζονα ἀκρίβειαν ἐπιβάλλεται πειραματικὸς ἔλεγχος τῶν παρασκευασθέντων διαλυμάτων. Σχεδὸν πάντοτε ὁ ἔλεγχος χρησιμοποιεῖ τὴν ἠλεκτρομετρικὴν μέθοδον προσδιορισμοῦ  $\text{P}_H$ .

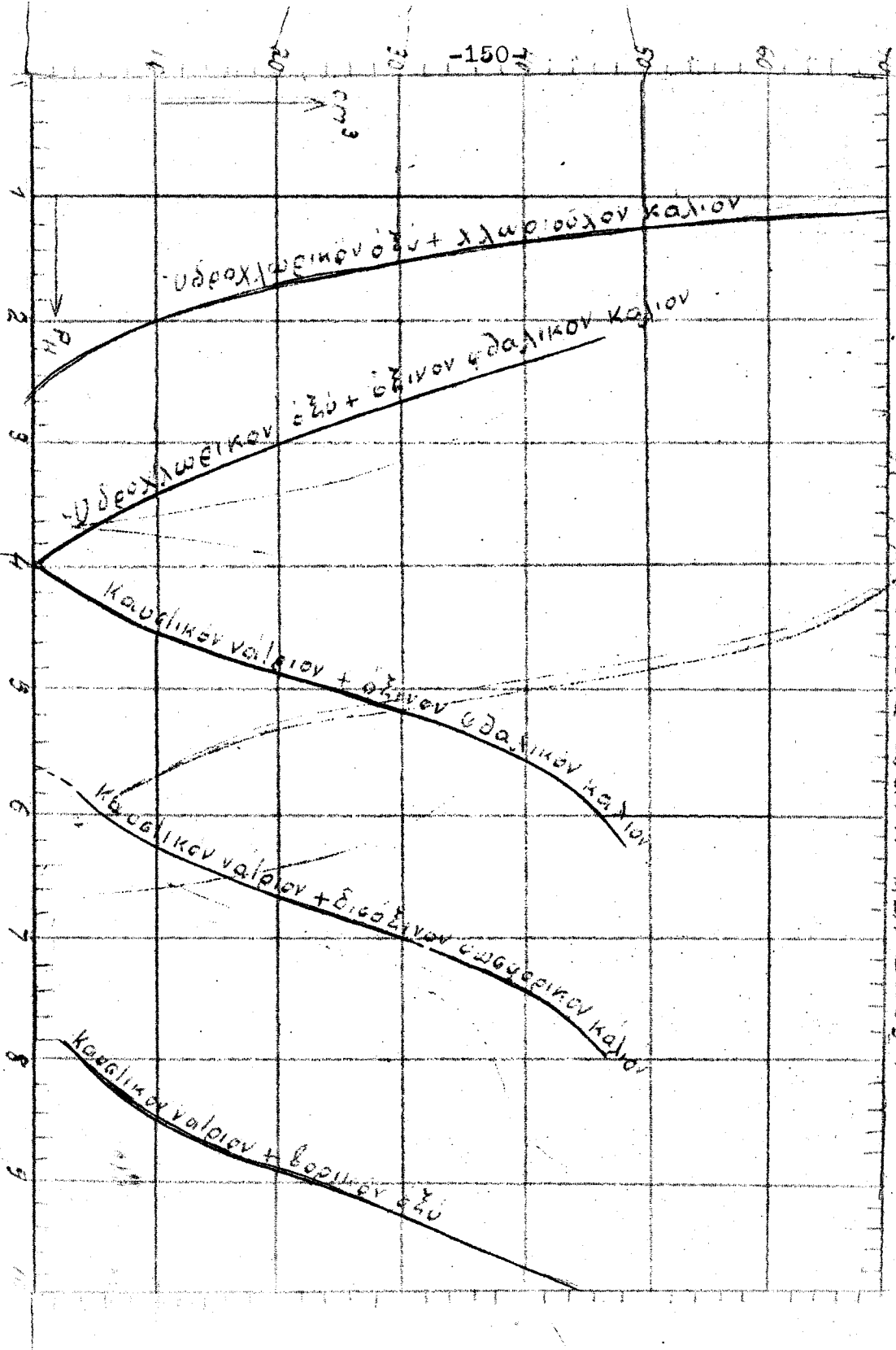
Γενικ ὡς τὰ ρυθμιστικὰ διαλύματα παρασκευάζονται δι' ἀναμίξεως ὑπὸ ἀρισμένης ἀναλογίας, ἀναλόγως τοῦ ἐπιθυμωμένου  $\text{P}_H$ , δύο διαλυμάτων. Ἡ περιοχὴ  $\text{P}_H$  εἰς τὴν ὁποῖαν τὰ ρυθμιστικὰ διαλύματα ἔχουν τὴν μεγαλύτεραν ρυθμιστικότητά κεῖται περί τὸ  $\text{P}_K$  τοῦ χρησιμοποιηθησομένου ὀξέος.

Εἰς τὸν πίνακα IV ἀναγράφονται τὰ  $\text{P}_H$  ρυθμιστικῶν διαλυμάτων κατὰ SØRENSEN. Ἐπί τῆς τεταγμένης ἀναγράφεται τὸ  $\text{P}_H$ . Ὡς τεταγμένη λαμβάνεται ὁ ἀριθμὸς τῶν c. c. τοῦ πρώτου ἐπὶ ἐκάστης τῶν καμπυλῶν ἀναφερομένου διαλύματος. τὸ ὁποῖον πρέπει νὰ συμπληρωθῇ εἰς 10 c. c. ὑπὸ τοῦ δευτέρου ἀναγραφμένου, ἵνα τὸ οὕτω παρασκευασθὲν μίγμα ἀνταποκρίνεται εἰς τὸ ἀναζητούμενον  $\text{P}_H$ . Τὰ χρησιμοποιούμενα κατὰ SØRENSEN διαλύματα εἶναι τὰ ἀκόλουθα:

- 1.1/15 μοριακὸν διάλυμα μονοξίνου φωσφορικοῦ Ματρίου ( $\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$ ). Πρὸς τοῦτο διαλύονται 11,867 gr τοῦ ἄλατος εἰς ὕδωρ καί ἀραιοῦται εἰς 1000 c. c.
- 2.1/15 μοριακὸν διάλυμα δισοξίνου φωσφορικοῦ καλίου

149-





ΤΙΝΕΣ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΑ ΚΑΤΑ CLARK ΚΑΙ LUBS.

( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ). Διαλύονται 9,078 γραμμ. αλάτος εις ύδωρ και αραιούνται εις 1000 c.c.

3. Γλυκόκολλα 7,507 gr. γλυκόκολλας και 5,85 gr. χλωριούχου νατρίου διαλύονται εις ύδωρ και αραιούνται εις 1000 c.c.

4. Κιτρικόν όξύ. 21,008 gr. (1/10 γραμμομορίου) διαλύονται εις ύδωρ, προστίθενται 200 c.c. κανονικού διαλύματος NaOH και αραιούνται εις 1000 c.c.

5. Βορικόν όξύ. Διαλύονται 12,4048 (0,2 γραμμομόρια) εις 100 c.c. κανονικού διαλύματος NaOH και αραιούνται εις 1000 c.c.

6. 0,1n HCl

7. 0,1n NaOH.

Τά προς παρασκευήν των διαλυμάτων χρησιμοποιηθησάμενα αντιδραστήρια πρέπει νά είναι άπολύτου καθαρότητος, έν έναντία δ' περιπτώσει νά καθαρισθώσι δι' επανειλημμένων ανακρουσταλάσεων. Τό προς άραιώσιν ύδωρ πρέπει νά είναι άπηλλαγμένον διοξειδίου του άνθρακος. Ανάλογος είναι ή χρησιμοποίησις του πίνακος V προς παρασκευήν ρυθμιστικών διαλυμάτων κατά CLARK και LUBS. Προς τούτο εις 50 c.c. πάντοτε του πρώτου έφ' εκάστης καμπύλης αναγραφένου διαλύματος προστίθενται τόσα c.c. εκ του δεύτερου όσα αναγράφονται επί της τεταγμένης διά τό ζητούμενον  $\text{pH}$ . Τό ούτως λαμβανόμενον διάλυμα αραιούται πάντοτε εις 200 c.c.

Τά κατά CLARK και LUBS χρησιμοποιούμενα διαλύματα είναι :

1. 0,2 n HCl

2. 0,2 n NaOH

3. 0,2 M όξινον φθαλικόν κάλιον ( $\text{C}_6\text{H}_4\text{COOK}$ ). Προς

τούτo διαλύονται 40,836 gr. του αλάτος εις ύδωρ και αραιούνται εις 1000 c.c.

4. 0,2 M  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ . Διαλύονται 27,312 gr. του αλάτος εις ύδωρ και αραιούνται εις 1000 c.c.

5. 0,2 M βορικόν όξύ + 0,2 M KCl. Διαλύονται εις ύδωρ 12,4048 gr. βορικού όξέος και 14,912 gr. χλωριούχου καλίου αραιούμενα έν συνεχεία εις 1000 c.c.

6. 0,2 M KCl. Διαλύονται 14,912 gr. KCl εις ύδωρ και συμπληροϋνται εις 1000 c.c.

Ως προς την καθαρότητα των χρησιμοποιούμενων αντιδραστηρίων και ύδατος ίσχύουν τά λεχθέντα διά τά ρυθμιστικά διαλύματα κατά SÖRENSEN.

Η άκριβεια των χρωματομετρικών μεθόδων  $R_H$  κυμαίνεται περί τό 50/ο ενώ των αντίστοιχων ηλεκτρομετρικών περί τό 2,5 ο/ο

### 3. Μέθοδοι χρωματομετρικού προσδιορισμού $R_H$

Έκ των πολλών ύπαρχουσών χρωματομετρικών μεθόδων και παραλλαγών τούτων αναφέρομεν τας ακόλουθους. α Μέθοδος συγκρίσεως προς ρυθμιστικά διαλύματα. Προς τούτο εκλέγεται εκ του πίνακος III αριθμός δεικτών ούτως ώστε τά πεδία έναλλαγής χρώματος τούτων γά καλύπτωσι κατά τρόπον συνεχή κατά τό δυναόν μεγαλύτεραν περιοχήν  $R_H$ . Οί ύπ' αριθ. 2, 3, 5, 8, 9, 10, 11, 13 (ο αυτός μέ τον ύπ' αριθ. 2) και 14 δείκται είναι προς τούτο κατάλληλοι. Έκ τούτων παρασκευάζονται διαλύματα κατά τας οδηγίας του πίνακος I και τοποθετούνται εις δοχεία εφοδιασμένα μέ σταγονόμετρα. Παρασκευάζονται κατά τά εκτεθέντα ρυθμιστικά διαλύματα κατά SØRENSEN ή CLARK και LUBS.

Εκλέγονται περί τους 30 όμοιομορφοί δοκιμαστικοί σωλήνες άνευ χειλέων διαμέτρου 1,5cm περίπου και ύψους 15 c.m. Η ποιότης της ύαλου έχει σημασιαν ιδιαιτέραν, έφ' όσον τά έν αύτῃ ρυθμιστικά διαλύματα θά παραμείνωσιν επί μακρόν και επομένως αντίδράσεις μετά της ύαλου είναι δυνατάι. Συνήθως χρησιμοποιείται ύαλος PYREX.

Η όμοιομορφία τούτων έλέγχεται διά πρωθήκης 10c.c. ύδατος εις έκαστον όποτε ή στάθμη τούτου δέν πρέπει γά διαφέρει περισσότερο του 50/ο μεταξύ των διαφόρων σωλήνων.

Έν πρώτοις ό πειραματιζόμενος έκ οικειούται προς τό χρώμα έκάστου δείκτου εις όξινον και εις αλκαλικόν περιβάλλον. Προς τούτο λαμβάνεται τειρά έξ όκτώ δοκιμαστικών σωλήνων εις έκαστον των όποιων ρίπτεται ποσότης n/10 HCl. Εις όμοίαν τειράν ρίπτεται ποσότης n/10 NaOH. Εις έκαστον σωλήνα προστίθεται άγά μία σταγών δείκτου και διαπιστώνται τό χρώμα έκάστου δείκτου εις όξινον και αλκαλικόν περιβάλλον. Είς περίπτωσιν δείκτου μέ δύο περιοχάς έναλλαγής, ως τό κυανόν θυμόλης, τό μεταξύ τούτων χρώμα διαπιστώνται διά παρασκευής ρυθμιστικού διαλύματος  $R_H$  κειμένου μεταξύ των δύο περιοχών και προσθήκης μιας σταγόνος δείκτου. Μετά την διαπίστωσιν ταύτην λαμβάνονται θ καλώς έκπλυθέντες και ξηρανθέντες



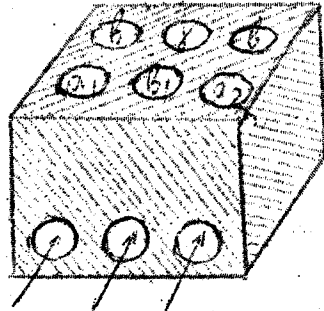
δοκιμαστικοί σωληνες (όσος ο αριθμός των διατιθεμένων δεικτών) και εις έκαστον προστίθενται ανά 1-2 c.c. εκ του προς εξέτασιν διαλύματος. Ακολούθως προστίθεται εις έκαστον κατά την σειράν έναλλαγής  $P_H$  ανά 1-2 σταγόνες δείκτου. Συγκρίνονται τά χρώματα προς τά ληφθέντα κατά την πρώτην δοκίμην (εις αλκαλικόν και όξινον περιβάλλον). Ούτω αναγνωρίζεται ο δείκτης του όποιου τό χρώμα κείται εντός της περιοχής έναλλαγής του. Εις περιπτώσιν αμφιβολίας αναζητούνται οι δείκται μέ έκπεφρασμένον τό χρώμα της αλκαλικής και όξινου περιοχής. Μεταξύ τούτων δέον νά αναζητηθή ο δ δείκτης ή οι δείκται των οποίων τό χρώμα θα κείται εις τό πεδίον έναλλαγής.

"Εστω ότι μέ τόν δείκτην έρυθρόν φαινόλης διαπιστοϋται ότι τό  $P_H$  του διαλύματος κείται μεταξύ 6,8-8,4. Τό κυανόν βρωμοθυμόλης έστω ότι έχει κυανόν χρώμα. Τοϋτο σημαίνει ότι τό  $P_H$  είναι  $\left. \begin{array}{l} > 7,6. \\ \end{array} \right\}$  Επομένως εκ του συνδυασμοϋ τούτου διαπιστοϋται ότι τό  $P_H$  του διαλύματος πρέπει νά κείται μεταξύ του 7,6-8,4.

Διά τας έν αννεχεία δοκιμάς εκλέγεται ο δείκτης εις τόν όποιον τό  $P_H$  του διαλύματος κείται κατά τό δυνατόν εις τό μέσον του πεδίου έναλλαγής π.χ. εις την αναφωρεΐσαν περίπτωσην τό ερυθρόν κρεζόλης. Εις 10c.c. διαλύματος προστίθενται 0,2c.c. (5 περίπου σταγόνες) και γενικώς τόσον εκ του εκλεγέντος δείκτου, όσον είναι αρκετόν, ώστε τό διάλυμα νά αποκτήση μετρία έντάσεως χρώμα. Εκ των ρυμιστικών διαλυμάτων βάσει των διαγραμμάτων κατά SÖRENSEN (πιν, IV) ή των κατά CLARK και LUBS (πιν, V) παρασκευάζονται διαλύματα καλύπτοντα ανά 0,2  $P_H$  την περιοχήν εις τ την όποιαν διεπιστώθη ότι κείται τό  $P_H$  του υπό εξέτασιν διαλύματος. Εις την προκειμένην περίπτωσην παρασκευάζονται διαλύματα μέ  $P_H$  7,6, 7,8, 8,0, 8,2 και 8,4. Ανά 10c.c. των διαλυμάτων τούτων ρίπτονται εις ίσαρίθμους δοκιμαστικούς σωληνας τοποθετημένους επί υποστηρίγματος κατ' αύξουσαν σειράν  $P_H$ . Εις έκαστον ρίπτονται τόσαι σταγόνες εκ του επίλεγέντος δείκτου όσαι προσετέθησαν και εις τό υπό εξέτασιν διάλυμα. Γίνεται σύγκρισις του χρώματος του άγνωστου διαλύματος προς τά των ρυμιστικών διαλυμάτων διά παρατηρήσεως εκ των άνω άφοϋ τοποθετηθή

ἐπὶ τοῦ ὑποστηρίγματος λευκὸν φύλλον χάρτου. Διὰ τῆς συγκρίσεως ἔστω διεπιστώθη ὅτι τὸ  $P_H$  τοῦ διαλύματος κεῖται μεταξύ 7,8-8,0. Ἐφ' ὅσον ἀπαιτεῖται μεγαλύτερα ἀκρίβεια παρασκευάζονται ρυθμιστικὰ διαλύματα με  $P_H$  7.85, 7.90 καὶ 7.95. Ἐπαναλαμβάνεται ἡ αὐτὴ διαδικασία καὶ διὰ συγκρίσεως ταυτίζεται τὸ  $P_H$  τοῦ διαλύματος πρὸς τὸ τῶν ρυθμιστικῶν διαλυμάτων.

Προκειμένου περὶ ἐγχρώμων ἢ θολῶν διαλυμάτων ἡ ἄνω διαδικασία συγκρίσεως δέν εἶναι δυνατὴ. Εἰς τοιαύτας περιπτώσεις τὰ χρησιμοποιηθησόμενα πρὸς σύγκρισιν ρυθμιστικὰ διαλύματα χρωματίζονται τεχνητῶς καθιστάμενα ὅμοια πρὸς τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν. Εἰς περιπτώσεις θολῶν διαλυμάτων ἐπιχειρεῖται διὰ προσθήκης καταλλήλων οὐδετέρων αἰωρημάτων π.χ. κολλοειδοῦς  $BaSO_4$  (ἢ  $Al(OH)_3$  ἢ  $Sn(OH)_2$ ), εἰς τὰ ρυθμιστικὰ διαλύματα νά ταυτισθῇ ἡ θολότης τούτων πρὸς τὴν τοῦ διαλύματος. Ἐν συνεχείᾳ προστίθενται οἱ δείκται καὶ ἀκολουθεῖται ἡ διαδικασία τῶν ἀχρῶν. Ἐν τούτοις εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἀκριβεστέρα εἶναι ἡ μέθοδος συγκρίσεως WALPOLE. Ἡ μέθοδος γίνεται καταφανῆς ἐκ τοῦ σχ.1. Εἰς τὰς ὑποδοχὰς  $a_1$  καὶ  $a_2$  τοποθετοῦνται σωλῆνες με δύο ρυθμιστικὰ διαλύματα (μέ τὸν κατάλληλον δείκτην). Ὅπισθεν τούτων εἰς τὰς θέσεις  $\beta$  καὶ  $\beta$  σωλῆνες με τὸ ἄγνωστον διάλυμα ἄνευ δείκτου. Εἰς τὴν θέσιν  $\beta_1$  τοποθετεῖται τὸ αὐτὸ διάλυμα εἰς τὸ ὁποῖον προσετέθη καὶ ὁ δείκτης. Τέλος εἰς τὴν θέσιν  $\gamma$  σωλῆν με ἀπεσταγμένον ὕδωρ. Ἡ παρατήρησις γίνεται ἐκ τῶν ὀπῶν τῆς προσθίας πλευρᾶς.



Σχ.1

Εἶναι φανερόν ὅτι εἰς περίπτωσιν καθ' ἣν τὸ διάλυμα εἶναι χρωματισμένον ἢ θολόν διατηροῦνται κατὰ τὴν σύγκρισιν αἱ αὐταὶ συνθήκαι παρατηρήσεως τοῦ ἀγνώστου διαλύματος καὶ τῶν ρυθμιστικῶν. Βεβαίως τὸ ὑπὸ προσδιορισμὸν διάλυμα δέν πρέπει νά εἶναι ἐντόνως κεχρωσμένον. Γενικῶς ὅμως δυνάμεθα νά μειώσωμεν τὴν έντασιν τοῦ χρώματος δι' ἀραιώσεως τούτου 3 ἕως 4 φορές, ἐφ' ὅσον εἶναι ἄγνωστον ὅτι παρουσιάζει κανὴν ρυθμιστικότητα.

B. Μέθοδοι άνευ ρυθμιστικών διαλυμάτων.

I. Μέθοδος συγκρίσεως πός υγρά ή στερεά πρότυπα.

Είναι δυνατόν αντί ρυθμιστικών διαλυμάτων να χρησιμοποιηθούν έγχρωμα διαλύματα προερχόμενα συνήθως δι' ανάμιξεως σταθερών έγχρωμων άνοργάνων αλάτων. Κατάλληλος χρωματομετρική κλίμαξ διά την περιοχή 4,0-8,0 P<sub>H</sub> δύναται να έπιτευχθή δι' ανάμιξεως υπό κατάλληλους άναλογίας τριχλωριούχου σιδήρου, χλωριούχου κοβαλτίου χλωριούχου και θειϊκού χαλκού. Μονίμως κεχρωσμένοι υάλινοι ρόισκοι χρησιμοποιούνται έπίσης ως πρότυπα συγκρίσεως ως είς τόν συγκριτήν του LOVIBOND. Είς τούτον καλύπτεται ολόκληρος η περιοχή P<sub>H</sub> από 0,1-14 ανά 0,1 P<sub>H</sub>.

II. Μέθοδος μονοχρωματικών δείκτων (MICHAELIS)

Κατάλληλοι δείκται διά την μέθοδον ταύτην είναι κατά MICHAELIS ή α,β και γ δινιτροφαινόλη, ή m-νιτροφαινόλη, ή p-νιτροφαινόλη, ή φαινολοφθαλείνη και τό κίτρινον άλιζαρίνης GG (Πιν. I). Είς τούς ως άνω δείκτας, είς την περιοχήν έναλλαγής έχομεν βαθμιαίαν μετάπτωσιν του χρώματος έκ της άχρούς (όξίνου) περιοχής πός την έγχρωμον (άλκαλικήν) τοιαύτην. Κατ' αρχήν έκκλέγεται ο κατάλληλος δείκτης διά τό υπό έξέτασιν διάλυμα δηλαδή άναζητείται ο δείκτης ο οποίος διά τό δοθέν διάλυμα θά έμφανίση χρώμα κείμενον είς την περιοχήν έναλλαγής τούτου. Είς δοκιμαστικόν σωλήνα περιέχοντα 10 c. c. του υπό έξέτασιν διαλύματος προστίθεται 1 c. c. διάλυμα έκ του έπιλεγέντος δείκτου. Είς σειράν όμοιομόρφων δοκιμαστικών σωλήνων ρίπτονται ποσά έκ του αύτου δείκτου ή άραιωθέντος είς τό δέκατον ή έκατοστόν μειούμενα κατά γεωμετρικήν πρόοδον. Π.χ. είς τόν 1ον σωλήνα 1 c. c., είς τόν 2ον 0,5, είς τόν 3ον 0,25, είς τόν έπόμενον 1,25 άραιωθέντος είς τό δέκατον έν συνεχεία 0,63, 0,33, 0,16, είς δέ τρεις επομένους 0,8, 0,4 και 0,2 διαλύματος δείκτου άραιωθέντος είς τό εκατοστόν. Η σειρά συμπληρούται είς 11 c. c. διά διάλυμα 0,02N NaOH (διά 0,02N HCl είς περιπτώσιν καθ' ην ο δείκτης ήτο έγχρωμος είς την όξινον περιοχήν). Συγκρίνεται τό χρώμα του άγνώστου διαλύματος πός τά της οχηματισθείσης σειράς και άνευρίσκειται ο σωλήν πός τόν όποίον ταυτίζεται. Τά κυβικά έκατοστά του δείκτου υπολογιζόμενα άνευ άραιώσεως, τά περιεχόμενα είς τόν σωλήνα τούτον διαιρούμενα διά τών κυβικών έκατοστών του δείκτου τών περιεχομένων είς τό υπό έξέτασιν διάλυμα (είς την προκειμένην

περίπτωσιν ἔν παρέχουν τὸν βαθμὸν διασπάσεως τοῦ δείκτου εἰς τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν διάλυμα. Τοῦτο εἶναι προφανές δεδομένου ὅτι τὸ χρῶμα τοῦ δείκτου εἰς τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν διάλυμα εἶναι ἀνάλογον τῆς συγκεντρώσεως τούτου, καὶ ἐπομένως τῶν προστεθέντων κυβ. ἐκ.  $c_1$  ἐπὶ τὸν βαθμὸν διασπάσεως τούτου  $a$ . Εἰς τὸν ἀντίστοιχον σωλῆνα μὲ τὸ ἀλκαλικὸν διάλυμα, δεδομένου ὅτι ἡ διάστασις τοῦ δείκτου θά εἶναι πλήρης ( $a=1$ ), θά εἶναι ἀνάλογον τῶν κυβ. ἐκ.  $c_2$  τοῦ προστεθέντος δείκτου. Ἐφ' ὅσον ἀμφότεροι εἶ σωλῆνες ἔχουν τὸ αὐτὸ  $c_2$  χρῶμα θά ἰσχύη ἡ σχέση  $c_1 a = c_2$  καὶ ἐπομένως  $a = \frac{c_2}{c_1}$ .

Ἐστω ὅτι τὸ χρῶμα τοῦ διαλύματος ταυτίζεται μὲ τὸν σωλῆνα τὸν περιέχοντα 0,4 c. c. ἀραιωθέντος εἰς τὸ ἑκατοστὸν διαλύματος δείκτου, ἐπομένως 0,004 μὴ ἀραιωθέντος θά ἔχωμεν  $a = \frac{0,004}{1} = 0,004$ .

Ἐκ τῆς γνώσεως τοῦ  $a$  καὶ ἐφαρμογῆς τῆς σχέσεως (1) τῆς παραγράφου 2α τροποποιημένης ὑπὸ τὴν μορφήν :  $P_H = P_k + \log \frac{a}{1-a}$  (1) ἀνευρίσκειται τὸ  $P_H$  ἐφ' ὅσον εἶναι γνωστὴ ἡ σταθερὰ ἰσορροπίας  $k$  τοῦ δείκτου.

### III. Μέθοδος ἀραιώσεως.

Καὶ εἰς τὴν μέθοδον ταύτην χρησιμοποιοῦνται μόνον μονοχρωματικοὶ δείκται. Οἱ εἰς τὴν μέθοδον II ἀναγραφόμενα εἶναι κατάλληλοι. Ἀρχικῶς ἐπιλέγεται καὶ ἐδῶ ὁ κατάλληλος δείκτης. Ἐν συνεχείᾳ λαμβάνονται δύο ὁμοιόμορφοι δοκιμαστικοὶ σωλῆνες. Εἰς τὸν ἓνα ρίπτονται 10 c. c. τοῦ διαλύματος, εἰς δὲ τὸν ἄλλον 9 c. c. διαλύματος καὶ 1 c. c. 0,1 N περι-  
που NaOH ἢ HCl ἀναλόγως ἔάν τὸ δείγμα εἶναι ὀξύγον ἢ ἀλκαλικόν. Προστίθεται εἰς τὸν πρῶτον σωλῆνα τὴν ποσότητα διαλύματος δείκτου ὥστε οὗτος νά προσλάβῃ εὐδιάκριτον ἀλλὰ ὄχι πολὺ ἔντονον χρῶμα. Ἡ αὐτὴ ποσότης δείκτου προστίθεται καὶ εἰς τὸν δευτερον σωλῆνα μετατρεπόμενη πλήρως εἰς ἀλκαλικὴν ἢ ὀξύγον μορφήν ἀναλόγως τῆς περιπτώσεως. Σημεῖοῦται ὁ ὄγκος τοῦ διαλύματος (κυβ. ἐκ. δείγματος + NaOH ἢ HCl + δείκτης) ἔστω  $A$ .

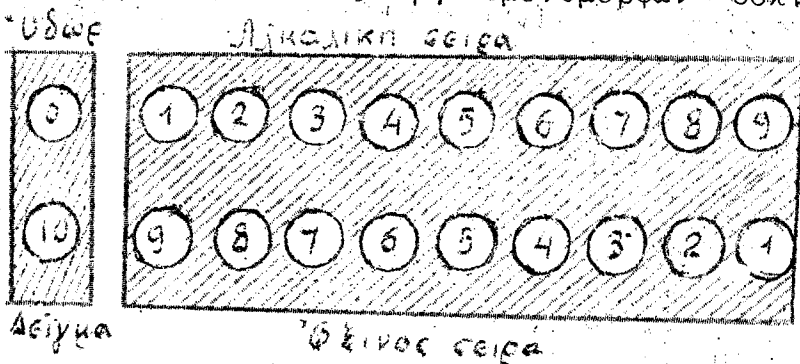
Διὰ προχοῖδος προστίθεται ἀπεσταγμένον ὕδωρ ἕως ὅτου δι' ἀραιώσεως ἐπιτευχθῇ ἡ ἐξίσοσις τῶν χρωμάτων τῶν δύο σωλῆνων (θεωμένων ἐκ τῶν ἐμπροσθεν):

"Εστω Β κ.έχ. τὸ περιεχόμενον τοῦ σωλήνος μετὰ τὴν ἀραίωσιν. Εἶναι προφανές, κατ'ἀνάλογον συλλογισμόν τὸν πρὸς τὸν τῆς μεθόδου II, ὅτι ὁ βαθμὸς διαστάσεως τοῦ δείκτου εἰς τὸν σωλήνα μὲ μόνον τὸ δείγμα εἶναι ἰσοῦται πρὸς  $\frac{A}{B}$ . Δι' ἐφαρμογῆς τῆς οχ. (1) τῆς μεθόδου (II) θά ἔχωμεν ὅτι  $P_H = P_K + \log \frac{A}{B-A}$ .

Ἐκ ταύτης, ἐφ' ὅσον εἶναι γνωστὴ ἢ κ ὑπολογίζεται τὸ  $P_H$ .

#### IV. Μέθοδος σταγόνων (GILESPIE)

Ἐκλέγεται κατὰ τὰ γνωστὰ ὁ κατάλληλος δείκτης. Λαμβάνονται 9 ζεύγη ὁμοιομόρφων δοκιμαστι-



Σχ. 2

κῶν σωλήνων καὶ τοποθετοῦνται ἐπίστηριγμάτων κατὰ τὸ σχ. 2. Εἰς ἕκαστον εὐστῶν ρίπτονται 10 c.c. ὕδατος ἀπεσταγμένου. Εἰς τὴν μίαν σειράν τούτων προστίθενται ἀνά δύο σταγόνες 0,1n NaOH, εἰς δὲ τὴν ἐτέραν ἀνά δύο σταγόνες 0,1n HCl. Εἰς τὸν πρῶτον σωλήνα τῆς ἀλκαλικῆς σειράς προστίθεται 1 σταγὼν δείκτου, εἰς τὸν δεύτερον δύο σταγόνες καὶ οὕτω καθ' ἑξῆς. Ἀντιθέτως εἰς τὴν ὀξείνου σειράν εἰς τὸν πρῶτον σωλήνα προστίθενται 9 σταγόνες, εἰς τὸν δεύτερον 8 κλπ. οὕτως ὥστε τὸ σύνολον σταγόνων ἑκάστου ζεύγους νὰ ἴσουςται πρὸς 10. Οὕτω λαμβάνεται πλήρης διαβάθμισις ἀποχρώσεως ἐκ τοῦ ὀξείνου χρώματος τοῦ δείκτου πρὸς τὸ ἀλκαλικόν. Λαμβάνεται ἓν ἀκόμη ζεύγος σωλήνων, εἰς τὸν ἓνα τοῦ ὁποίου ρίπτονται 10 c.c. δείγματος καὶ 10 σταγόνες τοῦ αὐτοῦ δείκτου, εἰς δὲ τὸν ἕτερον 10 c.c. ὕδατος ἀνευ δείκτου. Διὰ συγκρίσεως τοῦ ζεύγους τούτου μετὰ τῶν ὑπολοίπων ἀνευρίσκεται τὸ ζεύγος μὲ τὸ χρῶμα τοῦ ὁποίου ταυτίζεται. Ἐκ τοῦ ζεύγους τούτου λαμβάνεται ἡ σχέσις σταγόνων ἀλκαλικῆς πρὸς

όξινον μορφήν και έφαρμόζεται η εξίσωσις :

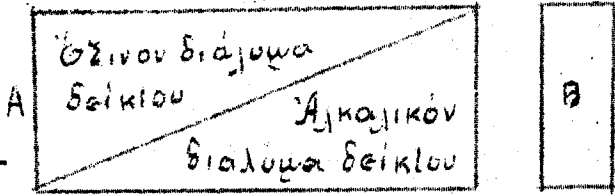
$$P_H = P_K + \log \frac{\text{σταγόνων άλκ.μορφής}}{\text{σταγόνων όξιν.μορφής}} . \text{ 'Η εξίσωσις αύτη}$$

προκύπτει εκ τού ότι ο βαθμός διαστάσεως α θα ίσούται πρός τον αριθμόν σταγόνων του σωλήνος της άλκαλικής μορφής πρός τό άθροισμα σταγόνων του ζεύγους. Ως δείχται χρησιμοποιοϋνται οι του πίνακος III.

V. Μέθοδος BJERRUM - ARRHENIUS.

Βελτίωσιν της μεθόδου GILESPIE αποτελεί η μέθοδος BJERRUM-ARRHENIUS. Είς ταύτην η διαβρώσις του χρώματος δέν γίνεται κατά βαθμίδας ως είς την μέθοδον GILESPIE, αλλά κατά τρόπον συνεχή. Πρός τούτο χρησιμοποιείται ορθογώνιον ύάλινον δοχείον χωριζόμενον γον διαγωνίως δι' ύάλινου τοιχώματος είς δύο ήμισση (σχ.3). Τό εν τού-

των πληροϋται δι' άλκαλικού διαλύματος του έπιλεγέντος δείκτου, τό έτερον δι' όξινου διαλύματος τούτου της αύτης συγκεντρώσεως. Είς δοχείον Α ίσοπαχές πρός τά δύο ήμισση ρίπτεται τό υπό εξέτασιν διάλυμα και άκολουθως



Σχ. 3

έλθουσαι σταγόνες εκ του δείκτου ώστε η συγκέντρωσις τούτου να είναι άκριβώς η αύτη πρός τάς προηγουμένης. Διά παρατηρήσεως του Α κατά την διεύθυνσιν του βέλους μέσσω μετακινουμένης σχισμής έχομεν συνεχή μεταβολήν του χρώματος εκ της όξινου πρός την άλκαλικήν μορφήν. Υπό σύγχρονον παρατήρησιν και του Β λαμβάνεται η θέσις της σχισμής είς την όποιαν άμφότερα τά δοχεία Α και Β έμφανίζουν τό αύτό χρώμα.

Είς την θέσιν ταύτην υπολογίζεται ο λόγος  $\frac{\text{χρώμα άλκαλ.μορφής}}{\text{χρώμα όξίνης μορφής}}$

εκ του αντίστοιχου πάχους των δύο τμημάτων του δοχείου Α. Εφαρμόζεται η σχέσις  $P_H = P_K + \log \frac{\text{πάχος άλκ.μορφής}}{\text{πάχος όξ. μορφής}}$

Κατάλληλοι προς τούτο δείκται είναι οί του πίνακος III. Προς μεγαλυτέραν ακρίβειαν δύναται νά χρησιμοποιηθῆ χρωματόμετρον. Κατάλληλοι προς τούτο είναι τό διά προσδιορισμούς  $P_H$  τροποποιημένον χρωματόμετρον DUBOSCQ.

#### VI. Μέθοδος δοκιμαστικού χάρτου.

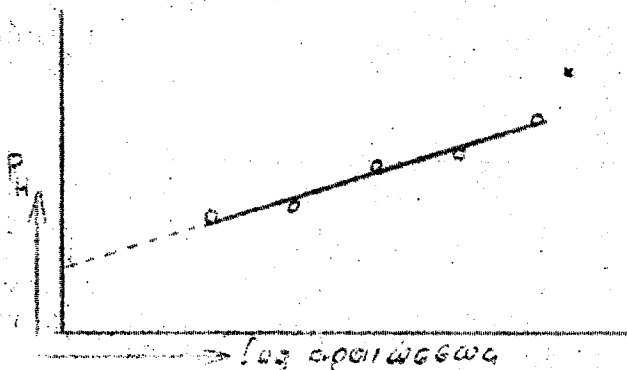
Είς περιπτώσεις καθ' ἃς δέν ἐπιζητεῖται ἀκρίβεια δύναται νά χρησιμοποιηθῆ πορώσης χάρτης διαποτισμένος διά δείκτου. Οὗτος ἐμβαπτίζεται εἰς τό ὑπό ἐξέτασιν διάλυμα καί τό χρώμα του συγκρίνεται πρὸς ὑποδειγματικήν κλίμακα. Ἐπίσης φέρονται εἰς τό ἔμποριον δοκιμαστικοί χάρται ἐμποτισμένοι εἰς διάλυμα πολλῶν δεικτῶν (UNIVERSAL INDICATOR). Τοιοῦτος χάρτης βυθιζόμενος εἰς τό ὑπό ἐξέτασιν διάλυμα καί συγκρινόμενος πρὸς συνοδευούσαν αὐτόν ὑποδειγματικήν κλίμακα παρέχει τό  $P_H$  κατά προσέγγισιν μονάδος.

Τέλος κατά WULF χρησιμοποιοῦνται μεμβράναι ἐμποτισμέναί μέ καταλλήλους δείκτας. Αἱ τελευταῖαι ἔχουν τό πλεονέκτημα ὅτι βυθιζόμεναι εἰς τό ὑπό ἐξέτασιν διάλυμα ἐπιτρέπουν τήν δίοδον τῶν εὐκόλως διαχωσμένων ὑδρογονιδόντων, οὐχί δέ τῶν τυχόν χρωστικῶν ἢ αἰωρημάτων. Ἐκπλυνόμεναι ἀκολουθῶς συγκρίνονται πρὸς ὑποδειγματικήν κλίμακα.

#### VII. Μέθοδος προεκβολῆς.

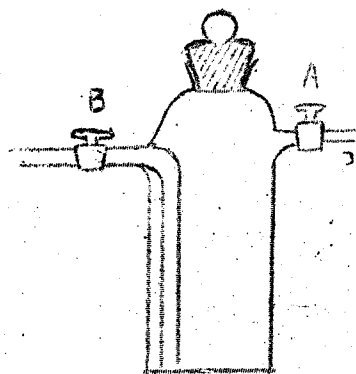
Προκειμένου περί ἐγχρωμάτων ἢ θολῶν διαλυμάτων, ὁ προσδιορισμός τοῦ  $P_H$  παρουσιάζει γενικῶς δυσχερεῖας. Ἐφ' ὅσον μέν πρόκειται περί οὐσίας μέ καλήν ρυθμιστικότητα, ἡ ἀραιώσις διευκολύνει τόν προσδιορισμόν τοῦ  $P_H$ . Πάντως ἡ ἀραιώσις θά εἶναι εἰς βάρος τῆς ἀκρίβειας τοῦ προσδιορισμοῦ. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας εἶναι δυνατή ἡ ἀκόλουθος μέθοδος. Τό διάλυμα ἀραιούται εἰς τό διπλάσιον, ἀκολουθῶς εἰς τό τετραπλάσιον, ὀκταπλάσιον, 16πλάσιον καί πολλάκις 32πλάσιον. Μεθ' ἐκείστην ἀραιώσιν προσδιορίζεται τό  $P_H$ . Τά ἀποτελέσματα ἀναγράφονται ἐπί συστήματος συντεταγμένων  $P_H - \log$ . ἀραιώσεως, ἡ δέ λαμβανομένη εὐθεῖα προεκβάλλεται πρὸς μηδενικήν ἀραιώσιν καί παρέχει οὕτω τό  $P_H$  τοῦ μή ἀραιωμένου δείγματος (σχ.4). Προϋπόθεσις διά τήν μέθοδον ταύτην εἶναι ἡ εὐθύγραμμος ἐξάρτησις μεταξύ  $P_H$  καί  $\log$  ἀραιώσεως.

Γενικώς τὰ σφάλματα εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ  $P_H$  διὰ δεικτῶν ἀνάγονται εἰς ἐπιδράσεις τῶν τελευταίων ἐπὶ τῶν δειγμάτων καὶ ἀντιστροφῶς. Τὰ κυριώτερα εἶναι τὰ ἀναφερόμενα εἰς τὴν παραγ. 2α.



Σχ. 4

Ἰδιαιτέρα προσοχὴ ἀπαιτεῖται εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ  $P_H$  διαλυμάτων στερουμένων ρυθμιστικότητος ὡς π.χ. ὕδατος, διαλυμάτων, αλάτων,  $NaOH$  κλπ. Προφυλάξεις ἀπαιτεῖται ἀπὸ τοῦ ἀτμοσφαιρικοῦ  $CO_2$ . Τὸ διάλυμα τοῦ δεικτοῦ πρέπει νὰ εἶναι τὸ αὐτὸ πρὸς τὸ τοῦ διαλύματος (ισοϋδρικόν). Τοῦτο δύναται νὰ ἐπιτευχθῇ διὰ χρησιμοποίησιν κατὰ τὸν προσδιορισμὸν διαφόρων ποσοτήτων δεικτοῦ. Ἐφ' ὅσον τὸ  $P_H$  τοῦ διαλύματος παραμένει ἀνεξάρτητον τῶν ποσοτήτων τοῦ δεικτοῦ, οὗτος εἶναι ἰσοϋδρικός πρὸς τὸ διάλυμα. Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ  $P_H$  καθαροῦ ὕδατος διενεργεῖται εἰς μικρὰν πλυντρίδα (σχ. 5). Εἰς ταύτην ρίπεται τὸ ὕδωρ καὶ διαβιβάζεται διὰ τῆς Β ἀπὸ διερχόμενος διὰ πλυντρίδων νατρασβάστου, θειϊκοῦ ὀξέος καὶ πολλῶν πλυντρίδων καθαροῦ ὕδατος. Τὸ ὕδωρ ἔχει ἀπάλλαγὴν τοῦ  $CO_2$ , ἐφ' ὅσον διαδοχικοὶ προσδιορισμοὶ τοῦ  $P_H$  δίδουν τὸ αὐτὸ ἀποτελεσμα. Ὁ δεικτὴς ρίπεται ταχέως ἐκ τοῦ πάματος καὶ διὰ συγκρίσεως μετρεῖται τὸ  $P_H$ . Προστίθεται νέα ποσότης δεικτοῦ καὶ ἡ μέτρησις ἐπαναλαμβάνεται. Ἀκολουθεῖ καὶ τρίτη ποσότης δεικτοῦ.



Σχ. 5



Ἐφ' ὅσον ὁ δείκτης ἦτο ἀπὸ ἀπόψεως  $P_H$  κατάλληλος (ἰσοδυναμικός) δὲν πρέπει νὰ ὑφίσταται διαφορὰ εἰς τὸ  $P_H$  καὶ εἰς τοὺς τρεῖς προσδιορισμοὺς. Δι' ἄλλα κλπ. ζυγισθεῖσα ποσότης τούτων προστίθεται εἰς ἐλεύθερον  $CO_2$  ὕδωρ ρίπτεται εἰς τὸ ὡς ἄνω δοχεῖον καὶ μετράται τὸ  $P_H$  κατὰ τὰ γνωστά.

Ἀναλόγως τῆς φύσεως τῶν δειγμάτων ἐπιβάλλεται εἰδικὴ προεργασία πρὸς ὑπολογισμόν τοῦ  $P_H$ . Εἰς ἐδάφη π.χ. ἀφοῦ ληφθῆ ἀβτιπροσωπευτικόν δεῖγμα λαμβάνονται 4-5 gr. καὶ προστίθενται 15 gr. ὕδατος, ἀναταράσσονται καλῶς καὶ ἀφίενται πρὸς καθίζησιν τῶν στερεῶν ὑλῶν. Προτιμώτερον εἶναι νὰ ἀποχωρίζωται αὐτὰ διὰ φυγοκεντρήσεως. Διὰ σιφωνίου λαμβάνεται ποσότης τοῦ διαυγοῦς διαλύματος εἰς τὸ ὁποῖον προσδιορίζεται τὸ  $P_H$ . Πολλάκις προστίθεται καθαρὸν  $BaSO_4$  πρὸς τῆς φυγοκεντρήσεως πρὸς προσρόφησιν κολλοειδῶν οὐσιῶν. Πρὸς ἀποφυγὴν σφαλμάτων ἐξ ἀραιώσεως ἀναλόγως τῆς φύσεως τῶν ἔδαφῶν συνιστᾶται ἡ χρησιμοποίησις τῆς ἐλαχίστης δυνατῆς ποσότητος ὕδατος πρὸς ἐκχύλισιν. Εἰς ὀρισμένας περιπτώσεις ἀναταράσσονται 6 gr. ἐδάφους μέ 12 c.c. κανονικοῦ διαλύματος  $KCl$ . Οὕτω λαμβάνει χώραν ἀνταλλαγὴ μεταξὺ τῶν ἰόντων σιδήρου καὶ ἀλουμινίου τῶν πυριτικῶν ἐνώσεων τοῦ ἐδάφους καὶ τῶν ἰόντων καλίου τοῦ ἁλατος. Λόγῳ ὅμως τῆς ὑδρολυτικῆς διασπάσεως τῶν διὰ τῆς ὡς ἄνω ἀνταλλαγῆς σχηματισθέντων εὐδιαλύτων ἀλάτων ἀλουμινίου καὶ σιδήρου ἐπέρχεται ἀξησης εἰς τὴν συγκέντρωσιν ἰόντων τοῦ διαλύματος. Ἡ ἐξ ἀνταλλαγῆς οξύτης εἶναι ἐνδιαφέρουσα καὶ ἐμφανίζεται εἰς πτωχὰ εἰς ἀσβέστιον ἐδάφη.

Ἀνάλογοι ἐπεξεργασίαι ἐπιβάλλονται εἰς προσδιορισμοὺς διαφόρων βιομηχανικῶν προϊόντων, πρώτων ὑλῶν, παρακολούθησιν ἀντιδράσεων, εἰς τρόφιμα, βιολογικά ὑγρά κλπ.