

ΘΕΟΔ. Ν. ΓΙΑΝΝΑΚΟΠΟΥΛΟΥ

ΔΡΟΣ ΧΗΜΙΚΟΥ

ΘΕΡΜΟΜΕΤΡΙΚΑΙ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΙΣ

ΔΙΑΤΡΙΒΗ ΕΠΙ ΥΦΗΓΕΣΙΑ,

ΑΘΗΝΑΙ 1952

Α΄.

ΕΙΣΑΓΩΓΗ ΚΑΙ ΑΙ ΜΕΧΡΙ ΤΟΥΔΕ ΕΦΑΡΜΟΓΑΙ

Εἰς μίαν ἐκ τῶν βασικῶν μεθόδων χημικῆς ἀναλύσεως, τὴν ὀγκομετρικὴν ἀνάλυσιν, ἐπιζητεῖται ὁ καθορισμὸς καὶ ἡ ἀνεύρεσις τοῦ χημικῶς ἰσοδυναμοῦ σημείου κατὰ τὴν ποσοτικὴν ἀντίδρασιν δύο οὐσιῶν, ἐκ τῶν ὁποίων ἡ συγκέντρωσις τῆς μιᾶς εἶναι μετ' ἀκριβείας γνωστὴ, διὰ τῆς χρησιμοποίησεως τῶν διαφόρων δεικτῶν (δεῖκται ἐξουδετερώσεως, ὀξειδοαναγωγικοί, προσροφήσεως, φθορισμοῦ κλπ.). Χαρακτηριστικὸν τῆς ὀγκομετρικῆς ἀναλύσεως εἶναι ἡ προσθήκη εἰς τὸ ὑπὸ ἀνάλυσιν διάλυμα τοῦ ἀκριβῶς ἰσοδυναμοῦ ποσοῦ ἀντιδραστηρίου. Διὰ ποσοτικῶς ἀντιδρώσας οὐσίας τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον συμπίπτει μὲ τὸ θεωρητικὸν πέρασ τῆς ἀντιδράσεως. Τὸ πέρασ τῆς ἀντιδράσεως ἀνευρίσκειται ἐκ τῆς μεταβολῆς τοῦ χρώματος τοῦ προστεθέντος δείκτου. Εἶναι φανερόν ὅτι διὰ νὰ εἶναι ἀκριβῆς ὁ ὀγκομετρικὸς προσδιορισμὸς πρέπει τὸ διὰ τοῦ δείκτου ἐλεγχόμενον πέρασ τῆς ἀντιδράσεως νὰ συμπίπτῃ μὲ τὸ θεωρητικὸν πέρασ ἢ τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον. Ἐπομένως εἰς μίαν τοιαύτην ἀνάλυσιν πλὴν τῶν μεθοδικῶν καὶ τεχνικῶν σφαλμάτων ὑπείσερχεται καὶ τὸ λεγόμενον πραγματικὸν σφάλμα ἢ σφάλμα τιτλοδοτήσεως, ἀναγόμενον εἰς τὴν τυχὸν ὑφισταμένην διαφορὰν μεταξὺ δειχθέντος διὰ τῆς μεταβολῆς τοῦ χρώματος τοῦ δείκτου πέρατος τῆς ἀντιδράσεως καὶ τοῦ ἰσοδυναμοῦ σημείου.

Τὸ σφάλμα τιτλοδοτήσεως ἐξαρτᾶται ἀπὸ πλείστους παράγοντας. Ἐκ τούτων οὐσιώδεις εἶναι : α) αἱ τιμαὶ τῶν σταθερῶν ἰσορροπίας τῶν ὑπείσερχόμενων εἰς τὴν ἀντίδρασιν (σταθεραὶ διαστάσεως ὀξέων ἢ βάσεων, σταθεραὶ ὑδρολύσεως, γινόμενον διαλυτότητος κλπ.), β) αἱ συγκεντρώσεις τῆς ὑπὸ τιτλοδοτήσιν οὐσίας καὶ τοῦ ἀντιδραστηρίου, γ) ἡ μεταβολὴ τοῦ ὄγκου κατὰ τὴν τιτλοδοτήσιν, δ) ἡ εὐαισθησία τοῦ χρησιμοποιηθησομένου δείκτου, ὡς καὶ ἡ ἐπίδρασις ἐπὶ τῆς εὐαισθησίας τούτου οὐσιῶν περιεχομένων εἰς τὸ διάλυμα (οὐδέτερα ἄλατα, πρωτεῖναι κλπ.).

Παρ' ὅλον τὸν μεγάλον ἀριθμὸν δεικτῶν τοὺς ὁποίους διαθέτει ἡ ὀγκομετρικὴ ἀνάλυσις, δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ ἀντιμετωπίσῃ αὕτη ἀποτελεσματικῶς τὰ ἐκάστοτε ἐμφανιζόμενα προβλήματα. Τὸ φαινόμενον τῆς ὑδρολύσεως π. χ. προσδίδει εἰς τὸ ὑπὸ τιτλοδοτήσιν διάλυμα μεγάλην ρυθμιστικὴν ἰκανότητα καὶ ἐπομένως ἀσάφειαν εἰς τὴν ἐκτίμησιν τοῦ στοιχειομετρικῶς ἰσοδυναμοῦ σημείου. Ἡ ὀγκομέτρησις πολυβασικῶν ὀξέων ὡς καὶ μιγμάτων περισσο-

τέρων τοῦ ἑνὸς ἀσθενῶν, ἢ ἀσθενῶν καὶ ἰσχυρῶν ὀξέων, ὡς καὶ βάσεων, καθίσταται πολλακίς ἀδύνατος, ἐφ' ὅσον δὲν ὑφίστανται ὠρισμένοι εὐνοϊκαὶ συνθῆκαι ὡς πρὸς τὴν ἀριθμητικὴν τιμὴν τῶν σταθερῶν διαστάσεως καὶ ὡς πρὸς τὸν λόγον τούτων καὶ τῶν συγκεντρώσεων.

Ἰδιαιτέρως εἰς περιπτώσεις, καθ' ἃς εἶτε διὰ λόγους διαλυτότητος, εἶτε διὰ λόγους περιορισμοῦ τῆς ὑδρολύσεως εἴμεθα ὑποχρεωμένοι νὰ χρησιμοποιοῦμεν διαλύτας ὀργανικοὺς ὡς ἀλκοόλας, αἰθέρας, ἀκετόνην κλπ., ἢ χρησιμοποίησις καταλλήλων δεικτῶν εἶναι δυσχερῆς. Ἡ μεταβολὴ τοῦ διαλυτικοῦ μέσου συνεπάγεται ὀπωσδήποτε μεταβολὴν εἰς ἕλας τὰς σταθερὰς ἰσορροπίας, αἱ ὁποῖαι ὑπεσέρχονται εἰς τὸ τιτλοδοτούμενον σύστημα. Αἱ περιοχαὶ Ph ἐναλλαγῆς χρώματος τοῦ δεικτοῦ εἶναι διάφοροι τῶν ἀντιστοιχῶν εἰς ὕδατικά διαλύματα. Ἐνῶ π. χ. διὰ τὴν ἡλιανθίνην ἢ ὡς ἄνω περιοχὴ δι' ὕδατικά διαλύματα εἶναι 3,1-4, εἰς ἀκετόνην περιέχουσαν 10% ὕδωρ εἶναι 1,0-2,7.

Ἡ ἐπίδρασις τῆς ἀλκοόλης ἐμφανίζεται ὄχι μόνον εἰς τὴν μεταβολὴν τῆς ἐντάσεως τοῦ χρώματος τοῦ δεικτοῦ, ἀλλὰ καὶ τῆς ἀποχρώσεως τούτου. Ὁ ἀλκαλικὸς χρωματισμὸς τῆς φαινολοφθαλεΐνης εἰς ἀλκοολικὸν διάλυμα εἶναι ὀλιγώτερον ἐντονος τοῦ εἰς τὸ ὕδατικόν, ἢ δὲ ἀπόχρωσις εἶναι μᾶλλον πρὸς τὸ ἰῶδες παρὰ πρὸς τὸ κερασέρυθρον. Γενικῶς πολὺ ὀλίγα εἶναι γνωστὰ ὡς πρὸς τὴν συμπεριφορὰν τῶν δεικτῶν εἰς μὴ ὕδατικά διαλύματα. Εἰς ἀραιὰ ἀλκοολικά διαλύματα ἢ συμπεριφορὰ τῶν δεικτῶν δὲν ἀφίσταται σημαντικῶς τῆς εἰς ἀμιγῆ ὕδατικά τοιαῦτα.

Περισσότερον δυσχερῆς καὶ ὀλιγώτερον ἀκριβῆς εἶναι ἡ τιτλοδότησις εἰς ἔγχρωμα διαλύματα.

Τέλος ἡ μέθοδος αὕτη ἐνέχει τὸ στοιχεῖον τῆς ὑποκειμενικῆς ἐκτιμήσεως τοῦ χρώματος.

Οὐσιωδῶς διάφορος μέθοδος ἀναζητήσεως τοῦ ἰσοδυναμοῦ σημείου εἶναι ἡ φυσικοχημικὴ. Εἰς μίαν ἀντίδρασιν $A+B \rightarrow$ προϊόντα, ποσοτικῶς ἐξελισσομένην πρὸς τὴν κατεύθυνσιν τῶν προϊόντων καὶ εἰς τὴν ὁποίαν ἡ ἀποκατάστασις ἰσορροπίας εἶναι σχεδὸν στιγμιαία, οἰαδήποτε φυσικοχημικὴ ιδιότης τοῦ συστήματος, ὑπὸ σταθερὰς ὑπολοίπους συνθήκας, θὰ εἶναι συνάρτησις τῆς συνθέσεως τούτου. Εἰς περίπτωσιν, καθ' ἣν ἡ οὐσία B προστίθεται ὡς ἀντιδραστήριον εἰς δόσεις, ἢ ἐκάστοτε τιμὴ τῆς παρακολουθουμένης ιδιότητος θὰ εἶναι ἀρχικῶς μὲν συνάρτησις τῆς συνθέσεως τοῦ συστήματος $A+$ προϊόντα, ἀπὸ τοῦ ἰσοδυναμοῦ δὲ σημείου καὶ ἐκεῖθεν συνάρτησις τοῦ συστήματος $B+$ προϊόντα. Εἶναι φανερόν ὅτι τὰ δύο ὡς ἄνω συστήματα εἶναι βασικῶς διάφορα, ἢ δὲ πορεία συνθέσεώς των ἀντίστροφος. Πρέπει ἐπομένως νὰ ἀναμένεται ἀπότομος μεταβολὴ τῆς τιμῆς τῆς μετρομένης φυσικοχημικῆς ιδιότητος εἰς τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον. Ἐὰν καὶ κατὰ πόσον ἐκ τῆς παρακολουθήσεως μιᾶς ιδιότητος εἶναι δυνατὸν νὰ ἐλεγχθῇ μετ' ἀκριβείας τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον, ὡς συνάρτησις

τοῦ προστιθεμένου ἀντιδραστηρίου, τοῦτο ἐξαρτᾶται ἀπὸ τὴν ἐπιλεγείσαν φυσικοχημικὴν ιδιότητα καὶ ἀπὸ τὴν ὑπὸ ἐξέτασιν ἀντίδρασιν.

Διὰ μὴ ποσοτικῶς ἐξελισσομένας ἀντιδράσεις ἢ παρουσία, ἰδιαιτέρως περὶ τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον, ἀπάντων τῶν συστατικῶν τοῦ ἀντιδρώντος συστήματος εἰς ποσὰ μετρητὰ, ἔχει ὡς ἀποτέλεσμα τὴν ἀμβλυσιν ἢ καὶ τὴν ἄρσιν τοῦ ἀποτόμου εἰς τὴν μεταβολὴν τῆς ιδιότητος. Ἐν τοιαύτῃ περιπτώσει δὲν εἶναι δυνατὸν νὰ εὔρεθῇ μετ' ἀκριβείας τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον. Ἐν τούτοις εἰς περιπτώσεις, καθ' ἃς ἡ φυσικοχημικὴ αὐτὴ ιδιότης εἶναι εὐθύγραμμος ἐξάρτησις τῆς συνθέσεως τοῦ συστήματος ἐκεῖθεν καὶ ἐντεῦθεν τοῦ ἰσοδυναμοῦ σημείου, εἶναι δυνατὸν διὰ γραφικῆς προεκβολῆς τῶν κλάδων τοῦ ληφθησομένου διαγράμματος νὰ καθορισθῇ τὸ σημεῖον τομῆς τούτων καὶ ἐπομένως νὰ προσδιορισθῇ τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον.

Αἱ μέθοδοι τιτλοδοτήσεως, αἱ ὁποῖαι βασιζονται εἰς τὸν ὡς ἄνω τρόπον ἀναζητήσεως τοῦ ἰσοδυναμοῦ σημείου, ἀποτελοῦν τὰς λεγομένας φυσικοχημικὰς τιτλοδοτήσεις. Χαρακτηριστικὸν τούτων εἶναι ἡ προσθήκη ἀντιδραστηρίου καὶ μετὰ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως.

Ἐκ τῶν φυσικοχημικῶν μεθόδων εὔρον ἐκτεταμένην ἐφαρμογὴν αἱ ἠλεκτρομετρικαὶ τοιαῦται, περιλαμβάνουσαι τὰς ποτενσιομετρικὰς, τὰς ἀγωγιμομετρικὰς, τὰς ἀμπερομετρικὰς καὶ λοιπὰς τιτλοδοτήσεις.

Δὲν ὑπάρχει ἀμφιβολία ὅτι αἱ ἀναφερθεῖσαι τιτλοδοτήσεις ἐφαρμόζονται εἰς πλεῖστα ἀναλυτικὰ καὶ γενικώτερα προβλήματα. Δίδουν εἰς πλείστας περιπτώσεις μεγαλυτέραν ἀκρίβειαν τῶν δεικτῶν, ἀφαιροῦν τὸ στοιχεῖον τῆς ὑποκειμενικότητος τῆς μετρήσεως καὶ ἀποτελοῦν μοναδικὴν μέθοδον εἰς κερωσμένα διαλύματα.

Ἐν τούτοις καὶ εἰς τὰς μεθόδους ταύτας ἐπιβάλλονται πολλοὶ περιορισμοί. Ἡ ἀγωγιμότης τοῦ διαλύματος, αἱ παρεμβολαὶ ὀξειδοαναγωγικῶν οὐσιῶν καὶ πολλοὶ ἄλλοι παράγοντες πρέπει νὰ λαμβάνωνται ὑπ' ὄψιν. Εἰς διαλυτικὰ δὲ διάφορα τοῦ ὕδατος αἱ μετρήσεις, καὶ ἂν ἀκόμη εἶναι δυναταί, ἀπαιτοῦν ἰδιαιτέρας προφυλάξεις, αἱ ὁποῖαι καθιστοῦν τὰς μεθόδους δυσχρήστους.

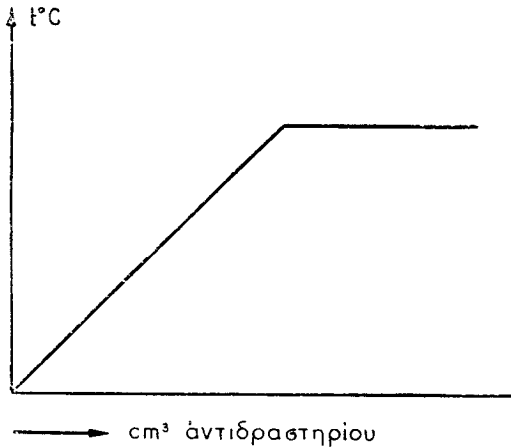
Ἐκ τῶν ὑπολοίπων φυσικοχημικῶν μεθόδων πλὴν τῆς θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως, μετὰ τὴν ὁποίαν θὰ ἀσχοληθῶμεν ἰδιαιτέρως, ἀναφέρομεν τὰς ἐκ μετρήσεων ἰξώδους, ἐπιφανειακῆς τάσεως, δείκτου διαθλάσεως, φάσματος ἀπορροφήσεως κλπ. μεθόδους. Αἱ τελευταῖαι γενικῶς ἔχουν περιορισμένην ἐφαρμογὴν εἰς μᾶλλον εἰδικὰς περιπτώσεις.

Ἐκ τῶν θερμοδυναμικῶν ιδιοτήτων ἑνὸς συστήματος ἢ μεταβολὴ εἰς τὴν ἔνθαλψιν, ἢ ὁποῖα συνοδεύει τὴν μεταβολὴν τούτου, εἶναι μέγεθος δυνάμενον νὰ μετρηθῇ πειραματικῶς. Διὰ μίαν ποσοτικῶς ὀδεύουσαν ἀντίδρασιν $A+B \rightarrow$ προϊόντα, εἰς τὴν ὁποίαν μετρεῖται τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος q τὸ ὁποῖον ἐκλύεται ἢ ἀπορροφᾶται συναρτῆσει τῶν προστιθεμένων cm^3 διαλύματος τῆς B ,

δηλ. ή καμπύλη $q=f(\text{cm}^3_B)$ είναι φανερόν ότι δύναται ν' αποτελέσῃ τήν βάσιν θερμοδομετρικῆς τιτλοδοτήσεως τῆς ούσιας Α.

Ἐντὶ τῆς καμπύλης $q=f(\text{cm}^3_B)$ δύναται, εἰς ἀντιδράσεις λαμβανούσας χώραν ἀδιαβατικῶς, νὰ χρησιμοποιηθῇ ή καμπύλη $t=f(\text{cm}^3_B)$ (1) ὅπου t ή θερμοκρασία τοῦ ἀντιδρώντος συστήματος μεθ' ἐκάστην προσθήκην τοῦ ἀντιδραστήριου Β. Ἡ ἐξίσωσις (1) ἀποτελεῖ τήν βάσιν τῆς θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως.

Ἡ ὡς ἄνω σχέσις εἰς τήν ἰδανικὴν περίπτωσιν μεταπίπτει εἰς τήν $\Delta t = \frac{Kc_B q(\text{cm}^3_B)}{C}$ (2). Εἰς ταύτην c_B ή συγκέντρωσις τοῦ ἀντιδραστήριου Β, q ή θερμότης ἀντιδράσεως, C ή θερμοχωρητικότης τῆς ὑπὸ τιτλοδότησιν ούσιας, cm^3_B τὰ κυβικὰ ἑκατοστὰ τοῦ προστιθεμένου ἀντιδραστήριου καὶ K συντελεστής ἀναλογίας ἐξαρτώμενος ἐκ τῶν ἐπιλεγεισῶν μονάδων. Εἰς τήν ἀπλὴν ταύτην περίπτωσιν, καθ' ἣν θεωρεῖται ὡς σταθερὰ ή θερμοχωρητικότης C , ή σχέσις (2) ἀποδίδεται γραφικῶς διὰ μίαν ἐξώθερμον ἀντίδρασιν ὑπὸ τοῦ σχ. 1.



Σχ. 1.

Ἀντίστροφος θὰ εἶναι ή μορφή τοῦ διαγράμματος διὰ μίαν ἐνδόθερμον ἀντίδρασιν. Ἐκ τῆς διερευνήσεως τοῦ διαγράμματος τούτου προκύπτει ὅτι μέχρι τοῦ ἰσοδυνάμου σημείου τῆς ἀντιδράσεως θὰ ὑφίσταται εὐθύγραμμος ἐξάρτησις μεταξύ θερμοκρασίας τοῦ ἀντιδρώντος συστήματος καὶ προστιθεμένων cm^3 ἀντιδραστήριου. Ἡ κλίσις τοῦ πρώτου σκέλους τοῦ διαγράμματος θὰ ἐξαρτηθῇ ἀπὸ τήν θερμοχωρητικότητα τοῦ συστήματος καὶ ἀπὸ τήν θερμότητα ἀντιδράσεως. Ἀπὸ τοῦ ἰσοδυνάμου σημείου καὶ ἐκεῖθεν, μετὰ δηλαδὴ τὸ πέρας τῆς ἀντιδράσεως, ή θερμοκρασία ὀφείλει νὰ παραμείνῃ σταθερὰ, ἀνεξάρτητος τοῦ προστιθεμένου ἀντιδραστήριου.

Τὰ πειραματικῶς λαμβανόμενα διαγράμματα συνήθως ἀποκλίνουν τῆς ἰδανικῆς περιπτώσεως τοῦ σχ. 1 διὰ πλείστους λόγους, ἐκ τῶν ὁποίων σπουδαιότεροι εἶναι: α) ἡ μεταβολὴ τῆς θερμοχωρητικότητος τοῦ ἀντιδρῶντος συστήματος, β) ἡ διαφορὰ θερμοκρασίας μεταξὺ δοχείου ἀντιδράσεως καὶ ἀντιδραστηρίου εἰς τὴν προχοῖδα, γ) αἱ θερμότητες ἀραιώσεως καὶ δ) αἱ θερμικαὶ διαρροαὶ ἐκ τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως κλπ.

Οἱ Dutoit καὶ Grobet ⁽¹⁾ περιέγραψαν τὸ πρῶτον μέθοδον παρακολούθησεως τοῦ σχηματισμοῦ ἐνώσεων εἰς διαλύματα τῇ βοήθειᾳ θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως. Οἱ συγγραφεῖς οὗτοι ἐξέφρασαν τὴν γνώμην ὅτι ἡ μέθοδος των δὲν θὰ ἦτο δυνατόν νὰ χρησιμοποιοιθῆ διὰ ποσοτικὴν ἀνάλυσιν.

Οἱ Dean καὶ Watts ⁽²⁾ μὲ σκοπὸν νὰ καθορίσουν τὴν δυνατότητα ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου εἰς ἀντιδράσεις καθιζήσεως, προέβησαν εἰς θερμομετρικὸν προσδιορισμὸν τοῦ θείου εἰς διαφόρους πυρίτας. Οἱ προσδιορισμοὶ ἔδειξαν ὅτι ἡ μέθοδος εἶναι χρησιμοποίησιμος καὶ δὴ μὲ ἀκρίβειαν 0,5% ἔναντι τῶν σταθμικῶν, πλεονεκτοῦσα τῶν τελευταίων εἰς κέρδος χρόνου. Εἰς τὴν μέθοδον ταύτην ὁ πυρίτης μετὰ τὴν σύντηξιν μὲ ὑπεροξειδίου τοῦ νατρίου, παραλαβὴν δι' ὕδατος, διήθησιν καὶ ὀξίνισιν ὑποβάλλεται εἰς θερμομετρικὸν προσδιορισμὸν τῶν θεικῶν διὰ χλωριούχου βαρίου. Τὸ διάλυμα τοῦ χλωριούχου βαρίου τιτλοδοτεῖται ἔναντι πυρίτου γνωστοῦ εἰς θεῖον περιεχομένου.

Οἱ Dean καὶ Newcomer ⁽³⁾ προέβησαν εἰς προσδιορισμοὺς χλωριούχων διὰ τιτλοδοτήσεως μὲ νιτρικὸν ἄργυρον, ἐπιτυχόντες καλὴν ἀκρίβειαν.

Οἱ C. Mayr καὶ J. Fisch ⁽⁴⁾ ἐργασθέντες ὑπὸ βελτιωμένας πειραματικὰς συνθήκας ἔδειξαν ὅτι ὁ θερμομετρικὸς προσδιορισμὸς τῶν θεικῶν καὶ χλωριούχων δὲν εἶναι πάντοτε ἐφικτός, καθ' ὅσον ὁ τίτλος τοῦ ἀντιδραστηρίου (BaCl_2 καὶ AgNO_3) ἐπηρεάζεται ἐκ τῆς παρουσίας κατιόντων. Ἀντιθέτως δύνανται νὰ διεξαχθοῦν θερμομετρικῶς οἱ ἀκόλουθοι προσδιορισμοὶ: ἀσβεστίου καὶ στροντίου (ὄχι βαρίου) δι' ὀξάλικου ἀμμωνίου· μονοσθενῶν καὶ δισθενῶν ἀλάτων ὑδραργύρου δι' ὀξάλικου ἀμμωνίου τῇ βοήθειᾳ ἐμπειρικῶς ληφθέντος τίτλου τοῦ ἀντιδραστηρίου. Ἐπίσης κατέστη δυνατός ὁ προσδιορισμὸς διὰ μιᾶς τιτλοδοτήσεως ἐν τῷ αὐτῷ διαλύματι μονοσθενῶν καὶ δισθενῶν ὑδραργυριόντων. Προσδιωρίσθη ὁ μόλυβδος δι' ὀξάλικου ὀξέος τοῦ ὁποίου ὁ τίτλος καθωρίσθη ἔναντι διαλύματος γνωστῆς περιεκτικότητος εἰς μόλυβδον. Ἐπετεύχθη ὁ ἀκριβὴς προσδιορισμὸς ἀρσενικώδους ὀξέος διὰ διαλύματος βρωμικοῦ καλίου, ὡς καὶ ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἐν ψυχρῷ ἐνεργοῦ χλωρίου διαλύματος ὑποχλωριωδῶν δι' ἀρσενικώδους ὀξέος, τοῦ ὁποίου ὁ τίτλος προσδιωρίσθη ἰδιομετρικῶς. Τέλος προσδιωρίσθησαν ὀξάλικόν ὀξύ, ὑπεροξειδίου ὑδρογόνου, θεικὸς σίδηρος καὶ σιδηροκυανιοῦχον κάλιον διὰ διαλύματος ὑπερμαγγανικοῦ καλίου, ἐπιτευχθέντων ἀκριβῶς τῶν αὐτῶν ἀποτελεσμάτων τῶν λαμβανόμενων διὰ συνήθους τιτλοδοτήσεως ἐκ μεταβολῆς χρώματος.

Ὁ T. Somiya ⁽⁵⁾ προσδιώρισε θερμομετρικῶς τὸ εἰς ὕδωρ περιεχόμενον

πυκνοῦ θειικοῦ ὀξέος τῇ βοηθειᾷ ἀτμίζοντος θειικοῦ ὀξέος, ὡς καὶ ὀξεικὸν ἀνυδρίτην παρουσία ἢ μὴ μικροῦ ποσοστοῦ θειικοῦ ὀξέος διὰ τιτλοδοτήσεως με PhNH_2 . Ὅμοίως ὀξεικὸν ἀνυδρίτην, παρουσία ἰσχυρῶν ὀξέων τῇ βοηθειᾷ PhNH_2 , ὡς καὶ θεικὸν ὀξύ παρουσία ὀξεικοῦ ὀξέος καὶ ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου διὰ τιτλοδοτήσεως με διάλυμα $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2$ εἰς ὀξεικὸν ὀξύ παρουσία μικρᾶς ποσότητος ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου. Ἐπιτλοδοτήσεν μίγμα ἐξ ὕδατος, θειικοῦ καὶ νιτρικοῦ ὀξέος με ἀτμίζον θεικὸν ὀξύ, ἐμφανισθέντων εἰς τὸ διάγραμμα ἐνὸς μεγίστου ἀντιστοιχοῦντος εἰς πλήρη μετατροπὴν τοῦ ὕδατος εἰς H_2SO_4 , ἐτέρου εἰς τὴν μετατροπὴν τοῦ HNO_3 εἰς $\text{OHSO}_2\text{ONO}_2$ καὶ τρίτου ὀλιγώτερον σαφοῦς κατὰ τὴν μετατροπὴν τοῦ HNO_3 εἰς $(\text{SO}_3)_4\text{N}_2\text{O}_5$. Προσδιώρισε τὸν ἀριθμὸν ἀκετυλιῶν εἰς ἔλαια καὶ λίπη διὰ τιτλοδοτήσεως με ἀνιλίνην τοῦ ἀκετυλιωθέντος δι' ὀξεικοῦ ἀνυδρίτου λίπους ἢ ἐλαίου. Προσδιώρισε ἐπίσης τὸν ἀριθμὸν ἰωδίου λιπῶν καὶ ἐλαίων διὰ τιτλοδοτήσεως τούτων θερμομετρικῶς με διάλυμα χλωρίου εἰς ὀξεικὸν ὀξύ παρασκευασθὲν διὰ διόδου ἀερίου χλωρίου ἐπὶ δέωρον δι' ὀξεικοῦ ὀξέος. Τὸ διάλυμα χλωρίου ἐπιτλοδοτήθη θερμομετρικῶς ἔναντι καθαροῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος γνωστοῦ ἀριθμοῦ ἰωδίου.

Οἱ Mondain-Monval καὶ Pâris (6) ἐχρησιμοποίησαν τὴν θερμομετρικὴν μέθοδον διὰ τὴν μελέτην τοῦ σχηματισμοῦ συμπλόκων ἐξ ἀναδιαλύσεως ἰζήματος διὰ περισσείας ἀντιδραστηρίου, ἐπαληθεύσαντες μετ' ἀκριβείας τοὺς δι' ἄλλων μεθόδων ἀποδιδόμενους τύπους συμπλόκων ὡς τῶν ὕδραργυροῦ διούχων καὶ τῶν κυανιοῦχων τοῦ Ni, Zn καὶ Co.

Ὁ Pâris (7) ἐμελέτησε τὸν σχηματισμὸν τῶν σιδηροκυανιοῦχων ἀλάτων τῶν βαρέων μετάλλων, ὡς τοῦ μολύβδου, ἀργύρου, ψευδαργύρου, σιδήρου, νικελίου, χαλκοῦ, κοβαλτίου καὶ καδμίου. Διεπιστώθη ἡ ἀπόδοσις δι' ἀπλῶν τύπων τῶν συμπλόκων τῶν τεσσάρων πρώτων μετάλλων. Διὰ τὰ ὑπόλοιπα ἀπεδείχθη ὅτι ἡ σύνθεσις ποικίλλει ἀναλόγως τῆς χρησιμοποίησεως ὡς ἀντιδραστηρίου τοῦ σιδηροκυανιοῦχου καλίου ἢ τῆς τιτλοδοτήσεως τοῦ σιδηροκυανιοῦχου καλίου δι' ἀλάτων τῶν μετάλλων τούτων. Οἱ ἀποδοθέντες τύποι συμφωνοῦν πρὸς τοὺς διὰ καθαρῶς χημικῶν μεθόδων ἐξακριβωθέντας.

Οἱ Mondain-Monval καὶ Pâris (8) ἐμελέτησαν πλείστας περιπτώσεις ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου με παράλληλον χρησιμοποίησιν τῆς ποτενσιομετρικῆς τιτλοδοτήσεως. Εἰς τὴν περίπτωσιν ἐξουδετερώσεως τοῦ ἀρσενικοῦ ὀξέος διὰ καυστικοῦ νατρίου τὸ διάγραμμα ἐμφανίζει σαφῶς τρία σημεῖα τομῆς ἀντιστοιχοῦντα πρὸς τὴν θεωρητικῶς ἀπαιτούμενην ποσότητα καυστικοῦ νατρίου δι' ἐκάστην τῶν τριῶν βαθμίδων ἐξουδετερώσεως τοῦ ὀξέος. Προσδιώρισαν ἐπίσης τὸ ποσὸν ἄλατος μολύβδου τὸ ἀπαιτούμενον πρὸς σχηματισμὸν τοῦ συμπλόκου σιδηροκυανιοῦχου μολύβδου. Ὡσαύτως ἐμελέτησαν τὸν σχηματισμὸν τοῦ ὕδραργυροκυανιοῦχου συμπλόκου. Διὰ τῶν ἐξετασθεισῶν περιπτώσεων ἐδείχθη ἡ ὑπεροχὴ τῆς θερμομετρικῆς μεθόδου, ἰδίᾳ εἰς τὴν διαπίστωσιν τῶν σημείων τομῆς τοῦ διαγράμματος. Ἐπίσης κατεδείχθη ἡ δυνατό-

της χρησιμοποίησεως τῆς μεθόδου εἰς ἀρκούντως πυκνὰ διαλύματα (3N) ἐν ἀντιθέσει πρὸς τὴν ποτενσιομετρικὴν, ἣ ὁποία ἀπαιτεῖ χρησιμοποίησιν ἀραιῶν διαλυμάτων.

Οἱ Mondain-Monval καὶ Mazières ⁽⁹⁾ ἐμελέτησαν πλείστας περιπτώσεις ἀντικαταστάσεως δι' ἰσχυρῶν ὀξέων, τοῦ ἀρσενικώδους καὶ πυριτικοῦ ὀξέος ἐκ τῶν ἀλάτων των, ἐξουδετερώσεως διὰ καυστικοῦ νατρίου χρωμικοῦ ἀνυδρίτου καὶ διχρωμικῶν ἀλάτων, καὶ τέλος τὴν ἐπίδρασιν τῶν ἰσχυρῶν ἀνοργάνων ὀξέων ἐπὶ χρωμικῶν καὶ διχρωμικῶν ἀλάτων.

Οἱ Cremoux καὶ Mondain-Monval ⁽¹⁰⁾ ἐχρησιμοποίησαν τὴν θερμομετρικὴν μέθοδον, ἐν παραλλήλῳ πρὸς τὴν ποτενσιομετρικὴν, πρὸς ἐξακρίβωσιν τῆς ὑπάρξεως ἢ μὴ τετρασυννομοταγῶν κυανιοῦχων συμπλόκων τῶν μετάλλων τῆς ομάδος τοῦ σιδήρου. Δι' ἀμφοτέρων τῶν μεθόδων ἐδείχθη διὰ τὴν περίπτωσιν τοῦ νικελίου καὶ εἰς ἀραιὰ διαλύματα ἡ δυνατότης ὑπάρξεως τοῦ τετρασυννομοταγοῦς συμπλόκου $K_2[Ni(CN)_4]$, οὐχὶ ὅμως τοῦ ἑξασυννομοταγοῦς $K_2[Ni(CN)_6]$. Εἰς μᾶλλον πυκνὰ διαλύματα διεπιστώθη ἡ ὑπαρξὶς ἀμφοτέρων τῶν συμπλόκων. Εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ σιδήρου ἀμφότεραι αἱ μέθοδοι ἀπέκλεισαν τὴν ὑπαρξιν τοῦ ὑποθετικοῦ συμπλόκου $K_2[Fe(CN)_4]$. Τέλος διὰ τὸ κοβάλτιον διεπιστώθη ἡ ὑπαρξὶς ἀμφοτέρων τῶν συμπλόκων.

Β΄.

ΣΥΜΒΟΛΗ ΕΙΣ ΤΗΝ ΜΕΘΟΔΟΝ ΤΗΣ ΘΕΡΜΟΜΕΤΡΙΚΗΣ ΤΙΤΛΟΔΟΤΗΣΕΩΣ

Ἡ θερμομετρικὴ τιτλοδότησις ἐφαρμοσθεῖσα τὸ πρῶτον πρὸ τριακονταετίας δὲν ἔτυχε μέχρι σήμερον σημαντικῶν πρακτικῶν ἐφαρμογῶν. Περιωρίσθη εἰς ὠρισμένας εἰδικὰς μᾶλλον ἐφαρμογὰς, ἰδιαίτερος εἰς τὴν ἀναζήτησιν λεπτῶν συντακτικῶν διαφορῶν.

Εἰς τοῦτο ἀσφαλῶς συνετέλεσαν αἱ παλαιότερον ἀναπτυχθεῖσαι ἠλεκτρομετρικαὶ μέθοδοι. Τεχνικαὶ ἐπίσης δυσχέρειαι ὡς πρὸς τὴν θερμικὴν μόνωσιν τῆς συσκευῆς ἀπετέλεσαν ἕτερον ἐμπόδιον. Ἡ χρησιμοποίησις δὲ ὑδραργυρικοῦ θερμομέτρου καθιστᾷ ἕως τὴν μέθοδον ταύτην μειονεκτικὴν ἔναντι τῶν ἠλεκτρομετρικῶν.

Ἐν τούτοις σήμερον ἡ ἐπίτευξις τῶν ἀπαραιτῶν συνθηκῶν θερμικῆς μόνωσεως τῆς συσκευῆς πρέπει νὰ θεωρηθῆ ὡς εὐχερής. Ἐὰν δὲ ἡ χρησιμοποίησις ὑδραργυρικοῦ θερμομέτρου θεωρηθῆ ὡς μειονεκτικὴ ὡς πρὸς τὴν ἄνευ ἀδρανείας ἀπόδοσιν τῆς θερμοκρασίας τοῦ μετρομένου συστήματος, εἶναι δυνατὸν νὰ χρησιμοποιηθῆ θερμοηλεκτρικὸν ζεύγος, τὸ ὁποῖον, σὺν τοῖς ἄλλοις, θὰ παρεῖχε καὶ πολὺ καλυτέραν ἀκρίβειαν, ἐὰν ἀπαιτεῖτο, εἰς τὴν ἐκτίμησιν τῆς θερμοκρασίας.

Ἐκ τῶν βασικωτέρων μειονεκτημάτων τῆς μεθόδου ταύτης, τόσον ὡς πρὸς τὴν ἀκρίβειαν, ὅσον καὶ ὡς πρὸς τὴν ταχύτητα διεξαγωγῆς τῆς ἥτο, ὑπὸ τὰς μέχρι τοῦδε συνθήκας ἐφαρμογῆς αὐτῆς, ἡ καμπυλόγραμμος μορφή τῶν λαμβανομένων διαγραμμάτων.

Ἡ τοιαύτη μορφή τῶν διαγραμμάτων ἐνέχει διττὴν ἐπίδρασιν ἐπὶ τῆς πρακτικῆς ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου. Ἀφ' ἑνὸς μὲν ἀπαιτεῖται μεγάλος ἀριθμὸς σημείων καὶ ἐπομένως μετρήσεων διὰ τὴν πιστὴν ἀπόδοσιν τούτων, γεγονός δὲ τὸ ὁποῖον, σὺν τοῖς ἄλλοις, μειώνει τὴν ταχύτητα τῆς μεθόδου, ἀφ' ἑτέρου δὲ ἡ προεκβολὴ τῶν κλάδων τοῦ καμπύλου διαγράμματος πρὸς ἀναζήτησιν τοῦ ἰσοδύναμου σημείου ἐμφανίζει δυσχερείας καὶ πιθανῶς σφάλματα.

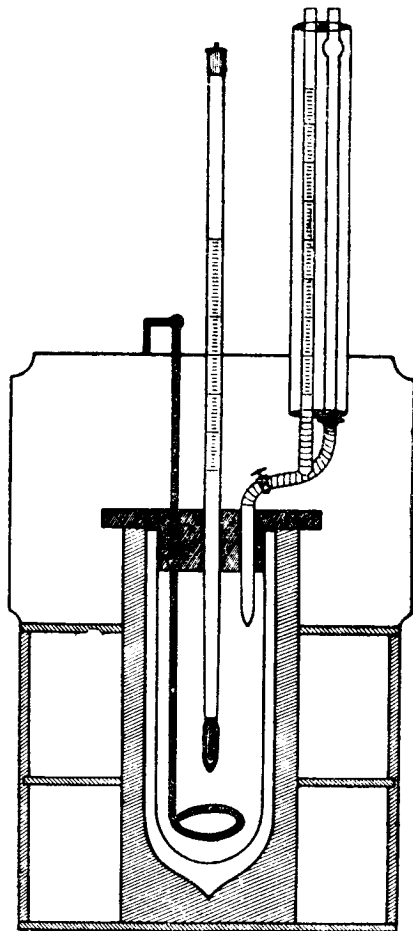
Πρὸς ἄρσιν τῶν ὡς ἄνω μειονεκτημάτων προέβημεν ἀφ' ἑνὸς μὲν εἰς τὴν διερεύνησιν τῶν παραγόντων ἐκείνων, οἱ ὁποῖοι, ὡς ἤδη ἐλέχθη, εἶναι οὐσιωδῶς ὑπεύθυνοι διὰ τὴν ἐκτροπὴν τῶν διαγραμμάτων ἐκ τῆς εὐθυγράμμου πορείας των, ἀφ' ἑτέρου δὲ, βάσει τῆς ὡς ἄνω διερευνήσεως, ἐξετελέσαμεν θερμομετρικῶς πλείστους προσδιορισμούς, ἐπιτυχόντες εἰς ὅλας τὰς ἐξετασθείσας πε-

ριπτώσεις εὐθύγραμμα διαγράμματα θερμοκρασίας— cm^3 ἀντιδραστηρίου.

Κατωτέρω περιγράφεται ἡ ὑφ' ἡμῶν χρησιμοποιηθεῖσα συσκευή καὶ ὁ τρόπος μετρήσεων, τὰ ἀποτελέσματα τῶν ἐξετασθεισῶν περιπτώσεων, ὡς καὶ ἡ διερεύνησις τῶν παραγόντων ἐκτροπῆς τῶν διαγραμμάτων, ἐπὶ τῇ βάσει τῆς ὁποίας εἶναι δυνατὸν νὰ προκαθορισθοῦν αἱ καταλληλότεραι συνθῆκαι διεξαγωγῆς τῆς θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως.

1. Συσκευή καὶ τρόπος μετρήσεων

Ἡ παρ' ἡμῶν χρησιμοποιηθεῖσα συσκευή εἶναι ἡ παρισταμένη ὑπὸ τοῦ σχ. 2. Εἰς ταύτην ὡς δοχεῖον ἀντιδράσεως ἐχρησιμοποιήσαμεν δοχεῖον Dewar χωρητικότητος 500 cm^3 . Τοῦτο περιεβάλλετο ὑπὸ ἐτέρου πηλίνου δο-



Σχ. 2.

χείου, παρεμβληθέντων ρινισμάτων ἐκφελλοῦ πρὸς μείωσιν εἰς τὸ ἐλάχιστον τῶν θερμικῶν διαρροῶν. Τὸ δοχεῖον ἐκλείετο διὰ τρισδιατρήτου πώματος ἐκ φελλοῦ. Διὰ τῶν ὁπῶν τούτου διήρχοντο τὸ θερμόμετρον, ὃ ἀναδευτήρ καὶ τὸ στόμιον προχοῖδος. Ὡς θερμόμετρον ἐχρησιμοποιήθη θερμόμετρον τύπου Beckmann, εἰς τὸ ὁποῖον αἱ ἀναγνώσεις, τῇ βοήθειᾳ καὶ προσοφθαλμίου, ἐλαμβάνοντο μὲ ἀκρίβειαν $0^{\circ},002$. Ἐξελέξαμεν θερμόμετρον μὲ ὑδραργυρικὴν λεκάνην κατὰ τὸ δυνατόν μικρὰν διὰ νὰ ἀποδίδεται ἄνευ ἀδρανείας ἢ θερμοκρασίας τοῦ ἐν τῷ δοχείῳ διαλύματος.

Ἡ ἀνάδευσις ἐγένετο διὰ ἤλεκτροκινητήρος, ὃ δὲ χρησιμοποιηθεὶς ὑάλινος ἀναδευτήρ ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ σχήματος. Ἀπεφύγομεν τὴν ἄμεσον σύνδεσιν τοῦ κινητήρος πρὸς τὸν ἀναδευτήρα, καθ' ὅσον ἀπεδείχθη ὅτι τόσον ἡ γειννίασις τοῦ κινητήρος πρὸς τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως, ὅσον καὶ ἡ ἄμεσος ἐπαφὴ τούτου πρὸς τὸν ἀναδευτήρα προσεκάλουν σημαντικὴν αὐξήσιν τῆς θερμοκρασίας κατὰ τὴν διάρκειαν τῶν μετρήσεων. Πρὸς τοῦτο ὁ κινητήρ ἦτο τοποθετημένος ὀπισθεν τῆς συσκευῆς, ἢ ὁποία οὕτω ἐπροφυλάσσετο ἐκ τῶν θερμικῶν ἐπιδράσεων τούτου διὰ παρεμβολῆς ξυλίνου διαφράγματος. Διὰ καταλλήλου δὲ διαρθρώσεως ἐπετυγχάνετο ἡ παλινδρομικὴ κίνησις τοῦ ἀναδευτήρος μὲ ταχύτητα ρυθμιζομένην διὰ ρεοστάτου.

Ἡ χρησιμοποιηθεῖσα προχοῖς ἦτο μικροπροχοῖς μὲ ὑποδιαίρέσεις $0,01 \text{ cm}^3$. Πρὸς ἀποφυγὴν ἀμέσων ἐπιδράσεων τοῦ περιβάλλοντος ἐπὶ τῆς θερμοκρασίας τοῦ ἀντιδραστηρίου εἰς τὴν προχοῖδα, ἡ τελευταία περιεβάλλετο ὑπὸ ὑάλινου μανδύου. Τὰ μὴ προστατευόμενα ὑπὸ τούτου τμήματα τῆς προχοῖδος περὶ τὸ στόμιον εἶχον περιτυλιχθῆ δι' ἀμιάντου. Τὸ στόμιον τῆς προχοῖδος ἐκάμπτετο δις κατ' ὀρθὴν γωνίαν, διερχόμενον δὲ διὰ τῆς πρὸς τοῦτο ὁπῆς ἐπὶ τοῦ πώματος τοῦ δοχείου ἐβυθίζετο ἐντὸς τούτου εἰς ἀρκετὸν βάθος, ὥστε νὰ ἐξασφαλιστῆ ἡ ἀπ' εὐθείας ροὴ τοῦ ἀντιδραστηρίου εἰς τὸ περιεχόμενον τοῦ δοχείου. Ἡ ὡς ἄνω θερμικὴ μόνωσις τῆς προχοῖδος ἀπεδείχθη ἱκανοποιητικὴ, λαμβανομένων ὑπ' ὄψιν τῶν σχετικῶν ἀραιώσεων ἀντιδραστηρίου καὶ ὑπὸ τιτλοδότησιν διαλύματος.

Ἡ συσκευὴ ἦτο τοποθετημένη εἰς χῶρον μὴ ὑφιστάμενον σοβαρὰς θερμικὰς διακυμάνσεις.

Ἐκ τοῦ ὑπὸ τιτλοδότησιν διαλύματος ἐχρησιμοποιοῦντο 150 cm^3 . Ἡ συγκέντρωσις τούτου ἐλαμβάνετο τοιαύτη ὥστε νὰ καταναλίσκωνται ἐκ τοῦ ἀντιδραστηρίου 3 cm^3 περίπου μέχρι τοῦ ἰσοδύναμου σημείου. Ἐπομένως ἡ σχέσις ἀραιώσεως ἀντιδραστηρίου πρὸς τὸ ὑπὸ τιτλοδότησιν διάλυμα ἦτο $1 : 50$. Εἰς τὰς πλείστας τῶν μετρήσεων ἐχρησιμοποιήθη κανονικὸν διάλυμα ἀντιδραστηρίου.

Ἀντιδραστήριον καὶ ὑπὸ τιτλοδότησιν διάλυμα ἐφυλάσσοντο εἰς τὸν αὐτὸν χῶρον, διατηροῦντα οὕτω τὴν θερμοκρασίαν τοῦ περιβάλλοντος. Ἀπεδείχθη πλεονεκτικὴ τόσον πειραματικῶς ὅσον καὶ ἐκ γενομένης διερευνήσεως (βλ.

κατωτέρω) ή ψύξις του υπό τιτλοδότησιν διαλύματος εις μερικά δέκατα του βαθμού κάτω της θερμοκρασίας του αντιδραστήριου. 'Ακριβέστερον, τὸ διάλυμα πρέπει νὰ ψύχεται τόσον ἔναντι τῆς θερμοκρασίας του αντιδραστήριου, ὅσον τὸ ἡμισυ τῆς διαφορᾶς θερμοκρασίας πρὸ καὶ μετὰ τὸ πέρασ τῆς τιτλοδοτήσεως.

Τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν διάλυμα ἐρρίπτετο εἰς τὸ δοχεῖον Dewar καὶ ἀκολούθως ἐτοποθετεῖτο τὸ θερμόμετρον, ὁ ἀναδευτήρ καὶ ἡ προχοῖς μετὰ τὸ κατάλληλον ἀντιδραστήριον. 'Ετίθετο εἰς κίνησιν ὁ ἀναδευτήρ, συνήθως μετὰ ταχύτητα 60 παλινδρομήσεων ἀνὰ λεπτόν, καὶ παρηκολουθεῖτο ἡ θερμοκρασία εἰς τὸ δοχεῖον ἀντιδράσεως. Πέντε ἕως δέκα λεπτά ἦσαν ἀρκετὰ διὰ τὴν ἀποκατάστασιν σταθερᾶς θερμοκρασίας ἢ τὴν ἀποκατάστασιν ὁμαλῆς μεταβολῆς ταύτης, συνήθως μερικῶν χιλιοστῶν του βαθμού ἀνὰ λεπτόν.

Μετὰ τὴν ἀποκατάστασιν ὁμαλῆς μεταβολῆς ἢ σταθερότητος τῆς θερμοκρασίας ἤρχιζεν ἡ προσθήκη ἀντιδραστήριου ἐκ τῆς μικροπροχοῖδος εἰς ποσοστὰ 1 ἢ 0,5 cm³ ἢ καὶ ὀλιγώτερον ἀναλόγως τῆς περιπτώσεως καὶ εἰς κανονικὰ χρονικὰ διαστήματα του ἑνὸς λεπτοῦ. Μετὰ τὴν προσθήκην ἐκάστης δόσεως ἀντιδραστήριου παρηκολουθεῖτο ἡ θερμοκρασία καὶ ἐσημειοῦτο αὕτη μετὰ τὴν σταθεροποίησίν της, ἡ ὁποία συνήθως ἐπῆρχετο μετὰ πάροδον 40 περίπου δευτερολέπτων. 'Η προκαλουμένη αὐξήσις τῆς θερμοκρασίας ἐκ τῆς προσθήκης ἑνὸς cm³ ἀντιδραστήριου δὲν πρέπει νὰ εἶναι μικροτέρα τῶν 0^ο,020. Διὰ τὴν λήψιν του τελικοῦ κλάδου τῆς τιτλοδοτήσεως ἦσαν ἀρκεταὶ τέσσαρες ἐνδείξεις.

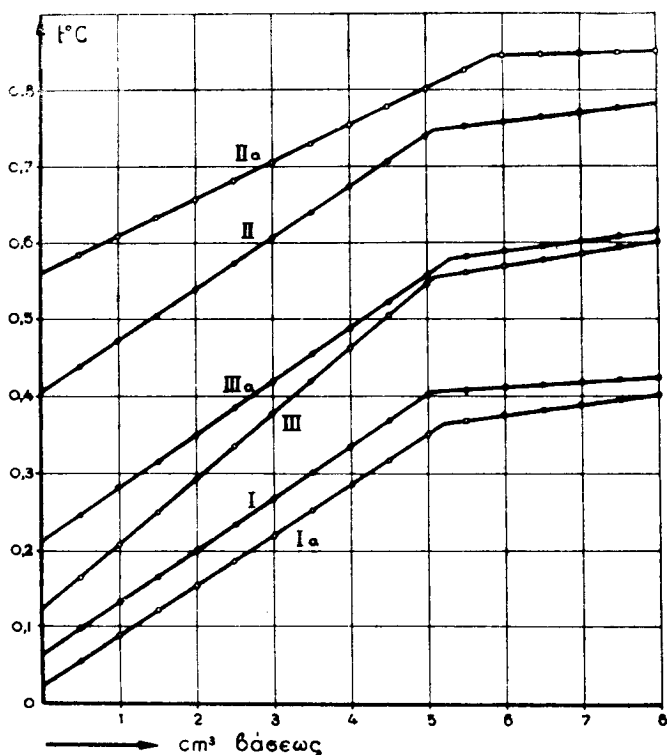
Ἐκ τῶν λαμβανομένων μετρήσεων κατασκευάζομεν ἐπὶ χιλιοστομετρικοῦ χάρτου διάγραμμα ἀνάλογον πρὸς τὸ του σχ. 1 καὶ ἐκ του σημείου ἢ τῶν σημείων τομῆς τῶν κλάδων τούτου ἀνευρίσκομεν τὸ πέρασ τῶν ἀντιδράσεων.

Προκειμένου νὰ δειχθῇ ἡ ἐπίδρασις ὠρισμένων παραγόντων κατωτέρω διερευνωμένων ἢ καὶ νὰ γίνῃ ἡ σχετικὴ διόρθωσις τῶν τιμῶν, ἐλαμβάνετο διὰ συνήθους θερμομέτρου ἡ ἀρχικὴ θερμοκρασία του διαλύματος εἰς τὸ Dewar ὡς καὶ ἡ θερμοκρασία του ἀντιδραστήριου εἰς τὴν προχοῖδα.

'Ο τίτλος του ἀντιδραστήριου ὑπελογίζετο θερμομετρικῶς ἔναντι ζυγισθείσης ποσότητος καταλλήλου οὐσίας. Εἰς περίπτωσιν, καθ' ἣν ἐπρόκειτο περὶ προσδιορισμοῦ οὐσίας παρουσιά ἐτέρων συστατικῶν, ἀδρανῶν ὡς πρὸς τὸ χρησιμοποιηθησόμενον ἀντιδραστήριον, ὁ τίτλος του ἀντιδραστήριου εὐρίσκετο θερμομετρικῶς βάσει δείγματος γνωστῆς περιεκτικότητος ὡς πρὸς τὴν ὑπὸ προσδιορισμὸν οὐσίαν. 'Επίσης ὑπελογίζετο ὁ τίτλος του ἀντιδραστήριου διὰ δύο ἐν συνεχείᾳ προσδιορισμῶν, του ὑπὸ ἐξέτασιν δείγματος καὶ του αὐτοῦ δείγματος μετὰ προσθήκην ἀκριβῶς γνωστῆς ποσότητος τῆς ὑπὸ προσδιορισμὸν οὐσίας τούτου. Οὕτως ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν καταναλωθέντων cm³ ἀντιδραστήριου καὶ τῆς προστεθείσης εἰς τὸ δεῖγμα γνωστῆς ποσότητος καθαρᾶς οὐσίας ὑπελογίζομεν τὸν τίτλον του ἀντιδραστήριου.

2. Ἀποτελέσματα μετρήσεων

Τὰ διαγράμματα τοῦ σχ. 3 ἀποτελοῦν περιπτώσεις ἀντιδράσεων ἐξουδετερώσεως, ληφθέντα μὲ τὴν περιγραφεῖσαν συσκευὴν καὶ τρόπον μετρήσεων. Αἱ καμπύλαι I, II καὶ III εἶναι περιπτώσεις ἐξουδετερώσεως ὑδροχλωρικοῦ, ὀξεικοῦ καὶ ὀξαλικοῦ ὀξέος διὰ N/1 NaOH.

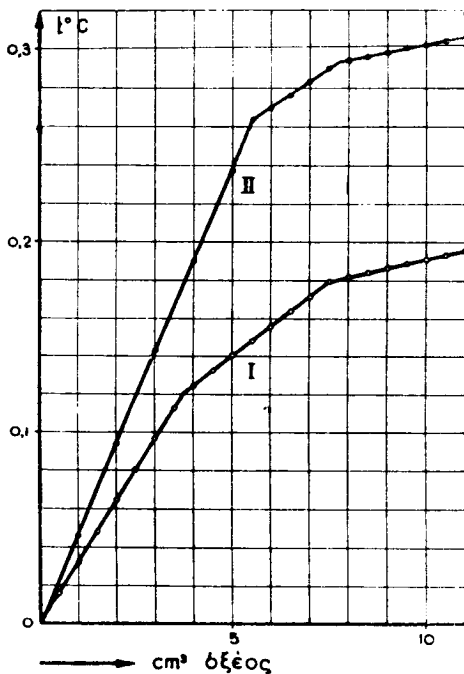


Σχ. 3.

Αἱ καμπύλαι Iα, IIα καὶ IIIα εἶναι περιπτώσεις ἐξουδετερώσεως τῶν αὐτῶν ὀξέων μὲ N/1 NH_4OH . Αἱ ληφθεῖσαι τιμαὶ διὰ τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον ἦσαν ἀναπαραγώγμοι μὲ ἀκρίβειαν 0,5%. Χαρακτηριστικὴ εἶναι ἡ δυνατότης τιτλοδοτήσεως μετρίως ἰσχυρῶν ὀξέων, ὡς τοῦ ὀξεικοῦ, διὰ μετρίως ἰσχυρᾶς βάσεως, ὡς τῆς NH_4OH (καμπύλη IIα). Τὸ διάγραμμα τιτλοδοτήσεως τοῦ ὀξαλικοῦ ὀξέος τόσο διὰ καυστικοῦ νατρίου ὅσον καὶ δι' ἀμμωνίας δίδει ἓν σημεῖον τομῆς ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ἐξουδετέρωσιν ἀμφοτέρων τῶν βαθμίδων ἐξουδετερώσεως.

Εἰς τὸ σχ. 4 I ἀναγράφονται τὰ ἀποτελέσματα τιτλοδοτήσεως Na_2CO_3 διὰ N/1 HCl. Τὸ πρῶτον σημεῖον τομῆς ἀνταποκρίνεται εἰς τὴν ἐξουδετέ-

ρωσιν τῆς βάσεως CO''_3 πρὸς HCO'_3 , τὸ δὲ δεύτερον εἰς τὴν ἐξουδετέρωσιν τῆς βάσεως HCO'_3 πρὸς H_2CO_3 . Ἡ σαφὴς ἐμφάνισις τοῦ πρώτου σημείου



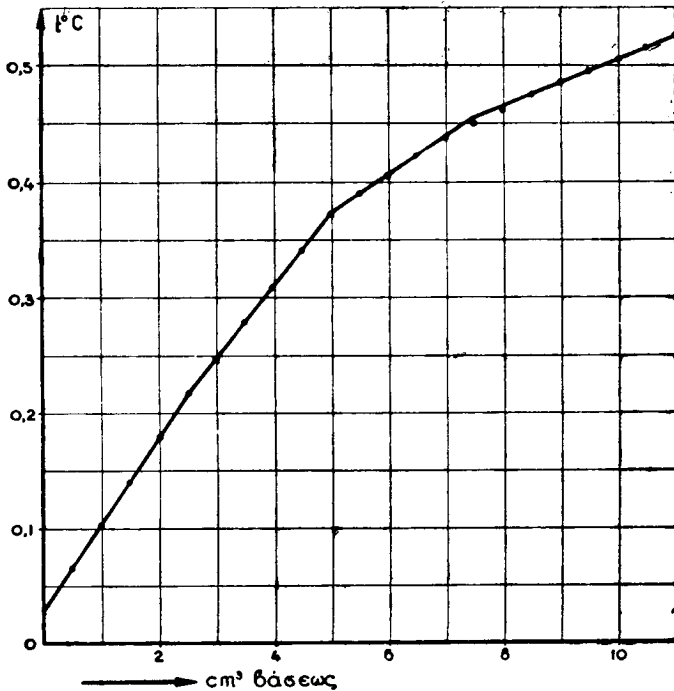
Σχ. 4.

τομῆς δικαιολογεῖται ἐκ τοῦ γεγονότος ὅτι ἡ βάση CO''_3 εἶναι χιλίας φορές περίπου ἰσχυρότερα τῆς HCO'_3 . Πρὸς τούτοις ἡ θερμότης ἐξουδετέρωσως τῆς βάσεως CO''_3 εἶναι ἀρκούντως μεγαλύτερα τῆς τῆς HCO'_3 .

Εἰς τὸ σχ. 4 II παρίσταται ἡ τιτλοδότησις μίγματος ἐξ ἴσων ποσοτήτων NaOH καὶ Na_2CO_3 διὰ $\text{N}/1$ HCl . Τὸ πρῶτον σημεῖον τομῆς ἀντιστοιχεῖ εἰς τὴν ἐξουδετέρωσιν τοῦ καυστικοῦ νατρίου καὶ τῶν CO''_3 , τὸ δὲ δεύτερον εἰς τὴν τῶν HCO'_3 . Δὲν ἐνεφανίσθη σημεῖον τομῆς ἀντιστοιχοῦν εἰς τὴν ἐξουδετέρωσιν τοῦ NaOH καθ' ὅσον ἀφ' ἑνὸς μὲν ἡ βάση CO''_3 εἶναι ἀρκούντως ἰσχυρὰ ($K=2 \cdot 10^{-4}$) ἀφ' ἑτέρου δὲ πιθανῶς ἡ θερμότης ἐξουδετέρωσως ταύτης δὲν ἀφίσταται τῆς τοῦ NaOH .

Εἰς τὸ σχ. 5 παρίσταται ἡ τιτλοδότησις $0,02$ περίπου μοριακοῦ διαλύματος ὀρθοφωσφορικοῦ ὀξέος διὰ $\text{N}/1$ NaOH . Εἰς τὸ διάγραμμα ἐμφανίζονται τρία σημεῖα τομῆς ἀντιστοιχοῦντα εἰς τὰς τρεῖς βαθμίδας ἐξουδετέρωσως τούτου. Περισσότερον ἐμφανὲς εἶναι τὸ πέρασ τῆς δευτέρας βαθμίδος ἐξουδετέρωσως καὶ ὀλιγώτερον τὸ τῆς πρώτης. Τοῦτο δικαιολογεῖται ἐκ συγκρίσεως τῶν θερμότητων ἐξουδετέρωσως τῶν τριῶν βαθμίδων. Χαρακτηριστικῆ

είναι ή ύπαρξις άρκετά σαφοϋς ένδειξεως δια τὸ πέρας τῆς πλήρους έξουδε-
τερώσεως τοϋ όρθοφωσφορικοϋ όξεόσ παρά τήν μικράν τιμήν τῆς σταθεράς
διαστάσεως τῆς τρίτης βαθμίδος τούτου ($K_3=1,7 \cdot 10^{-12}$).

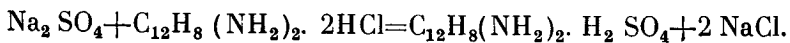


Σχ. 5.

Είς τὸ σχ. 6 I ἀναγράφονται τὰ ἀποτελέσματα τιτλοδοτήσεως άνιλίνης δι' ύδροχλωρικοϋ όξεόσ. Διελύθησαν 0,5 γραμμ. άνιλίνης είς 150 cm³ ύδατος και έτιτλοδοτήθησαν με N/1 HCl. Τά ληφθέντα ἀποτελέσματα καθιστοϋν δυνατήν τήν έφαρμογήν τῆς μεθόδου ταύτης είς τόν προσδιορισμόν τῆς άνιλίνης.

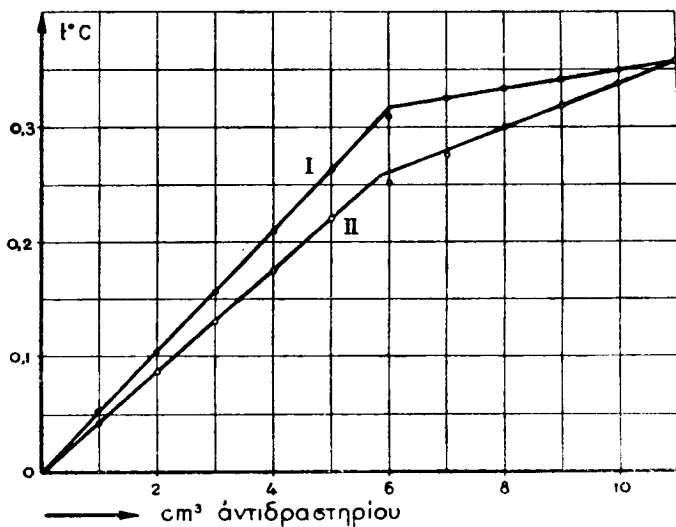
Είς τὸ σχ. 6 II παρίσταται ή τιτλοδοτήσις έλαιϊκοϋ όξεόσ είς ύδωρ δια N/1 NaOH. Η άκρίβεια τοϋ προσδιορισμοϋ άνῆλθεν είς 0,5%.

Η μέθοδος τῆς θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως έφηρμόσθη είς τήν περίπτωσιν προσδιορισμοϋ βενζιδίνης ώς και εϋδιαλύτων θειϊκῶν. Ο Rasching⁽¹¹⁾ έχρησιμοποίησε τήν μέθοδον τῆς ύδροχλωρικῆς βενζιδίνης πρὸς προσδιορισμόν τῶν θειϊκῶν. Πρὸς τοϋτο τὰ ύπό προσδιορισμόν εϋδιάλυτα θειϊκά κατακρημνίζονται ποσοτικῶς ώς θειϊκή βενζιδίνη δια ύδροχλωρικῆς βενζιδίνης κατά τήν αντίδρασιν :



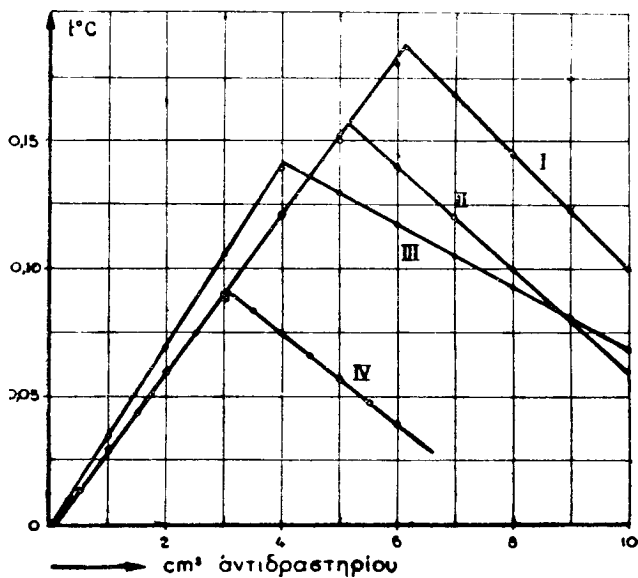
Τὸ ζῆμα παραλαμβάνεται δι' ύδατος, άναταράσσεται ίσχυρῶς πρὸς άπο-

κατάστασιν ὁμοιογενείας καὶ ὀγκομετρεῖται διὰ NaOH παρουσίᾳ φαινο-
λοφθαλεΐνης.



Σχ. 6.

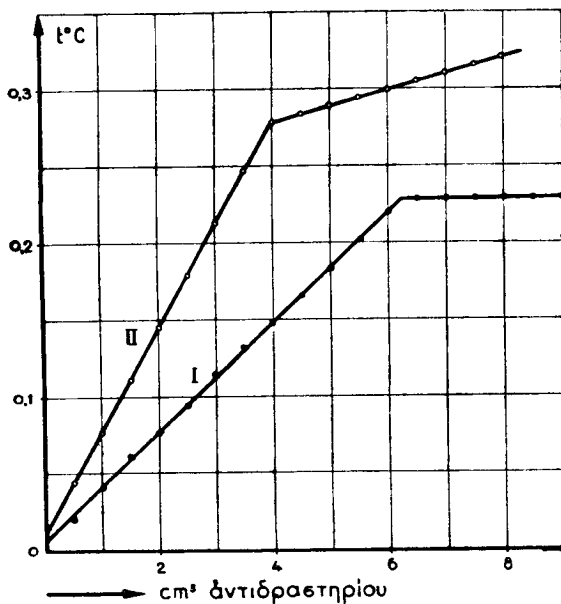
Ἡ ὡς ἄνω ἀντίδρασις κατακρημνίσεως τῆς ὕδατοδιαλυτῆς ὑδροχλωρικῆς
βενζιδίνης ὡς δυσδιαλύτου θεικῆς, δύναται νὰ ἀποτελέσῃ τὴν βᾶσιν θερμο-



Σχ. 7.

μετρικῆς τιτλοδοτήσεως τῆς βενζιδίνης ἢ ἀντιστρόφως τῶν εὐδιαλύτων θεικῶν. Πρὸς πιστοποίησιν τούτου παρεσκευάσαμεν τὴν ὑδροχλωρικὴν βενζιδίνην ὡς ἀκολούθως : 6,7 γραμ. βενζιδίνης (βάσεως) ἀνemίχθησαν εἰς ἰγδίον πρὸς πολτὸν μὲ 20 cm³ ὕδατος· ἐν συνεχείᾳ προσετέθησαν 20 cm³ ὑδροχλωρικοῦ ὀξέος πυκνότητος 1,12 καὶ τὸ μίγμα συνεπληρώθη δι' ὕδατος εἰς 1000 cm³. Ἐκ τοῦ ὡς ἄνω διαλύματος ἐλήφθησαν 150, 125, 100 καὶ 75 cm³ καὶ ἐτιτλοδοτήθησαν διὰ μοριακοῦ διαλύματος K₂SO₄. Εἰς τὰς τρεῖς τελευταίας περιπτώσεις τὸ διάλυμα τῆς ὑδροχλωρικῆς βενζιδίνης συνεπληρώθη δι' ὕδατος εἰς 150 cm³. Τὰ ἀποτελέσματα ἀναγράφονται εἰς τὰ τέσσαρα διαγράμματα τοῦ σχ.7. Τὰ ἰσοδύναμα σημεῖα ἀντιστοιχοῦν κατὰ σειρὰν εἰς 6.10, 5.12, 4.02 καὶ 3.05 cm³ ἀντιδραστηρίου. Ἐὰν ληφθῆ ὡς βάσις ἡ τιμὴ τῶν 6.10, τὸ μέσον λάθος διὰ τὰς ὑπολοίπους δὲν ὑπερβαίνει τὰ 0,7%.

Ὡς πρὸς τὴν ἐφαρμογὴν τῆς θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως εἰς μὴ ὕδατικά διαλύματα ἐξητάσαμεν τὰς περιπτώσεις π-νιτροφαινόλης καὶ ἐλαϊκοῦ ὀξέος εἰς ἀλκοολικὸν (95%) καὶ αἰθεραλκοολικὸν (1 : 1) διάλυμα. Ὡς ἀντιδραστήριον ἐχρησιμοποιήθη κανονικὸν ἀλκοολικὸν διάλυμα KOH. Ὁ τίτλος τοῦ ἀντι-

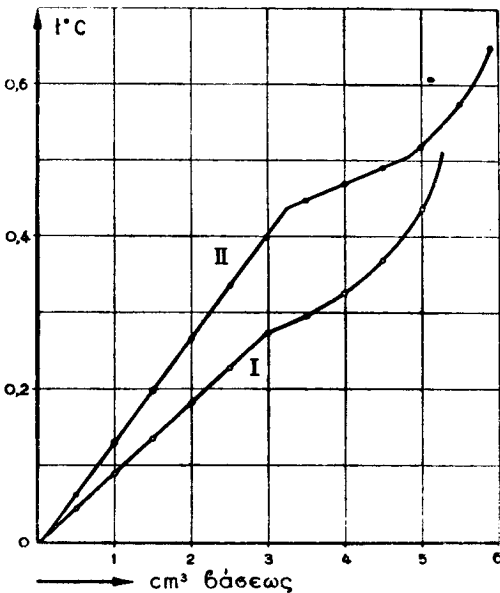


Σχ. 8.

δραστηρίου ὑπελογίζετο διὰ θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως γνωστῆς ποσότητος καθαρᾶς οὐσίας (π-νιτροφαινόλης ἢ ἐλαϊκοῦ ὀξέος). Διεπιστώσαμεν ἀκρίβειαν μεγαλυτέραν τῶν 0,5%. Διαγράμματα τιτλοδοτήσεως π-νιτροφαινόλης καὶ ἐλαϊκοῦ ὀξέος παρέχονται εἰς τὸ σχ. 8 I καὶ II.

Ἡ χρησιμοποίησις τῆς ἀλκοόλης ἢ μίγματος ἀλκοόλης καὶ αἰθέρος ὡς διαλύτου ἀπεδείχθη μᾶλλον πλεονεκτικὴ τῆς τοῦ ὕδατος λόγῳ τῆς κατὰ 40 % μικροτέρας θερμοχωρητικότητος τούτων καὶ ἐπομένως τῆς ἀυξήσεως κατὰ τὸ αὐτὸ ποσοστὸν τῶν παρατηρουμένων διαφορῶν θερμοκρασίας ὑπὸ τὰς αὐτὰς συνθήκας συγκεντρώσεως ἔναντι τοῦ ὕδατος.

Ἡ δυνατότης ἐφαρμογῆς τῆς θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως εἰς τὸν προσδιορισμὸν τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος καὶ γενικώτερον τῶν ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων, καθιστοῦν κατ' ἀρχὴν δυνατὴν τὴν ἐφαρμογὴν τῆς μεθόδου ταύτης εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὀξύτητος λιπῶν καὶ ἐλαίων. Εἰς τὴν τελευταίαν ταύτην περίπτωσιν ἐκτὸς τῶν ἐλευθέρων λιπαρῶν ὀξέων παρίσταται εἰς τὸ ὁμοιογενὲς αἰθεραλκοολικὸν διάλυμα καὶ ποσότης γλυκεριδίων. Καὶ ὡς πρὸς μὲν τὴν κατασκευὴν τοῦ ἀρχικοῦ κλάδου τοῦ διαγράμματος τῆς τιτλοδοτήσεως τοῦτο εἶναι ἄνευ ἰδιαιτέρας σημασίας, εἰς τὴν κατασκευὴν ὅμως τοῦ τελικοῦ κλάδου τοῦ διαγράμματος ἐμφανίζονται σοβαραὶ δυσχέρειαι. Ἡ παρουσία ὕδροξυλιόντων καὶ δὴ εἰς συγκέντρωσιν συνεχῶς ἀυξανομένην προκαλεῖ σαπωνοποίησιν τῶν γλυκεριδίων μὲ ταχύτητα ἀνάλογον τῆς ἐκάστοτε συγκεντρώσεως τῶν ὕδροξυλιόντων. Ὑπ' αὐτὰς τὰς συνθήκας ὁ τελικὸς κλάδος τοῦ διαγράμματος ἀφ' ἑνὸς μὲν παύει νὰ εἶναι εὐθύγραμμος, ἀφ' ἑτέρου δὲ αἱ ἐνδείξεις τοῦ θερμομέτρου κατὰ τὴν φάσιν ταύτην εἶναι ἀσαφεῖς, λόγῳ τῆς συνεχοῦς ἀνόδου τῆς θερμοκρασίας ἐκ τῆς συνεχιζομένης σαπωνοποιήσεως τῶν γλυκεριδίων.



Σχ. 9.

Τὸ πειραματικῶς ληφθὲν διάγραμμα ὑπὸ τὰς ὡς ἄνω συνθήκας ἐμφαίνεται εἰς τὸ σχ. 9 I.

Τὸ μειονέκτημα τοῦτο ὡς πρὸς τὸν τελικὸν κλάδον θὰ ἦτο δυνατόν νὰ ἀρθῇ διὰ προσθήκης εἰς τὸ ὑπὸ τιτλοδότησιν ἔλαιον ποσότητος ὀξέος, τοῦ ὁποίου ἡ ἐξουδετέρωσις πρακτικῶς θὰ ἤρχιζε μετὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν τῶν λιπαρῶν ὀξέων καὶ τὸ ὁποῖον οὕτω θὰ ἐδέσμευε τὸ ἐλεύθερον ἄλκαλι, τὸ προστιθέμενον μετὰ τὸ ἰσοδύναμον σημεῖον. Τοῦτο σημαίνει ὅτι τὸ προστεθῆσόμενον ὀξύ πρέπει ἀφ' ἑνὸς μὲν νὰ εἶναι πολὺ ἀσθενέστερον τῶν λιπαρῶν ὀξέων, ἀφ' ἑτέρου δὲ νὰ παρίσταται εἰς συγκέντρωσιν μικροτέραν τῆς τῶν τελευταίων. Πρὸς τούτοις πρέπει νὰ εἶναι διαλυτὸν εἰς τὸ διαλυτικὸν μέσον τοῦ ἐλαίου, ἢ δὲ θερμότης ἐξουδετερώσεως τούτου νὰ εἶναι ἀρκετὰ διάφορος τῆς τῶν ἀνωτέρων λιπαρῶν ὀξέων.

Π Ι Ν Α Ξ Ι (Δεῖγμα Α)

Ἐλαιον + Φαινόλη			Ἐλαιον + Ἐλαϊκὸν ὀξύ + Φαινόλη		
cm ³ ΚΟΗ	t	Δt	cm ³ ΚΟΗ	t	Δt
0.00	4.258		0.00	4.455	
		0.037			0.055
0.50	4.295		1.00	4.510	
		0.035			0.065
1.00	4.330		2.00	4.575	
		0.036			0.065
1.50	4.366		3.00	4.640	
		0.035			0.069
2.00	4.401		4.00	4.709	
		0.035			0.066
2.50	4.436		5.00	4.775	
		0.026			0.068
3.00	4.462		6.00	4.843	
		0.020			0.057
3.50	4.482		7.00	4.900	
		0.021			0.019
4.00	4.503		8.00	4.919	
		0.023			0.019
4.50	4.526		9.00	4.938	
		0.023			0.018
5.00	4.549		10.00	4.956	
		0.021			0.019
5.50	4.570		11.00	4.975	

Π Ι Ν Α Κ Η Ι Ι (Δεῦγμα Β)

"Ελαιον+Φαινόλη			"Ελαιον+'Ελαϊκόν ὀξύ+Φαινόλη		
cm ³ ΚΟΗ	t	Δt	cm ³ ΚΟΗ	t	Δt
0.00	4.447		0.00	4.300	
		0.036			0.082
0.50	4.483		1.00	4.382	
		0.043			0.083
1.00	4.526		2.00	4.465	
		0.038			0.084
1.50	4.564		3.00	4.549	
		0.041			0.078
2.00	4.605		4.00	4.627	
		0.043			0.079
2.50	4.648		5.00	4.706	
		0.022			0.079
3.00	4.670		6.00	4.785	
		0.021			0.080
3.50	4.691		7.00	4.865	
		0.021			0.035
4.00	4.712		8.00	4.900	
		0.021			0.036
4.50	4.733		9.00	4.936	
		0.022			0.034
5.00	4.755		10.00	4.970	
					0.035
			11.00	5.005	

Τὰς ὡς ἄνω συνθήκας εὐρέθῃ ἐκπληροῦσα ἱκανοποιητικῶς ἡ φαινόλη. Εἰς τὸ σχ. 9 ΙΙ παρίστανται τὰ ληφθέντα ἀποτελέσματα ἐξουδετερώσεως αἰθεραλκοολικοῦ διαλύματος ἐλαίου, παρουσίᾳ μικρᾶς ποσότητος φαινόλης, διὰ κανονικοῦ ἀλκοολικοῦ διαλύματος ΚΟΗ. Ἡ ἐπίδρασις τῆς φαινόλης ἐπὶ τοῦ δευτέρου κλάδου τοῦ διαγράμματος εἶναι αἰσθητή. Μετὰ τὴν ἐξουδετέρωσιν καὶ τῆς φαινόλης ἡ σαπωνοποίησις τοῦ ἐλαίου ἀρχίζει νὰ ἐξελισσεταὶ ὡς καὶ εἰς τὴν περίπτωσιν τοῦ διαγράμματος τοῦ σχ. 9 Ι.

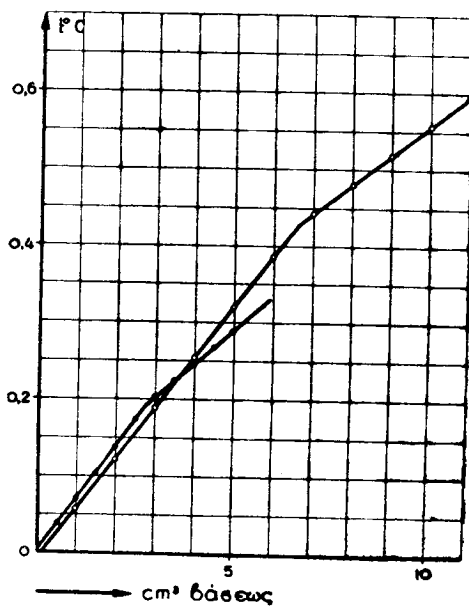
Μὲ χρησιμοποίησιν φαινόλης ἐξετελέσαμεν προσδιορισμοὺς ὀξύτητος ἐλαίου. Εἰς τοὺς πίνακας Ι, ΙΙ, ΙΙΙ ἀναγράφονται τὰ ἀποτελέσματα μετρήσεων δειγμάτων ἐλαίου Α, Β καὶ Γ ἄνευ προσθήκης καὶ μετὰ προσθήκην γνωστῆς ποσότητος καθαροῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος.

Π Ι Ν Α Κ Ε Ι Ι Ι (Δείγμα Γ)

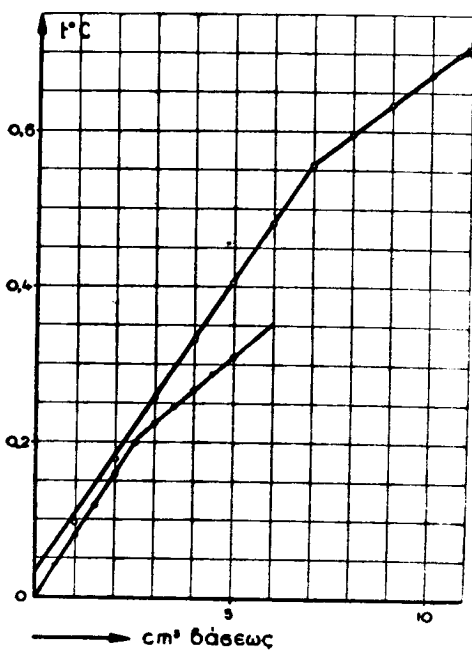
"Έλαιον + Φαινόλη			"Έλαιον + 'Ελαϊκόν ὀξύ + Φαινόλη		
cm ³ KOH	t	Δt	cm ³ KOH	t	Δt
0.00	2.580		0.00	3.728	
		0.032			0.091
0.50	2.612		1.00	3.811	
		0.034			0.088
1.00	2.646		2.00	3.907	
		0.031			0.085
1.50	2.677		3.00	3.992	
		0.032			0.086
2.00	2.709		4.00	4.078	
		0.032			0.085
2.50	2.741		5.00	4.163	
		0.029			0.085
3.00	2.770		6.00	4.248	
		0.013			0.074
3.50	2.783		7.00	4.322	
		0.015			0.040
4.00	2.798		8.00	4.362	
		0.013			0.040
4.50	2.811		9.00	4.402	
		0.015			0.041
5.00	2.826		10.00	4.443	
					0.042
			11.00	4.485	

Αἱ τιμαὶ τοῦ πίνακος I ἐλήφθησαν διὰ διαλύσεως 17,000 γρ. ἐλαίου εἰς 150 cm³ αἰθεραλκοόλης (1 : 1) καὶ τιτλοδοτήσεως παρουσίας φαινόλης (0,3 γρ.) διὰ κανονικοῦ διαλύματος KOH. Ἐν συνεχείᾳ ἐτιτλοδοτήθη ἡ αὐτὴ ὡς ἄνω ποσότης ἐλαίου μετὰ προσθήκην 0,9980 γρ. ἐλαϊκοῦ ὀξέος. Ὡς ἐμφαίνεται ἐκ τοῦ διαγράμματος τοῦ σχ.10, εἰς τὴν πρώτην τιτλοδοτήσιν καταναλώθησαν 2,70 cm³ ἀντιδραστηρίου, εἰς δὲ τὴν δευτέραν 6,65 cm³. Ἐκ τῆς διαφορᾶς τῶν καταναλωθέντων cm³ εἰς τὰς δύο τιτλοδοτήσεις καὶ τοῦ ληφθέντος ποσοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος ὑπελογίσθη ὁ ἐμπειρικός τίτλος τοῦ ἀλκάλειου, δηλ. ἡ κατὰ κυβικὸν ἑκατοστὸν ἀντιδραστηρίου κατανάλωσις ἐλαϊκοῦ ὀξέος, εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν ἴσος πρὸς 0,2526. Βάσει τοῦ τίτλου τούτου ἡ εἰς ἐλαϊκόν ὀξύ περιεκτικότης τοῦ ληφθέντος ἐλαίου ἦτο 4.01 %. Δι' ὀγκομετρῆσεως τοῦ αὐτοῦ δείγματος ἐλαίου με δεικτὴν τὴν φαινολοφθαλεΐνην ὑπελογίσθη ἡ τιμὴ 4,00%.

Κατ' ἀνάλογον τρόπον βάσει τῶν τιμῶν τῶν πινάκων II καὶ III καὶ τῶν



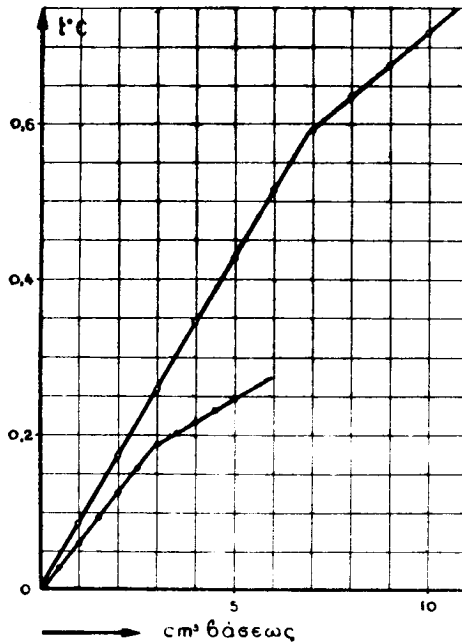
Σχ. 10.



Σχ. 11.

άντιστοιχών διαγραμμάτων τῶν σχ. 11 καὶ 12 ὑπελογίσθη ἡ ὀξύτης τῶν δειγμάτων Β καὶ Γ.

Εἰς τὸν πίνακα IV ἀναγράφονται αἱ τιμαὶ ὀξύτητος τῶν τριῶν δειγμάτων διὰ θερμομετρικῆς καὶ δι' ὀγκομετρικῆς τιτλοδοτήσεως.



Σχ. 12.

ΠΙΝΑΞ IV

Δείγμα	Συντελεστής KOH θερμομετρικῶς	Ὄξύτης εἰς ἐλαϊκὸν %	
		ὀγκομετρικῶς	θερμομετρικῶς
A	0.2526	4.00	4.01
B	0.2552	7.79	7.85
Γ	0.2669	9.69	9.70

Ἐκ τῶν τιμῶν τοῦ πίνακος IV εἶναι προφανές ὅτι ἡ θερμομετρικὴ τιτλοδοτήσις δίδει ἱκανοποιητικὰ ἀποτελέσματα καὶ δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ διὰ τὸν προσδιορισμὸν τῶν ἐλευθέρων ὀξέων τῶν ἐλαίων.

3. Διερεύνησις

Ὡς ἤδη ἐλέχθη εἰς τὴν παράγραφον 2 ἡ λήψις τοῦ ἐν σχ. 1 διαγράμματος πειραματικῶς δὲν ἐπιτυγχάνεται. Ἐκ τῶν βασικῶν λόγων τῆς ἐκ τῆς εὐθυγράμμου πορείας ἀποκλίσεως τῶν κλάδων τοῦ διαγράμματος εἶναι ἡ μεταβολὴ τῆς θερμοχωρητικότητος κατὰ τὴν τιτλοδότησιν, ἡ ὑφισταμένη διαφορὰ θερμοκρασίας μεταξὺ ἀντιδραστηρίου καὶ τιτλοδοτουμένου διαλύματος, ἡ θερμότης ἀραιώσεως καὶ τέλος αἱ θερμικαὶ διαρροαὶ τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως. Κατωτέρω διερευνῶνται αἱ ὡς ἄνω περιπτώσεις πρὸς ἐκτίμησιν τῆς συμβολῆς τούτων εἰς τὴν ἐκτροπὴν τοῦ διαγράμματος ἐκ τῆς εὐθυγράμμου πορείας του καὶ πρὸς ἀναζήτησιν τῶν καλυτέρων συνθηκῶν διεξαγωγῆς τῆς θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως.

α) Θερμοχωρητικότης. Εἰς τὴν σχέσιν (2) ὑπετέθη ὅτι ἡ θερμοχωρητικότης τῆς ὑπὸ τιτλοδότησιν οὐσίας παραμένει σταθερά. Εἰς τὴν πραγματικότητα ὅμως αὐξάνεται μεθ' ἐκάστην προσθήκην ἀντιδραστηρίου. Τοῦτο ἔχει ὡς συνέπειαν τὴν προοδευτικὴν μείωσιν τῶν διαφορῶν θερμοκρασίας μεθ' ἐκάστην προσθήκην ἀντιδραστηρίου καὶ ἐπομένως τὴν ἀπόκλισιν τοῦ πρώτου σκέλους τοῦ διαγράμματος ἐκ τῆς εὐθυγράμμου πορείας. Τὸ ἐκ μεταβολῆς τῆς θερμοχωρητικότητος σφάλμα ὑπελογίσασμεν ὡς ἀκολουθῶς : Ἐὰν c ἡ ἀρχικὴ θερμοχωρητικότης τοῦ διαλύματος, c_2 ἡ θερμοχωρητικότης τοῦ ἐκάστοτε ἐκ τῆς προχοῖδος προστιθεμένου ἀντιδραστηρίου, (c_2 θὰ εἶναι ἡ θερμοχωρητικότης 1 cm^3 τοῦ ἀντιδραστηρίου ἂν τοῦτο προστίθεται εἰς δόσεις τοῦ 1 cm^3), n ὁ ἀριθμὸς τῶν προστεθεισῶν δόσεων ἀντιδραστηρίου μέχρι τῆς θερμοκρασίας τῆς ὁποίας ἐπιχειρεῖται ἡ διόρθωσις, Δt_1 ἡ ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας, ἡ ὁποία θὰ παρατηρεῖτο μετὰ τὴν προσθήκην μιᾶς δόσεως ἀντιδραστηρίου ἐὰν δὲν ἐλάμβανεν χώραν μεταβολὴ τῆς θερμοχωρητικότητος, Δt_2 ἡ παρατηρουμένη ἀνύψωσις τῆς θερμοκρασίας μετὰ τὴν προσθήκην τοῦ αὐτοῦ ποσοῦ ἀντιδραστηρίου, δηλ. ἡ διαφορὰ $t_2 - t_1$ μεταξὺ ἐνδείξεων τοῦ θερμομέτρου t_2 μετὰ τὴν προσθήκην καὶ t_1 πρὸ τῆς προσθήκης, καὶ q τὸ ποσὸν τῆς θερμότητος τὸ ὁποῖον ἐκλύεται μεθ' ἐκάστην προσθήκην ἀντιδραστηρίου, θὰ ἰσχύη ἡ σχέσις :

$$q = K [c + (n-1)c_2] \Delta t_1 = K (c + nc_2) \Delta t_2 \quad (3)$$

Ἐκ ταύτης ἔχομεν $\Delta t_1 = \frac{\Delta t_2}{1 - \frac{c_2}{c + nc_2}}$. Δεδομένου δὲ ὅτι εἰς ἀραιὰ δια-

διαλύματα καὶ ἐν τῷ αὐτῷ διαλυτικῷ μέσῳ ἡ διαφορὰ τόσον τῆς εἰδικῆς θερμότητος ὅσον καὶ τῆς πυκνότητος μεταξὺ τιτλοδοτουμένου διαλύματος καὶ ἀντιδραστηρίου δὲν εἶναι σημαντικὴ, εἶναι δυνατὸν νὰ ἀντικατασταθοῦν αἱ θερμοχωρητικότητες c καὶ c_2 διὰ τῶν ἀντιστοίχων ὄγκων V καὶ V_2 , ὅτε

$$\text{προκύπτει } \Delta t_1 = \frac{\Delta t_2}{1 - \frac{V_2}{V + nV_2}} \text{ και αν } x = \frac{V_2}{V + nV_2} \text{ έχουμε } \Delta t_1 = \frac{\Delta t_2}{1 - x}.$$

Ἐάν δ ἡ ἐκ θερμοχωρητικότητος διόρθωσις, ἡ ὁποία πρέπει νὰ προστεθῆ εἰς τὴν σημειουμένην ἔνδειξιν τοῦ θερμομέτρου, θὰ ἔχωμεν :

$$\delta = \Delta t_1 - \Delta t_2 = \frac{x}{1 - x} \Delta t_2 = \frac{x}{1 - x} (t_2 - t_1). \quad (4)$$

Ἡ ὡς ἄνω διόρθωσις ἀπαιτεῖται διὰ τὸν ἀρχικὸν κλάδον, ὡς καὶ τοὺς τυχόν ἐνδιαμέσους, ὅχι ὅμως καὶ διὰ τὸν τελικόν, δεδομένου ὅτι κατὰ τὴν λῆψιν τούτου ἡ ἀντίδρασις καὶ ἐπομένως ἡ ἔκλυσις (ἢ ἀπορρόφησις) θερμότητος ἔχει πρακτικῶς παύσει.

Ἐκ τῆς σχέσεως (4) προκύπτει ὅτι διὰ μεταβολῆς τῆς θερμοχωρητικότητος κατὰ 1% ἡ ἐπιβαλλομένη διόρθωσις εἶναι περίπου 1% τῆς Δt_2 . Ὑπὸ τὰς προϋποθέσεις ταύτας ἡ διόρθωσις ἐκ μεταβολῆς τῆς θερμοχωρητικότητος δύναται νὰ θεωρηθῆ ὡς ἀμελητέα.

β) Διαφορὰ θερμοκρασίας. Ἡ ὑφισταμένη διαφορὰ θερμοκρασίας μεταξὺ διαλύματος καὶ ἀντιδραστηρίου ἀποτελεῖ ἐπίσης αἰτίαν ἀποκλίσεων ἐκ τῆς εὐθυγράμμου μορφῆς τοῦ διαγράμματος. Κι' ἂν ἀρχικῶς ληφθῆ ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀντιδραστηρίου ἢ αὐτὴ πρὸς τὴν τοῦ τιτλοδοτουμένου διαλύματος, προϊούσης τῆς τιτλοδοτήσεως θὰ δημιουργηθῆ μικρὰ ἔστω διαφορὰ θερμοκρασίας. Ἡ ἐπιβαλλομένη καὶ ἐδῶ διόρθωσις δύναται νὰ ὑπολογισθῆ ἐκ τῆς σχέσεως.

$$[c + (n-1)c_2] t_1 + c_2 t_s = (c + nc_2) t'. \quad (5)$$

Εἰς ταύτην t_s ἡ θερμοκρασία τοῦ ἀντιδραστηρίου εἰς τὴν προχοῖδα καὶ t' ἡ θερμοκρασία, ἡ ὁποία θὰ προέκυπτεν ἐξ ἀναμίξεως τῆς ἐκάστοτε δόσεως τοῦ ἀντιδραστηρίου μετὰ τοῦ τιτλοδοτουμένου διαλύματος, ὀφειλομένη ἀποκλειστικῶς εἰς τυχόν ὑφισταμένην διαφορὰν θερμοκρασίας. Τὰ ὑπόλοιπα σύμβολα ἔχουν τὴν αὐτὴν ἔννοιαν ὡς καὶ εἰς τὴν προηγουμένην διόρθωσιν.

$$\text{Ἐκ τῆς (5) προκύπτει: } t' = \left[1 - \frac{c_2}{c + nc_2} \right] t_1 + \frac{c_2}{c + nc_2} t_s$$

$$\text{ἢ } t' = (1-x)t_1 + xt_s$$

Ἐάν $\Delta t_m = t' - t_1$ εἶναι ἡ ἐξ ἀναμίξεως ἀπαιτούμενη διόρθωσις τῆς θερμοκρασίας, ἡ ὁποία πρέπει νὰ ἀφαιρῆται ἀπὸ τὰς ἐκάστοτε παρατηρουμένας ἐνδείξεις τοῦ θερμομέτρου, θὰ ἔχωμεν :

$$\Delta t_m = x (t_s - t_1) \quad (6)$$

Ἡ τελευταία αὕτη διόρθωσις ἐπιβάλλεται δι' ἅπαντας τοὺς κλάδους τοῦ διαγράμματος.

Ἐκ τῆς διερευνήσεως τῆς (6) προκύπτει ὅτι ἡ διόρθωσις θὰ εἶναι ἐπὶ τοσοῦτον μεγαλυτέρα, ὅσον μεγαλυτέρα ἢ διαφορὰ θερμοκρασίας μεταξὺ τιτλοδοτουμένου διαλύματος καὶ ἀντιδραστηρίου καὶ ὅσον μεγαλυτέρα ἢ σχέσις θερμοχωρητικότητος (κατὰ προσέγγισιν ἢ σχέσις ὄγκου) προστιθεμένου ἀντιδραστηρίου καὶ διαλύματος, δηλαδὴ ὅσον μεγαλυτέρα ἢ συγκέντρωσις τοῦ τελευταίου ὡς πρὸς τὴν τοῦ ἀντιδραστηρίου. Διὰ τὴν τιμὴν τοῦ παράγοντος $x=0,01$ καὶ διαφορὰν θερμοκρασίας 1^0 ἢ ὡς ἄνω διόρθωσις θὰ ἀνέλθῃ εἰς $0^0,01$.

Διὰ συνδυασμοῦ τῶν σχέσεων (4) καὶ (6) προκύπτει:

$$t = t_2 + \delta - \Delta t_m = t_2 + \frac{x}{1-x} (t_2 - t_1) - x (t_s - t_1) \quad (7)$$

Εἰς ταύτην t ἡ τελικῶς διωρθωμένη θερμοκρασία ὡς πρὸς ἀμφοτέρω τὰ σφάλματα. Ἡ (7) δύναται νὰ χρησιμοποιηθῇ δι' ἅπαντας τοὺς κλάδους πλὴν τοῦ τελικοῦ.

Διὰ τὰς ὡς ἄνω διερευνηθείσας αἰτίας κατὰ τὴν ὑφ' ἡμῶν λήψιν τῶν διαγραμμάτων τιτλοδοτήσεως ἐτηρήθησαν συνθῆκαι ἀραιώσεως μεταξὺ ἀντιδραστηρίου καὶ ὑπὸ τιτλοδότησιν διαλύματος 1 : 50. Ἐπίσης τὸ ἀντιδραστήριον ἐλαμβάνετο εἰς συγκέντρωσιν οὐχὶ μεγαλυτέραν τῆς μοριακῆς, διὰ νὰ μὴ εἶναι αἱ προκαλούμεναι διαφοραὶ θερμοκρασίας ὑψηλαί. Ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας οἱ κλάδοι τῶν ληφθέντων διαγραμμάτων ἦσαν εὐθύγραμμοι.

γ) Θερμότης ἀραιώσεως. Ὡς ἤδη ἐλέχθη τὸ ἀντιδραστήριον ἐλαμβάνετο πολὺ πυκνότερον τῆς ὑπὸ τιτλοδότησιν οὐσίας. Εἶναι φανερόν ὅτι ἡ θερμότης ἀντιδράσεως θὰ διαφέρῃ ἐκάστοτε ἀναλόγως τῆς συγκεντρώσεως τοῦ ἀντιδραστηρίου. Ἡ ὡς ἄνω διαφορὰ θὰ ἔχῃ ὡς ἀποτέλεσμα μίαν παράλληλον μετατόπισιν τοῦ διαγράμματος ἄνευ μεταβολῆς τῆς τιμῆς τοῦ ἰσοδύναμου σημείου.

Εἰς περίπτωσιν τιτλοδοτήσεως μὲ οὐσίας παρισταμένας εἰς διαφορετικὰ διαλυτικὰ μέσα, δυνατόν ἢ ἐξ ἀναμίξεως τῶν διαλυτικῶν μέσων θερμότης νὰ εἶναι σημαντικὴ καὶ ἐπομένως νὰ ὑπεισέλθουν σφάλματα οὐχὶ ἀμελητέα. Εἰς τὰς περιπτώσεις ταύτας ἐπιβάλλεται ἡ λήψις διαγράμματος μὲ μόνον τὰ διαλυτικὰ μέσα καὶ ἐξ αὐτοῦ ἐξαγωγή συμπερασμάτων.

δ) Θερμικὴ μόνωσις. Βασικὴ προϋπόθεσις τῆς θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως εἶναι βεβαίως ἡ ὅσον τὸ δυνατόν καλλιτέρα θερμικὴ μόνωσις τοῦ δοχείου ἀντιδράσεως καὶ τῆς προχοῖδος. Αἱ θερμικαὶ διαρροαὶ θὰ εἶναι ἀνάλογοι τῆς διαφορᾶς θερμοκρασίας εἰς τὸ ἐσωτερικὸν τοῦ δοχείου καὶ εἰς τὸ περιβάλλον. Σοβαραὶ θὰ εἶναι αἱ διαρροαὶ ἐκ τοῦ στομίου τοῦ δοχείου μὴ δυνάμεναι ν' ἀποφευχθοῦν τελείως. Ἐὰν ἐν τούτοις πρὸ τῆς ἐνάρξεως τῆς τιτλοδοτήσεως παραμείνῃ τὸ διάλυμα εἰς τὸ δοχεῖον ὑπὸ συνεχῆ ἀνάδευσιν, ἔως

ότου επιτευχθῆ ὀμαλὴ πτώσις ἢ ἄνοδος τῆς θερμοκρασίας σχετικῶς μικρά, ἢ ἀκριβεία τῆς μεθόδου δὲν θὰ ἐπηρεασθῆ σημαντικῶς.

4. Συμπεράσματα

Εἰς ὅλας τὰς ἐξετασθείσας ὑφ' ἡμῶν περιπτώσεις θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως τὰ ληφθέντα διαγράμματα εἶναι εὐθύγραμμα. Τοῦτο εὐρίσκεται ἐν συμφωνίᾳ πρὸς τὰ συμπεράσματα τῆς γενομένης διερευνήσεως. Οὕτω ὑπὸ τὰς συνθήκας ταύτας βελτιοῦται ἡ μέθοδος τόσον ἀπὸ ἀπόψεως ταχύτητος ὅσον καὶ ἀκριβείας, δυναμένη εἰς πλείστας περιπτώσεις νὰ προκριθῆ ἑτέρων.

Διὰ τῆς περιγραφείσης συσκευῆς καὶ τρόπου μετρήσεων ἐξητάσθησαν περιπτώσεις ἀντιδράσεων ἐξουδετερώσεως, ἀντικαταστάσεως, καὶ καθιζήσεως. Ἡ μέθοδος εἶναι ἐφαρμόσιμος ὄχι μόνον εἰς περιπτώσεις καθ' ἃς ἡ ὀγκομετρικὴ διὰ δεικτῶν ἀνάλυσις εἶναι δυνατὴ, ἀλλὰ καὶ εἰς περιπτώσεις καθ' ἃς ἡ τελευταία διὰ πολλαπλᾶς αἰτίας δὲν εἶναι ἐφικτή.

Οὕτω ἡ μέθοδος ἐφαρμόζεται εἰς περιπτώσεις ἐξουδετερώσεως ἀσθενῶν ὀξέων, ὡς ὀξείκου, δι' ἀσθενῶν βάσεων, ὡς ἄμμωνίας. Ἡ τιτλοδοτήσις ἀσθενεστάτων βάσεων, ὡς ἡ ἀνιλίνη, καθὼς καὶ ἀσθενεστάτων ὀξέων, ὡς ἡ τρίτη βαθμὶς ἐξουδετερώσεως τοῦ ὀρθοφωσφορικοῦ ὀξέος, εἶναι μετ' ἀκριβείας δυνατή.

Ὁ σύγχρονος προσδιορισμὸς ὀξίνων καὶ οὐδετέρων ἀνθρακικῶν ἀλάτων εἶναι δυνατός. Προσδιωρίσθη ἐπίσης θερμομετρικῶς μῖγμα καυστικοῦ καὶ ἀνθρακικοῦ νατρίου.

Ἐφηρμόσθη ἡ μέθοδος κατὰ τρόπον ἀπλοῦν εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς βενζιδίνης διὰ τιτλοδοτήσεως μεθ' εὐκλινὸν κάλιον.

Ὁ προσδιορισμὸς τοῦ ἐλαϊκοῦ ὀξέος καὶ τῆς π-νιτροφαινόλης εἰς ἀλκοολικὸν καὶ αἰθεραλκοολικὸν διάλυμα κατέστη δυνατός.

Ὁ θερμομετρικὸς προσδιορισμὸς τῆς ὀξύτητος ἐλαίων δὲν εἶναι ἀπ' εὐθείας δυνατός λόγῳ ὑδρολύσεως τῶν γλυκεριδίων. Ἡ προσθήκη ὅμως μικρᾶς ποσότητος φαινόλης εἰς τὸ ὑπὸ ἐξέτασιν ἔλαιον καθιστᾷ τὴν μέθοδον ταύτην μετ' ἀκριβείας ἐφαρμόσιμον καὶ εἰς τὴν τελευταίαν περίπτωσιν.

Ἀποδεικνύεται ὅτι φαινόμενα ὡς ἡ ὑδρολύσις καὶ γενικῶς ἡ μὴ αὐστηρῶς ποσοτικὴ ἐξέλιξις μιᾶς ἀντιδράσεως, τὰ ὅποια εἰς ἄλλας μεθόδους θὰ ἐδημιούργουν ἀσάφειαν εἰς τὴν ἀναζήτησιν τοῦ ἰσοδυνάμου σημείου, δὲν ἀποτελοῦν ἐμπόδια διὰ τὴν μέθοδον ταύτην.

Βεβαίως ὑπείσρχονται καὶ ἐδῶ ὀρισμένοι περιορισμοὶ εἰς τὴν ἐπίτευξιν ἀκριβοῦς ἀποτελέσματος. Ἡ θερμότης ἀντιδράσεως τῶν διαφόρων συστατικῶν, τῶν ὁποίων ἐπιχειρεῖται ὁ σύγχρονος προσδιορισμὸς πρέπει νὰ διαφέρῃ σημαντικῶς διὰ νὰ εἶναι καὶ οὐσιωδῶς διάφορος ἡ κλίσις τῶν κλάδων τοῦ διαγράμματος καὶ ἐπομένως νὰ καταστῆ δυνατός ὁ καθορισμὸς τοῦ σημείου

τομῆς αὐτῶν καὶ ἐκ τούτου τοῦ ἰσοδυνάμου σημείου μετ' ἀκριβείας. Συγχρόνως μὲ τὴν ὡς ἄνω ἀπαιτήσιν πρέπει καὶ αἱ σταθεραὶ διαστάσεις τῶν συστατικῶν τοῦ συστήματος νὰ εἶναι ἀρκετὰ διάφοροι (ἀσφαλῶς ὄχι τόσο, ὅσον ἀπαιτεῖ ἡ συνήθης διὰ δεικτῶν ὄγκομέτρησις) διὰ νὰ μὴ καταστῇ λόγῳ σημαντικῆς ἐκτροπῆς τοῦ διαγράμματος ἐκ τῆς εὐθυγράμμου πορείας τοῦ ἀσαφῆς ὁ καθορισμὸς τῶν σημείων τομῆς.

Ὁ χρωματισμὸς τοῦ διαλύματος, ὅσονδῆποτε σκοτεινὸς καὶ ἂν εἶναι, εἶναι ἀδιάφορος διὰ τὴν θερμομετρικὴν τιτλοδότησιν. Ἡ χρησιμοποίησις μὴ ὕδατικῶν διαλυμάτων, γεγονόςς τὸ ὅποῖον θὰ καθίστα ἀδύνατον ἢ ἔστω δυσχερῆ τὴν ἐφαρμογὴν ἐτέρων μεθόδων, δὲν ἀποτελεῖ ἐμπόδιον εἰς τὴν προκειμένην περίπτωσιν, πλὴν ἴσως τῆς ἀπαιτήσεως νὰ παρίσταται καὶ τὸ ἀντιδραστήριον εἰς τὸ αὐτὸ διαλυτικὸν μέσον. Πολλάκις μάλιστα ἡ χρησιμοποίησις ὀργανικῶν διαλυτικῶν μέσων, τὰ ὅποια κατὰ κανόνα ἔχουν μικροτέραν θερμοχωρητικότητα τοῦ ὕδατος, ἀποτελεῖ πλεονέκτημα διὰ τὴν μέθοδον ταύτην, δεδομένου ὅτι αἱ παρατηρηθησόμεναι διαφοραὶ θερμοκρασίας εἰς ταῦτα θὰ εἶναι μεγαλύτεραι καὶ ἐπομένως εἶναι δυνατὴ ἡ χρησιμοποίησις μεγαλυτέρων ἀραιώσεων.

Π Ε Ρ Ι Λ Η Ψ Ι Σ

Περιγράφεται συσκευή καὶ τρόπος μετρήσεων, διὰ τῶν ὁποίων ἡ ἐφαρμογὴ τῆς θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως καθίσταται εὐχερεστέρα καὶ ἀκριβεστέρα.

Ἡ μέθοδος ἐφαρμόζεται εἰς ἀντιδράσεις ἐξουδετερώσεως, ἀντικαταστάσεως καὶ καθιζήσεως ὡς καὶ εἰς ἀλκοολικὰ καὶ αἰθεραλκοολικὰ διαλύματα.

Περιγράφεται τρόπος ἐφαρμογῆς τῆς μεθόδου εἰς τὸν προσδιορισμὸν τῆς ὀξύτητος ἐλαίων.

Διερευνῶνται αἱ συνθήκαι εὐνοϊκωτέρας ἐφαρμογῆς τῆς θερμομετρικῆς τιτλοδοτήσεως.

Τὸν Καθηγητὴν κ. Α. Ζέρβαν εὐχαριστῶ θερμότατα διὰ τὸ ἐπιδειχθὲν ἐνδιαφέρον εἰς τὴν ἐκτέλεσιν τῆς παρούσης διατριβῆς.

Ἐπίσης εὐχαριστῶ θερμότατα τὴν συνάδελφον διδά Πανδώραν Νικολαίδου διὰ τὴν παρασχεθεῖσάν μοι βοήθειαν κατὰ τὴν διεξαγωγὴν τῶν μετρήσεων τῆς ἐργασίας ταύτης.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Dutoit και Grobet : J. chim. phys. 19, 324 (1922)
2. Dean και Watts : J. Am. chem. Soc. 46, 855 (1924)
3. Dean και Newcomer : J. Am. chem. Soc. 47, 64 (1925)
4. Mayr και Fisch : Z. anal. Chem. 76, 418 (1929)
5. T. Somiya : Chem. Abstrs, 21, 1425, 3030 (1927)
 όμοίως 23, 1840, 2907, 4907, 4908 (1929)
 όμοίως 24, 3389, 3915 (1930)
 όμοίως 26, 3200 (1932)
6. Mondain-Monval και Pâris : Compt. rend. 198, 1154 (1934)
7. R. Pâris : Compt. rend. 199, 863 (1934)
8. Mondain-Monval και Pâris : Bull. Soc. chim. 1642 (1938)
9. Mondain-Monval και Mazières : Bull. Soc. chim. 527 (1946)
10. Cremoux : Bull. Soc. chim. 700 (1949)
11. Rasching : Z. anal. Chem. 42, 617, 818 (1903).

