

Ι. Α. ΣΤΡΑΤΗΣ  
Καθηγητής Α.Π.Θ.

Γ. Α. ΖΑΧΑΡΙΑΔΗΣ  
Λέκτορας Α.Π.Θ.

Α. Ν. ΒΟΥΛΓΑΡΟΠΟΥΛΟΣ  
Καθηγητής Α.Π.Θ.

# ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΕΣ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΟΣΟΤΙΚΗΣ ΧΗΜΙΚΗΣ ΑΝΑΛΥΣΗΣ



*Κάθε γνήσιο αντίτυπο φέρει την υπογραφή των συγγραφέων*

ISBN 960-431-586-2

© Copyright: Α. Ν. Βουλγαρόπουλος, Γ. Α. Ζαχαριάδης, Ι. Α. Στράτης, Εκδόσεις ΖΗΤΗ  
Ιανουάριος 2000, 2η έκδοση Οκτώβριος 2001, Θεσσαλονίκη

---

*Η κατ' οποιονδήποτε τρόπο και μέσο αναπαραγωγή, δημοσίευση ή χρησιμοποίηση όλου ή μέρους  
του βιβλίου αυτού απαγορεύεται χωρίς την έγγραφη άδεια των συγγραφέων και του εκδότη*

---



*Φωτοστοιχειοθεσία  
Εκτύπωση*

**Π. ΖΗΤΗ & Σια ΟΕ**

180 χλμ Θεσ/νίκης-Περαιάς

Τ.Θ. 171 • Νέοι Επιβάτες Θεσσαλονίκης • Τ.Κ. 570 19

Τηλ.: 03920-72.222 (5 γραμμές) - Fax: 03920-72.229

*e-mail: info@ziti.gr*

*Βιβλιοπωλείο*

**ΕΚΔΟΣΕΙΣ ΖΗΤΗ**

Αρμενοπούλου 27 • 546 35 Θεσσαλονίκη

Τηλ. 0310-203.720, Fax 0310-211.305

*e-mail: sales@ziti.gr*

**www.ziti.gr**

*Αφιερώνεται στους καθηγητές του Α.Π.Θ.  
κ.κ. Βασιλικιώτη Γεώργιο και Αλεξιάδη Κωνσταντίνο  
οι οποίοι για δεκαετίες υπηρέτησαν το πεδίο  
της Χημικής Ανάλυσης*

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

Το βιβλίο “*Εργαστηριακές Μέθοδοι Ποσοτικής Χημικής Ανάλυσης*” απευθύνεται στους φοιτητές Χημείας και Φαρμακευτικής όπως επίσης και σε κάθε επιστήμονα που ασχολείται με τις εφαρμογές της Χημικής Ανάλυσης.

Το βιβλίο αυτό είναι απαραίτητο συμπλήρωμα του αντίστοιχου “*Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*” και περιέχει την ύλη που διδάσκεται και εφαρμόζεται κατά τη διάρκεια των εργαστηριακών ασκήσεων του μαθήματος της Ποσοτικής Χημικής Ανάλυσης.

Βασικός στόχος των συγγραφέων ήταν οι “*Εργαστηριακές Μέθοδοι Ποσοτικής Χημικής Ανάλυσης*” να αποτελέσουν ένα χρήσιμο βοήθημα σε όλη τη διάρκεια των σπουδών αλλά και μετά από αυτές. Για το λόγο αυτό στο βιβλίο περιλαμβάνονται και ορισμένες εφαρμογές οι οποίες δεν είναι δυνατό να γίνουν στα πλαίσια ενός εξαμηνιαίου μαθήματος, αλλά ο φοιτητής πρέπει να τις γνωρίζει έστω και θεωρητικά.

Η ύλη του βιβλίου ταξινομείται σε τρία μέρη. Αρχικά στα κεφάλαια 1, 2 και 3 αναπτύσσονται οι σταθμικές μέθοδοι ανάλυσης και ιδιαίτερα οι σταθμικές μέθοδοι καταβύθισης, όπου περιγράφονται χαρακτηριστικοί σταθμικοί προσδιορισμοί ανιόντων και κατιόντων.

Στα κεφάλαια 4, 5 και 6 περιγράφονται οι τιτλομετρικές μέθοδοι ανάλυσης και ιδιαίτερα οι τιτλομετρήσεις οξέων - βάσεων, ενώ στα κεφάλαια 7 και 8 οι τιτλομετρήσεις καταβύθισης και οι συμπλοκομετρικές τιτλομετρήσεις.

Στη συνέχεια στα κεφάλαια 9 και 10 δίνονται οι βασικές αρχές της ηλεκτροχημείας καθώς και οι τιτλομετρήσεις οξειδωσης-αναγωγής όπου περιγράφονται εφαρμογές προσδιορισμού οξειδωτικών και αναγωγικών ουσιών.

Τέλος, στα κεφάλαια 11 και 12 αναπτύσσονται οι αρχές των ποτενσιομετρικών τιτλομετρήσεων και περιγράφονται οι εφαρμογές τους στα αντίστοιχα είδη των κλασικών τιτλομετρήσεων, όπως π.χ. οξέων - βάσεων οξειδοαναγωγής και καταβύθισης.

Στα περισσότερα κεφάλαια δίνεται ένας απαραίτητος αριθμός προβλημάτων που θα βοηθήσουν τον αναγνώστη στην μεγαλύτερη εξοικείωσή του με τους αναλυτικούς υπολογισμούς.

Η παρούσα έκδοση είναι η πρώτη και είναι επόμενο ότι θα περιέχει πολλές αβλεψίες, λάθη ή παραλείψεις. Είναι όμως στην πρόθεση των συγγραφέων, με τη βοήθεια

και την καλόπιστη κριτική των αναγνωστών, να βελτιώσουν αυτές τις ατέλειες σε επόμενη έκδοση του βιβλίου.

Οι συγγραφείς θα ήθελαν να εκφράσουν τις ευχαριστίες τους στο προσωπικό του εκδοτικού οίκου “Ζήτη” της Θεσσαλονίκης, και ιδιαίτερα στους κ.κ. Νίκο Νικολαΐδη Τάσο Παπατόλη και Κώστα Μπαρμπαδήμο που φρόντισαν ιδιαίτερα ώστε η τελική μορφή του βιβλίου να είναι καλαίσθητη και επιμελημένη.

*Θεσσαλονίκη, Ιανουάριος 2000*

*Οι συγγραφείς*

## ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

### Κεφάλαιο 1

#### Αρχές της σταθμικής ανάλυσης

1.1	Ορισμοί.....	13
1.2	Μάζα και βάρος.....	14
1.3	Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα.....	14
1.4	Κατηγορίες των μεθόδων σταθμικής ανάλυσης.....	15
1.5	Σταθμικοί συντελεστές και στοιχειομετρικοί υπολογισμοί.....	16
1.6	Ευαισθησία και εκλεκτικότητα της σταθμικής ανάλυσης.....	20
	<b>Προβλήματα</b> .....	21

### Κεφάλαιο 2

#### Σταθμικές μέθοδοι καταβύθισης

2.1	Διαλυτότητα, κορεσμός και υπερκορεσμός.....	23
2.2	Μέγεθος σωματιδίων και είδη ιζημάτων.....	24
2.3	Μηχανισμοί σχηματισμού ιζημάτων.....	26
2.4	Δομή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας σωματιδίου.....	28
2.5	Μηχανισμοί μεταβολής των ιδιοτήτων ιζημάτων.....	30
2.6	Μηχανισμοί επιμόλυνσης ιζημάτων.....	32
	2.6.1 Συγκαταβύθιση.....	32
	2.6.2 Μετακαταβύθιση.....	34
2.7	Πειραματικές συνθήκες καταβύθισης ιζήματος.....	34
2.8	Ομογενής καταβύθιση.....	35
2.9	Στάδια των σταθμικών μεθόδων καταβύθισης.....	37
2.10	Καταβύθιση με ανόργανα αντιδραστήρια.....	39
	2.10.1 Καταβύθιση υδροξειδίων των μετάλλων.....	40
	2.10.2 Καταβύθιση θειούχων αλάτων των μετάλλων.....	41
2.11	Καταβύθιση με οργανικά αντιδραστήρια.....	43
2.12	Εφαρμογές της σταθμικής ανάλυσης.....	46
	2.12.1 Προσδιορισμός θειικών ιόντων.....	46
	2.12.2 Προσδιορισμός χλωριούχων ιόντων.....	49

2.12.3 Προσδιορισμός ασβεστίου .....	52
2.12.4 Προσδιορισμός σιδήρου .....	55
2.12.5 Προσδιορισμός νικελίου .....	59
<b>Προβλήματα .....</b>	<b>61</b>

### Κεφάλαιο 3

#### Άλλες μέθοδοι σταθμικής ανάλυσης

3.1 Μέθοδοι εξαέρωσης ή έκλυσης αερίων .....	67
3.1.1 Προσδιορισμός CO <sub>2</sub> σε ορυκτά και πετρώματα.....	68
3.1.2 Προσδιορισμός H <sub>2</sub> O .....	70
3.1.3 Προσδιορισμός ολικών στερεών σε φυσικά νερά .....	71
3.1.4 Προσδιορισμός C και H σε οργανικά δείγματα .....	71
3.2 Ηλεκτροσταθμική ανάλυση .....	73
3.2.1 Εισαγωγικά στοιχεία .....	73
3.2.2 Μηχανισμός της ηλεκτροαπόθεσης .....	75
3.2.3 Εφαρμογές ηλεκτροσταθμικών μεθόδων ανάλυσης.....	76
3.2.4 Ηλεκτροσταθμικός προσδιορισμός χαλκού.....	77
3.3 Θερμοσταθμικές μέθοδοι ανάλυσης.....	79
3.3.1 Εισαγωγικά στοιχεία.....	79
3.3.2 Εφαρμογές της θερμοσταθμικής ανάλυσης.....	81
<b>Προβλήματα .....</b>	<b>83</b>

### Κεφάλαιο 4

#### Αρχές της τιτλομετρικής ανάλυσης

4.1 Μέθοδοι τιτλομετρικής ανάλυσης.....	85
4.2 Χρήσιμες έννοιες και ορισμοί.....	86
4.3 Ταξινόμηση τιτλομετρικών μεθόδων .....	88
4.4 Καμπύλες τιτλομέτρησης.....	90
4.5 Πρότυπα διαλύματα.....	90
4.6 Πειραματική διαδικασία τιτλομετρικού προσδιορισμού.....	90
4.7 Υπολογισμοί.....	93

### Κεφάλαιο 5

#### Τιτλομετρήσεις Οξέων – Βάσεων

5.1 Γενικά.....	95
5.2 Πρότυπα διαλύματα οξέων - βάσεων .....	96
5.2.1 Πρότυπα διαλύματα οξέων.....	96

5.2.2	Πρότυπα διαλύματα βάσεων .....	96
5.3	Δείκτες Οξέων - βάσεων .....	97
5.3.1	Χρώμα των δεικτών .....	97
5.3.2	Κατηγορίες δεικτών .....	101
5.4	Καμπύλες τιτλομέτρησης οξέων - βάσεων .....	103
	<b>Προβλήματα</b> .....	107

## Κεφάλαιο 6

### Εφαρμογές των τιτλομετρήσεων οξέων-βάσεων

6.1	Εισαγωγή .....	109
6.2	Στοιχειακή ανάλυση .....	109
6.3	Ανάλυση άγνωστου διαλύματος $\text{Na}_2\text{CO}_3$ (οξυμετρία) .....	111
6.4	Ανάλυση άγνωστου διαλύματος οξίνου φθαλικού καλίου (KHP), $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ (αλκαλιμετρία) .....	113
6.5	Ανάλυση αντιόξινου φαρμακευτικού σκευάσματος και προσδιορισμός βασικότητας (επανατιτλομέτρηση + αλκαλιμετρία) .....	114
6.6	Ανάλυση ξιδιού ή κρασιού και προσδιορισμός ολικής οξύτητας (αλκαλιμετρία) .....	114
6.7	Αναλύσεις αλκαλικών μιγμάτων που περιέχουν ανθρακικά ιόντα (οξυμετρία) .....	115
6.7.1	Προσδιορισμός δραστικών συστατικών με δυο διαδοχικές τιτλομετρήσεις .....	117
6.7.2	Προσδιορισμός δραστικών συστατικών με δυο ξεχωριστές τιτλομετρήσεις .....	120
6.8	Ανάλυση αλκαλικών μιγμάτων που περιέχουν φωσφορικά ιόντα (οξυμετρία, αλκαλιμετρία) .....	123
6.8.1	Προσδιορισμός δραστικών συστατικών με δυο διαδοχικές τιτλομετρήσεις .....	125
6.8.2	Προσδιορισμός δραστικών συστατικών με δυο ξεχωριστές τιτλομετρήσεις .....	130
	<b>Προβλήματα</b> .....	134

## Κεφάλαιο 7

### Τιτλομετρήσεις καταβύθισης

7.1	Γενικά .....	139
7.2	Άμεσος προσδιορισμός χλωριούχων με τη μέθοδο Mohr .....	140
7.3	Έμμεσος προσδιορισμός χλωριούχων με τη μέθοδο Volhard .....	143



7.4 Καμπύλες τιτλομετρήσεων καταβύθισης.....	147
<b>Προβλήματα</b> .....	149

## **Κεφάλαιο 8**

### **Συμπλοκομετρικές τιτλομετρήσεις**

8.1 Γενικά.....	153
8.2 Προσδιορισμός του τελικού σημείου – Μεταλλοχρωμικοί δείκτες.....	154
8.3 Κατηγορίες υποκαταστάτων που χρησιμοποιούνται στις συμπλοκομετρικές τιτλομετρήσεις .....	156
8.4 Ιδιότητες του EDTA.....	157
8.5 Σύμπλοκα μετάλλων με EDTA .....	159
8.6 Προσδιορισμός ασβεστίου και μαγνησίου στο νερό (σκληρότητα νερού).....	160
8.7 Καμπύλες συμπλοκομετρικών τιτλομετρήσεων με EDTA.....	163
8.8 Συμπλοκομετρικοί προσδιορισμοί με ανόργανους υποκαταστάτες.....	165
<b>Προβλήματα</b> .....	166

## **Κεφάλαιο 9**

### **Βασικές αρχές της Ηλεκτροχημείας**

9.1 Ορισμοί.....	171
9.2 Βασικές έννοιες .....	171
9.3 Σύγκριση αντιδράσεων οξειδωσης - αναγωγής με αντιδράσεις οξέος - βάσης.....	173
9.4 Χημεία και ηλεκτρισμός.....	174
9.5 Ηλεκτρικό φορτίο .....	174
9.6 Ένταση ηλεκτρικού ρεύματος.....	175
9.7 Διαφορά δυναμικού, έργο και ελεύθερη ενέργεια.....	176
9.8 Ο νόμος του Ohm.....	177
9.9 Ισχύς.....	178
9.10 Αντιδράσεις οξειδωσης - αναγωγής σε ηλεκτροχημικά στοιχεία .....	179
9.11 Ηλεκτροχημικά στοιχεία.....	180
9.12 Κάθοδοι και άνοδοι.....	181
9.13 Τύποι ηλεκτροχημικών στοιχείων.....	181
9.14 Δυναμικά ηλεκτροδίων .....	185
9.15 Ηλεκτρόδιο αναφοράς υδρογόνου .....	187
9.16 Άλλα ηλεκτρόδια αναφοράς.....	189

9.17	Ορισμός του δυναμικού ηλεκτροδίου .....	189
9.18	Η συνθήκη προσήμου για τα δυναμικά ηλεκτροδίων.....	192
9.19	Επίδραση της συγκέντρωσης στα δυναμικά ηλεκτροδίου.....	194
9.20	Το πρότυπο δυναμικό ηλεκτροδίου, $E^\circ$ .....	197
9.21	Τυπικά δυναμικά .....	202
9.22	Σχηματική παράσταση στοιχείων.....	204
9.23	Υπολογισμοί δυναμικού στοιχείου .....	205
9.24	Πειραματικός προσδιορισμός προτύπων δυναμικών .....	212

## Κεφάλαιο 10

### Εφαρμογές των τιτλομετρήσεων οξειδωσης-αναγωγής

10.1	Βοηθητικά οξειδωτικά και αναγωγικά αντιδραστήρια .....	215
10.2	Βοηθητικά οξειδωτικά αντιδραστήρια.....	217
10.3	Εφαρμογές προτύπων διαλυμάτων αναγωγικών μέσων .....	218
10.3.1	Διαλύματα σιδήρου (II).....	218
10.3.2	Διαλύματα θειοθειικού νατρίου .....	219
10.4	Εφαρμογές προτύπων διαλυμάτων οξειδωτικών μέσων .....	223
10.4.1	Τα ισχυρά οξειδωτικά μέσα. Υπερμαγγανικό κάλιο και δημήτριο (IV) .....	223
10.4.2	Προσδιορισμός $Fe^{2+}$ (μαγγανιομετρία).....	233
10.4.3	Προσδιορισμός $H_2O_2$ (μαγγανιομετρία).....	233
10.5	Ιώδιο .....	234
10.5.1	Προσδιορισμός $OCI^-$ (ιωδιομετρία έμμεση) .....	240
10.5.2	Προσδιορισμός $Cu^{2+}$ (ιωδιομετρία έμμεση) .....	241
	Προβλήματα .....	242

## Κεφάλαιο 11

### Ποτενσιομετρικές τιτλομετρήσεις

11.1	Γενικά .....	247
11.2	Τιτλομετρήσεις οξειδοαναγωγής.....	254
11.3	Τιτλομετρήσεις καταβύθισης.....	260

## Κεφάλαιο 12

### Ποτενσιομετρικές τιτλομετρήσεις οξέων - βάσεων

12.1	Γενικά .....	271
12.2	Καμπύλες τιτλομέτρησης ισχυρών οξέων με ισχυρές βάσεις .....	272

12.3	Καμπύλες τιτλομέτρησης ασθενών μονοπρωτικών οξέων με ισχυρές βάσεις .....	275
12.4	Καμπύλες τιτλομέτρησης μονοπρωτικών βάσεων με ισχυρά οξέα .....	280
12.5	Καμπύλες τιτλομέτρησης πολυπρωτικών οξέων.....	281
12.6	Πεχαμετρικός προσδιορισμός άλατος ή μίγματος αλάτων με κατιονική ιοντοανταλλαγή.....	282
<b>Παράρτημα.....</b>		<b>285</b>
<b>Βιβλιογραφία .....</b>		<b>305</b>

## Κεφάλαιο 1

---

# Αρχές της σταθμικής ανάλυσης

### 1.1 Ορισμοί

Η **σταθμική ή βαρουμετρική ανάλυση** (*gravimetric analysis*) είναι το πρώτο από τα δύο σημαντικότερα είδη της κλασικής ανάλυσης που εφαρμόστηκε με επιτυχία στον προσδιορισμό ουσιών, και μετά εμφανίζεται η τιτλομετρική ανάλυση. Ιστορικά οι πρώτες μέθοδοι σταθμικής ανάλυσης εμφανίζονται στα τέλη του 18ου αιώνα, και για ενάμισυ περίπου αιώνα ήταν απόλυτα απαραίτητες. Σήμερα, χρησιμοποιούνται σε λίγες αλλά σημαντικές εφαρμογές, όπου απαιτείται χρήση απόλυτων αναλυτικών μεθόδων με υψηλή ακρίβεια. Για παράδειγμα χρησιμοποιείται στην ανάλυση προτύπων ουσιών, οι οποίες πρόκειται να χρησιμοποιηθούν για τον έλεγχο ή τη βαθμονόμηση άλλων μεθόδων κλασικής ή ενόργανης χημικής ανάλυσης.

Σταθμική ανάλυση είναι η διαδικασία απομόνωσης και ζύγισης ενός στοιχείου ή μίας καθορισμένης χημικής ένωσης του από ένα δείγμα. Το στοιχείο, ή η ένωσή του, διαχωρίζεται ποσοτικά από ζυγισμένη ποσότητα του δείγματος, με κατάλληλη χημική ή φυσικοχημική κατεργασία. Το προϊόν που προκύπτει έχει μορφή κατάλληλη για ζύγιση, είναι όσο το δυνατόν απαλλαγμένο από ανεπιθύμητες προσμίξεις, και έχει γνωστή και σταθερή στοιχειομετρία. Το διάγραμμα ροής μιας σταθμικής ανάλυσης δίνεται στο σχήμα 1.5.2 της “*Εισαγωγής στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση*”.

Η μάζα του προσδιοριζόμενου στοιχείου είναι δυνατό να υπολογιστεί, με βάση τον μοριακό τύπο της ένωσης που προκύπτει, και από τις σχετικές ατομικές μάζες των στοιχείων που την αποτελούν. Είναι επομένως φανερό η ιδιαίτερη χρησιμότητα του αναλυτικού ζυγού, που αποτελεί και το βασικότερο εργαλείο της σταθμικής ανάλυσης. Οι αναλυτικοί ζυγοί δίνουν, με ακρίβεια τεσσάρων δεκαδικών ψηφίων ( $\pm 0,0001$  g), τη μάζα του ζυγιζόμενου σώματος, και έχουν μέγιστο φορτίο

(σκεύος+σώμα) της τάξης των 100-200 g. Περισσότερες πληροφορίες για τα είδη και την κατασκευή των ζυγών καθώς και την σωστή χρήση τους περιγράφονται στην “Εισαγωγή στην Ποσοτική Χημική Ανάλυση”.

## 1.2 Μάζα και βάρος

Στη σταθμική ανάλυση, όπως και στην καθημερινή ζωή, συνηθίζεται αν και είναι λάθος, να χρησιμοποιείται ο όρος μάζα και βάρος αδιακρίτως, και να συγχέονται μεταξύ τους. **Μάζα** είναι το αμετάβλητο μέτρο της ποσότητας της ύλης του σώματος, συμβολίζεται με  $m$ , και έχει μονάδα στο σύστημα SI το γραμμάριο (g). **Βάρος** είναι η δύναμη της βαρυτικής έλξης της γης πάνω στο σώμα, συμβολίζεται με  $W$ , και έχει μονάδες στο σύστημα SI το Newton (N). Η σχέση που συνδέει τα δύο μεγέθη είναι

$$W = m g$$

όπου  $g$  η επιτάχυνση της βαρύτητας στο σημείο όπου γίνεται η ζύγιση.

Τα αποτελέσματα της χημικής ανάλυσης βασίζονται σε μετρήσεις μάζας και όχι βάρους. Ο αναλυτικός ζυγός χρησιμοποιείται για να συγκρίνεται το βάρος ενός σώματος με εκείνο κάποιων πρότυπων σωμάτων (σταθμών) σε συνθήκες ίδιας επιτάχυνσης βαρύτητας  $g$ , οπότε η σύγκριση βάρους ανάγεται τελικά σε σύγκριση μάζας. Επομένως θα πρέπει να χρησιμοποιούνται όροι όπως: “μάζα” αντί “βάρος”, “απώλεια μάζας” αντί “απώλεια βάρους”, “εκατοστιαία κατά μάζα σύσταση” αντί “εκατοστιαία κατά βάρος σύσταση”, πύρωση “μέχρι σταθερής μάζας” αντί “μέχρι σταθερού βάρους”, κ.λ.π.

## 1.3 Πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα

Τα **πλεονεκτήματα** της σταθμικής ανάλυσης σε σχέση με την τιτλομετρική και τις ενόργανες μεθόδους ανάλυσης είναι τα εξής:

- 1) Είναι απόλυτη μέθοδος, γιατί βασίζεται στη μέτρηση της μάζας του προϊόντος με ζύγιση, που είναι απόλυτη μέθοδος μέτρησης φυσικού μεγέθους. Δεν χρειάζεται βαθμονόμηση ή αναφορά σε πρότυπα διαλύματα ή πρότυπη μέθοδο.
- 2) Είναι ακριβής και επαναλήψιμη στην περιοχή συγκεντρώσεων όπου μπορεί να εφαρμοστεί.
- 3) Είναι εύκολος ο εντοπισμός των πιθανών σφαλμάτων. Τα σφάλματα είναι συνήθως συστηματικά και εντοπίζονται εύκολα. Είναι είτε αρνητικά, π.χ. εξαιτίας ατελούς καταβύθισης, είτε θετικά, π.χ. εξαιτίας συγκαταβύθισης άλλων ουσιών.
- 4) Απαιτεί φθηνό εργαστηριακό εξοπλισμό.

Τα σημαντικότερα **μειονεκτήματα** της σταθμικής ανάλυσης είναι τα παρακάτω:

- 1) Απαιτεί σχετικά μεγάλη ποσότητα δείγματος ( $> 0,2$  g)

- 2) Δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί στην ιχνοανάλυση.
- 3) Δεν μπορεί να αυτοματοποιηθεί.
- 4) Απαιτεί χρονοβόρες διαδικασίες, όπως είναι η καταβύθιση του ιζήματος, η πέψη, η διήθηση και η πύρωσή του, για να μετατραπεί σε ένωση καθορισμένης σύστασης, συνήθως το οξείδιο του προσδιοριζόμενου μετάλλου.

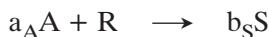
#### 1.4 Κατηγορίες των μεθόδων σταθμικής ανάλυσης

Με βάση τον τρόπο διαχωρισμού του προσδιοριζόμενου στοιχείου ή της ένωσης του από το υπόλοιπο δείγμα, οι σταθμικές μέθοδοι ανάλυσης κατατάσσονται στις παρακάτω κατηγορίες:

- 1) **Μέθοδοι καταβύθισης (*precipitation methods*):** Στις μεθόδους αυτές το προσδιοριζόμενο σώμα καταβυθίζεται σχηματίζοντας δυσδιάλυτη ένωση με κατάλληλο χημικό αντιδραστήριο. Το ίζημα πλένεται, ξηραίνεται, πυρώνεται και τέλος ζυγίζεται. Είναι η κατηγορία που βρίσκει τις περισσότερες εφαρμογές στον προσδιορισμό ανόργανων και οργανικών συστατικών, π.χ. καταβύθιση ανθρακικών, θειικών, θειούχων, χρωμικών, αλάτων, υδροξειδίων των μετάλλων, συμπλόκων, κ.ά.
- 2) **Μέθοδοι εξαέρωσης ή έκλυσης αερίων (*evolution methods*):** Στις μεθόδους αυτές το προσδιοριζόμενο σώμα ή άλλο παράγωγό του μετατρέπονται σε πτητικά προϊόντα με την επίδραση θερμότητας ή και εν ψυχρώ, με την επίδραση κατάλληλων αντιδραστηρίων. Τα πτητικά προϊόντα απορροφώνται σε προζυγισμένη ποσότητα κατάλληλου μέσου, οπότε γίνεται άμεσα προσδιορισμός της μάζας τους ή, η μάζα του προϊόντος προσδιορίζεται έμμεσα, από την απώλεια της μάζας του δείγματος. Οι πιο γνωστές εφαρμογές είναι οι προσδιορισμοί  $H_2O$ ,  $CO_2$ , C, H, κ.ά.
- 3) **Ηλεκτροσταθμικές μέθοδοι (*electrogravimetric methods*):** Στις μεθόδους αυτές το προσδιοριζόμενο σώμα αποτίθεται ηλεκτρολυτικά σε ένα ηλεκτρόδιο, κατά τη διέλευση ηλεκτρικού ρεύματος μέσα από το διάλυμα της προσδιοριζόμενης ουσίας. Οι πιο γνωστές εφαρμογές περιλαμβάνουν την ηλεκτροαπόθεση μετάλλων μετά από ηλεκτρολυτική αναγωγή των ιόντων τους.
- 4) **Θερμοσταθμικές μέθοδοι (*thermogravimetric methods*):** Στις μεθόδους αυτές το δείγμα θερμαίνεται βαθμιαία και ζυγίζεται συνεχώς σε κατάλληλο θερμοζυγό, ώστε να παρακολουθείται η απώλεια της μάζας του. Οι μέθοδοι αυτές ανήκουν στην ευρύτερη κατηγορία των μεθόδων Θερμικής ανάλυσης (*Thermal analysis*). Οι πιο γνωστές εφαρμογές τους είναι στην ταυτοποίηση ένυδρων κρυσταλλικών αλάτων, υδροξειδίων, οξειδίων των μετάλλων, κ.ά.

## 1.5 Σταθμικοί συντελεστές και στοιχειομετρικοί υπολογισμοί

Ο υπολογισμός της περιεκτικότητας κάποιου στοιχείου ή ένωσης (A) σ' ένα δείγμα με τη σταθμική ανάλυση βασίζεται στον προσδιορισμό της μάζας ενός άλλου προϊόντος, (S) ως προς το οποίο το προσδιοριζόμενο στοιχείο ή ένωση έχει χημική αντιστοιχία. Η αντιστοιχία αυτή προκύπτει από μια πραγματική ή θεωρητική αντίδραση σχηματισμού του προϊόντος S από το αρχικό σώμα A και το αντιδραστήριο R του τύπου:



Η στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ του προσδιοριζόμενου στοιχείου και του τελικού ζυγιζόμενου προϊόντος σε μια σταθμική ανάλυση, ονομάζεται **σταθμικός συντελεστής** (*gravimetric factor*), GF, ή **στοιχειομετρικός συντελεστής** (*stoichiometric factor*) δεν έχει διαστάσεις, αφού είναι λόγος μάζας προς μάζα, και δίνεται από την εξίσωση

$$GF = \frac{M(A)}{M(S)} \cdot \frac{a_A}{b_S}$$

όπου  $M(A)$ ,  $M(S)$  είναι οι μοριακές μάζες του προσδιοριζόμενου στοιχείου και του ζυγιζόμενου προϊόντος αντίστοιχα, και  $a_A/b_S$  η στοιχειομετρική αναλογία μεταξύ του προσδιοριζόμενου στοιχείου και του ζυγιζόμενου προϊόντος. Οι ακέραιοι αριθμοί  $a_A$  και  $b_S$  παίρνουν τέτοιες τιμές, ώστε για το στοιχείο ή την ομάδα που ενδιαφέρει, ο αριθμός των moles στον αριθμητή να είναι χημικά ισοδύναμος με τον αριθμό των moles στον παρονομαστή. Στον πίνακα 1.5.1 δίνονται παραδείγματα υπολογισμού ορισμένων σταθμικών συντελεστών.

Η μάζα  $m_A$  του προσδιοριζόμενου στοιχείου A σε σχέση με τη μάζα  $m_S$  του ζυγιζόμενου προϊόντος S δίνεται από τις σχέσεις:

$$m_A = GF \cdot m_S$$

$$\text{ή} \quad m_A = \frac{M(A)}{M(S)} \cdot \frac{a_A}{b_S} \cdot m_S$$

### Παράδειγμα:

Ποιά μάζα Ag σε g περιέχεται σε 10,0000 g AgCl;

### Λύση

Η μάζα του Ag σε g υπολογίζεται από τη σχέση:

$$m_{Ag} = GF \cdot m_{AgCl}$$

$$\text{όπου } GF = \frac{M(A)}{M(S)} \cdot \frac{a_A}{b_s} = \frac{M(\text{Ag})}{M(\text{AgCl})} \cdot \frac{1}{1} = \frac{107,87\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}}{143,32\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1}{1} = 0,7527$$

$$\text{Τελικά, } m_{\text{Ag}} = GF \cdot m_{\text{AgCl}} = 0,7527 \cdot 10,0000 = 7,527 \text{ g}$$

**Πίνακας 1.5.1: Παραδείγματα υπολογισμού σταθμικών συντελεστών.**

Προσδιοριζόμενο στοιχείο	Τελική μορφή της προσδιοριζόμενης ουσίας	Σταθμικός συντελεστής
Al	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{M(\text{Al})}{M(\text{Al}_2\text{O}_3)} \cdot \frac{2}{1} = 0,457$
C	CO <sub>2</sub>	$\frac{M(\text{C})}{M(\text{CO}_2)} \cdot \frac{1}{1} = 0,273$
Fe	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$\frac{M(\text{Fe})}{M(\text{Fe}_2\text{O}_3)} \cdot \frac{2}{1} = 0,699$
MgO	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$\frac{M(\text{MgO})}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} \cdot \frac{2}{1} = 0,362$
SO <sub>3</sub>	BaSO <sub>4</sub>	$\frac{M(\text{SO}_3)}{M(\text{BaSO}_4)} \cdot \frac{1}{1} = 0,343$
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Mg <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	$\frac{M(\text{P}_2\text{O}_5)}{M(\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7)} \cdot \frac{1}{1} = 0,273$
Si	SiO <sub>2</sub>	$\frac{M(\text{Si})}{M(\text{SiO}_2)} \cdot \frac{1}{1} = 0,467$
S	BaSO <sub>4</sub>	$\frac{M(\text{S})}{M(\text{BaSO}_4)} \cdot \frac{1}{1} = 0,137$



Τα αποτελέσματα της σταθμικής ανάλυσης εκφράζονται συνήθως ως εκατοστιαία κατά μάζα σύσταση (% m/m). Αυτή, για το σώμα A και μάζα αρχικού δείγματος  $m_0$ , προκύπτει από τη σχέση:

$$\%A = \frac{m_A}{m_0} \cdot 100$$

που με αντικατάσταση της  $m_A = GF \cdot m_s$  παίρνει τη μορφή

$$\%A = \frac{m_s}{m_0} \cdot GF \cdot 100$$

Οι υπολογισμοί αυτοί εφαρμόζονται σε όλες τις κατηγορίες των σταθμικών μεθόδων που προαναφέρθηκαν.

### Παραδείγματα:

- 1) Ένα δείγμα βυζαντινού γυαλιού μάζας 0,5427 g διαλυτοποιείται με σύντηξη και στη συνέχεια γίνεται σταθμικός προσδιορισμός του πυριτίου με καταβύθιση, πύρωση του ιζήματος και μετατροπή του σε  $\text{SiO}_2$ . Το προϊόν της πύρωσης έχει μάζα 0,3736 g. Να υπολογιστεί η εκατοστιαία κατά μάζα σύσταση του γυαλιού σε πυρίτιο.

#### Λύση

Η μάζα του πυριτίου σε g, υπολογίζεται από τη μάζα του προκύπτοντος  $\text{SiO}_2$  με βάση την εξίσωση:

$$m_{\text{Si}} = GF \cdot m_{\text{SiO}_2}$$

$$m_{\text{Si}} = \frac{M(\text{Si})}{M(\text{SiO}_2)} \cdot \frac{a_{\text{Si}}}{b_{\text{SiO}_2}} \cdot m_{\text{SiO}_2}$$

$$m_{\text{Si}} = \frac{28,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{60,09 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \cdot 0,3736 \text{ g} = 0,1746 \text{ g}$$

Τέλος, η εκατοστιαία κατά μάζα σύσταση του γυαλιού σε πυρίτιο δίνεται από την εξίσωση:

$$\% \text{Si} = \frac{m_{\text{Si}}}{m_{\text{γυαλιού}}} \cdot 100$$

$$\% \text{Si} = \frac{0,1746 \text{ g}}{0,5427 \text{ g}} \cdot 100 = 32,17 \% \text{ m/m.}$$

2) Μίγμα, μάζας 2,6012 g, αποτελούμενο από AgCl και AgBr ανάγεται ποσοτικά, οπότε σχηματίζεται καθαρός άργυρος μάζας 1,6821 g. Να υπολογιστεί η εκατοστιαία κατά μάζα σύσταση του μίγματος.

### Λύση

Η ολική μάζα του μίγματος δίνεται από την εξίσωση (1):

$$m_{\text{AgCl}} + m_{\text{AgBr}} = 2,6012 \text{ g} \quad (1)$$

Η μάζα του αργύρου σε g που παράγεται από την αναγωγή του AgCl, υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$m_{\text{Ag}} = \text{GF} \cdot m_{\text{AgCl}}$$

ή

$$m_{\text{Ag}} = \frac{M(\text{Ag})}{M(\text{AgCl})} \cdot \frac{a_{\text{Ag}}}{b_{\text{AgCl}}} \cdot m_{\text{AgCl}},$$

οπότε:

$$m_{\text{Ag}} = \frac{107,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{143,32 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \cdot m_{\text{AgCl}} = 0,7527 m_{\text{AgCl}}.$$

Η αντίστοιχη μάζα που παράγεται από την αναγωγή του AgBr υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$m_{\text{Ag}} = \text{GF} \cdot m_{\text{AgBr}}$$

$$m_{\text{Ag}} = \frac{M(\text{Ag})}{M(\text{AgBr})} \cdot \frac{a_{\text{Ag}}}{b_{\text{AgBr}}} \cdot m_{\text{AgBr}},$$

$$m_{\text{Ag}} = \frac{107,87 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{187,77 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \cdot \frac{1 \text{ mol}}{1 \text{ mol}} \cdot m_{\text{AgBr}} = 0,5745 m_{\text{AgBr}}.$$

Επομένως, η συνολική παραγόμενη μάζα του αργύρου υπολογίζεται από την εξίσωση (2):

$$m_{\text{Ag}} + m_{\text{Ag}} = m_{\text{Ag}}$$

$$0,7527 m_{\text{AgCl}} + 0,5745 m_{\text{AgBr}} = 1,6821 \text{ g}. \quad (2)$$

Με βάζει το σύστημα των εξισώσεων (1) και (2) προκύπτει ότι:

$$m_{\text{AgCl}} = 1,0534 \text{ g}, m_{\text{AgBr}} = 1,5478 \text{ g}.$$

Η εκατοστιαία κατά μάζα σύσταση του καθενός στο μίγμα είναι:

$$\% \text{AgCl} = \frac{1,0534 \text{ g}}{2,6012 \text{ g}} \cdot 100 = 40,50 \% \text{ m/m}$$

$$\% \text{AgBr} = \frac{1,5478 \text{ g}}{2,6012 \text{ g}} \cdot 100 = 59,50 \% \text{ m/m}$$

### 1.6 Ευαισθησία και εκλεκτικότητα της σταθμικής ανάλυσης

Η ευαισθησία και η εκλεκτικότητα είναι στενά συνδεδεμένες στη σταθμική ανάλυση. Συνήθως είναι εύκολο να βρεθεί μια μέθοδος ποσοτικής καταβύθισης ενός συστατικού, όταν αυτό είναι μόνο του σε ένα διάλυμα. Στην περίπτωση αυτή δεν υπάρχει πρόβλημα εκλεκτικότητας, και η ευαισθησία μπορεί απλώς να βελτιωθεί λαμβάνοντας μεγαλύτερη μάζα προϊόντος. Συνεπώς η ευαισθησία εξαρτάται πλέον μόνο από το είδος του προϊόντος, οπότε πρέπει να επιδιώκεται ο σχηματισμός ένωσης με μεγάλη μοριακή μάζα. Με την έννοια αυτή, είναι πιο ευαίσθητος ο προσδιορισμός του Ca όταν το τελικό προϊόν είναι το  $\text{CaCO}_3$  αντί το  $\text{CaO}$ . Γενική εφαρμογή επίσης βρίσκουν τα χημικά αντιδραστήρια που σχηματίζουν χημικές ενώσεις με μέταλλα, με μεγάλη μοριακή μάζα.

Στη γενικότερη περίπτωση όμως που συνυπάρχουν και άλλα συστατικά μέσα σε ένα διάλυμα, προκύπτει συνήθως πρόβλημα εκλεκτικότητας, γιατί είναι πιθανό είτε να καταβυθίζονται σχηματίζοντας αντίστοιχα ιζήματα, είτε να συγκαταβυθίζονται σαν εγκλεισμένα ή παγιδευμένα ιόντα μέσα στο κύριο ίζημα. Στις περιπτώσεις αυτές τα προβλήματα της ευαισθησίας ακόμη και της ακρίβειας είναι περίπλοκα. Για παράδειγμα η καταβύθιση του  $\text{Ba}^{2+}$  με  $\text{SO}_4^{2-}$  από διάλυμά τους απουσία  $\text{Ca}^{2+}$  και  $\text{Sr}^{2+}$  είναι ακριβής και αξιόπιστη. Παρουσία όμως  $\text{Ca}^{2+}$  ή  $\text{Sr}^{2+}$  που και αυτά επίσης καταβυθίζονται ως θειικά άλατα, η καταβύθιση του  $\text{Ba}^{2+}$  πρέπει να γίνει με  $\text{CrO}_4^{2-}$ . Παρόμοια είναι η περίπτωση της καταβύθισης του  $\text{Fe}^{3+}$  με περιόξεια  $\text{NH}_3$ , που παρεμποδίζεται από την παρουσία  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$  ή  $\text{Ti}^{4+}$ .

Χωρίς να είναι πάντοτε αποτελεσματική λύση, πρέπει να γίνεται λευκός προσδιορισμός. Όμως απουσία του προσδιοριζόμενου συστατικού είναι πολύ πιθανό να μην σχηματίζεται ίζημα από τα υπόλοιπα συστατικά ή να σχηματίζεται ίζημα με διαφορετικά χαρακτηριστικά και ταχύτητα. Έτσι είναι προτιμότερο να υπολογίζεται η τιμή του λευκού προσδιορισμού, (b) κάνοντας δύο προσδιορισμούς σε δύο υποδείγματα, όπου το ένα έχει διπλάσια μάζα προσδιοριζόμενης ουσίας από το άλλο (m και 2m). Αν συμβολιστούν με  $m_1$  και  $m_2$  οι μάζες των λαμβανόμενων ιζη-

μάτων τότε θα ισχύει:

$$\begin{array}{rcl} m_1 = m + b \quad (2) & \text{οπότε} & 2m_1 = 2m + 2b \\ m_2 = 2m + b \quad (-1) & \text{οπότε} & -m_2 = -2m - b \\ \hline 2m_1 - m_2 & & = b \end{array}$$

οπότε από τη διαφορά  $2m_1 - m_2$  γίνεται μια καλύτερη προσέγγιση του λευκού προσδιορισμού. Πάντως, ο προσδιορισμός του λευκού δείγματος εφαρμόζεται σε λίγες περιπτώσεις.

## Προβλήματα

- 1) Να βρεθούν οι σταθμικοί συντελεστές μετατροπής σε Ca ανάλογα αν το ζυγίζόμενο στερεό υπόλειμμα είναι CaO ή  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Να υπολογιστεί στη συνέχεια το σχετικό σφάλμα ζύγισης και στις δύο περιπτώσεις, όταν προσδιορίζεται 1 g Ca και το σφάλμα του αναλυτικού ζυγού είναι  $\pm 0,0001$  g.  
(0,0071% και 0,0027% αντίστοιχα)
- 2) Να βρεθεί ο εμπειρικός τύπος ενός οξειδίου του σιδήρου, που η ανάλυση έδειξε ότι περιέχει 69,94% m/m Fe και το υπόλοιπο οξυγόνο.  
( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).
- 3) Να βρεθούν οι απλούστεροι (εμπειρικοί) τύποι δειγμάτων οξειδίων του μαγνητίου όταν α) βρέθηκε 63,2% m/m Mn και β) βρέθηκε 72,1% m/m Mn. Και στα δύο δείγματα το υπόλοιπο ποσοστό θεωρείται ότι αντιστοιχεί στο οξυγόνο.  
(α.  $\text{MnO}_2$  και β.  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ).
- 4) Ποιος είναι ο απλούστερος μοριακός τύπος μιας ένωσης, που αποδείχτηκε ότι περιέχει μόνο μαγνήσιο, φώσφορο και οξυγόνο, και η σταθμική ανάλυσή της έδωσε 36,23% m/m MgO και 63,77% m/m  $\text{P}_2\text{O}_5$ .  
( $2\text{MgO} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$  ή  $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ ).
- 5) Να βρεθούν οι απλούστεροι τύποι που εκφράζουν τη σύσταση ενός πυριτικού ορυκτού ως προς  $\text{H}_2\text{O}$ , CaO,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  και ως προς H, Ca, Al, Si, O με βάση τα παρακάτω αποτελέσματα:  $\text{SiO}_2$ : 60,81%,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : 15,23%, CaO: 18,92%,  $\text{H}_2\text{O}$ : 3,04%.  
( $\text{H}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$  και  $\text{HCaAlSi}_3\text{O}_9$ ).

## Κεφάλαιο 2

# Σταθμικές μέθοδοι καταβύθισης

### 2.1 Διαλυτότητα, κορεσμός και υπερκορεσμός

Ως **διαλυτότητα** (*solubility*, S) μιας ουσίας σε ένα διάλυμα ορίζεται η συγκέντρωση του **κορεσμένου** διαλύματός της (*saturated solution*). Η συγκέντρωση αυτή είναι η μέγιστη θερμοδυναμικά επιτρεπόμενη σε ορισμένες συνθήκες. Διαλύματα που περιέχουν μικρότερες ποσότητες ουσίας σε διάλυση χαρακτηρίζονται **ακόρεστα** (*unsaturated solutions*) ενώ αυτά που περιέχουν μεγαλύτερες ποσότητες (Q), και επομένως είναι θερμοδυναμικά ασταθή, χαρακτηρίζονται **υπερκορεσμένα** ή **υπέρορα** (*supersaturated solutions*).

Αν το ιζήμα δεν είναι ηλεκτρολύτης τότε αναγκαία συνθήκη για την καταβύθισή του είναι να ισχύει ότι η συγκέντρωση στο υπερκορεσμένο διάλυμά του είναι μεγαλύτερη από τη διαλυτότητά του, δηλαδή  $c = Q > S$ . Αν πάλι είναι ισχυρός και δυσδιάλυτος ηλεκτρολύτης τότε θα πρέπει το γινόμενο των σε διάλυση ιόντων του να είναι μεγαλύτερο από τη σταθερά του γινομένου διαλυτότητάς του,  $IP > K_s$ .

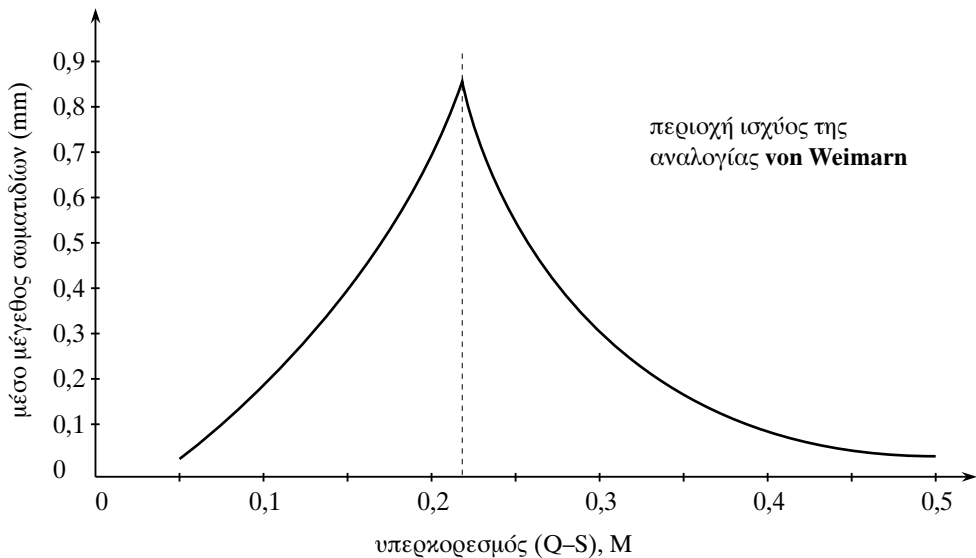
Ένα ιζήμα σχηματίζεται πάντοτε από υπερκορεσμένο διάλυμα, και ο ελάχιστος απαιτούμενος χρόνος εμφάνισής του (περίοδος επαγωγής, *induction period*) καθώς και η μορφή και το μέγεθος των σωματιδίων του, έχουν άμεση σχέση με τον υπερκορεσμό  $Q-S$  του διαλύματος, ή καλύτερα με το σχετικό υπερκορεσμό (*relative supersaturation*) του διαλύματος. Αυτός εκφράζει την αρχική ταχύτητα της καταβύθισης, και ορίζεται ως ο λόγος του υπερκορεσμού  $Q-S$ , τη χρονική στιγμή που αρχίζει η καταβύθιση, προς τη διαλυτότητα S του ιζήματος στην κατάσταση της χημικής ισορροπίας:

$$\text{Σχετικός υπερκορεσμός} = \frac{Q-S}{S}$$

όπου Q είναι η συγκέντρωση της διαλυμένης ουσίας πριν αρχίσει η καταβύθισή της.

Ο παραπάνω λόγος ονομάζεται **λόγος von Weimarn** (*von Weimarn ratio*), από τον ερευνητή που πρώτος, το 1913, ανακάλυψε ότι το μέγεθος των σωματιδίων ενός ιζήματος είναι αντιστρόφως ανάλογο με τον σχετικό υπερχορεσμό του διαλύματος.

Επομένως, από το λόγο von Weimarn προκύπτει ότι, όταν η  $Q$  ελαττώνεται και η  $S$  αυξάνει, (πάντοτε όμως  $Q >> S$ ), ο παραπάνω λόγος μειώνεται και τελικά αυξάνεται το μέγεθος των σωματιδίων. Αν και από το λόγο αυτό προβλέπεται συνεχής αύξηση του μεγέθους των σωματιδίων του ιζήματος με ελάττωση της  $Q$ , στην πράξη από μια τιμή της  $Q$  και ύστερα αρχίζει και πάλι ελάττωση του μεγέθους των σωματιδίων, οπότε ο λόγος von Weimarn αποκτά περισσότερο ποιοτική παρά ποσοτική αξία (σχήμα 2.1).



**Σχήμα 2.1:** Μεταβολή του μεγέθους των σωματιδίων ενός ιζήματος σε σχέση με τον υπερχορεσμό του διαλύματος.

## 2.2 Μέγεθος σωματιδίων και είδη ιζημάτων

Κατά την καταβύθιση ενός ιζήματος, τα σχηματιζόμενα στερεά σωματίδια έχουν μέγεθος που εξαρτάται από τη φύση της χημικής ένωσης, τον μηχανισμό σχηματισμού των πυρήνων και των κρυστάλλων (θα περιγραφεί παρακάτω) καθώς και τις πειραματικές συνθήκες που εφαρμόζονται και την ηλικία (χρόνος παραμονής) του ιζήματος. Έτσι τα ιζήματα διακρίνονται στις εξής κατηγορίες:

1) **Κρυσταλλικά (*crystalline precipitates*)** είναι τα ιζήματα που σχηματίζονται αργά και από αραιά διαλύματα, και αποτελούνται από κρυστάλλους μεγέθους  $10^{-3}$  -  $10^{-4}$  m, ευδιάκριτους με γυμνό μάτι. Χαρακτηρίζονται από την παρουσία ευδιάκριτων σωματιδίων, που έχουν σαφές σχήμα (γεωμετρικά στερεά, βελόνες, φυλλίδια κτλ.). Ένα ιζημα αποκτά μορφή κρυσταλλική όταν το υπερκορεσμένο διάλυμα έχει μικρό λόγο von Weimarn. Στη χημική ανάλυση επιδιώκεται τα ιζήματα που σχηματίζονται να είναι κρυσταλλικά γιατί καταβυθίζονται γρήγορα, διηθούνται ή φυγοκεντρώνονται εύκολα, πλένονται χωρίς απώλειες και δεν εγκλωβίζουν ιόντα ή ενώσεις. Τυπικό παράδειγμα κρυσταλλικού ιζήματος είναι το  $\text{BaCl}_2$ .

Όταν το ιζημα αποτελείται από κρυσταλλικά σωματίδια μεγέθους  $10^{-6}$ - $10^{-4}$  m, που δεν είναι ορατά, παρά μόνο με το μικροσκόπιο, τότε ονομάζεται **μικροκρυσταλλικό**. Τα ιζήματα αυτά δεν είναι επιθυμητά στην ανάλυση, γιατί καταβυθίζονται αργά, διηθούνται δύσκολα, διέρχονται από τους πόρους των ηθμών και απαιτούν για τη διήθησή τους ειδικούς ηθμούς. Τυπικό παράδειγμα μικροκρυσταλλικού ιζήματος είναι το  $\text{BaSO}_4$ .

Όταν τέλος το ιζημα αποτελείται από μικρούς ευδιάκριτους αλλά χωρίς κανονικό γεωμετρικό σχήμα κόκκους, οι οποίοι καταβυθίζονται γρήγορα, διηθούνται εύκολα και πλένονται με ευχέρεια, τότε χαρακτηρίζεται **κοκκώδες (*curdy*)**. Παράδειγμα κοκκώδους ιζήματος είναι ο  $\text{AgCl}$ .

2) **Κολλοειδές αιώρημα και κολλοειδή ιζήματα (*colloidal suspension*)** είναι αυτά που αποτελούνται από μεγάλο αριθμό πολύ μικρών σωματιδίων, μεγέθους  $10^{-9}$  -  $10^{-6}$  m, που δεν καταβυθίζονται, αλλά αιωρούνται λόγω της συνεχούς κίνησης Brown, των μορίων του διαλύτη. Τα κολλοειδή σωματίδια είναι αόρατα με γυμνό μάτι και έχουν μεγάλο λόγο επιφάνειας - μάζας.

Ένα ιζημα αποκτά κολλοειδή μορφή, όταν έχει μεγάλο λόγο von Weimarn, και ιδιαίτερος όταν είναι πολύ δυσδιάλυτο (μικρό S), όπως π.χ. τα θειούχα άλατα και τα υδροξείδια των μετάλλων. Επιπλέον, τα σωματίδια αυτά κατά το σχηματισμό τους αποκτούν κάποιο πλεόνασμα ηλεκτρικού φορτίου, λόγω της τάσης τους να προσροφούν στην επιφάνειά τους το είδος των ιόντων που βρίσκονται σε περίσσεια (όπως περιγράφεται παρακάτω). Έτσι λόγω της άπωσης των ομώνυμων φορτίων τους δεν συσσωματώνονται και δεν καταβυθίζονται. Στην περίπτωση των κρυσταλλικών ιζημάτων δεν συμβαίνει το ίδιο φαινόμενο, επειδή ο βαθμός προσρόφησης είναι πολύ μικρότερος, αφού και ο αριθμός των κρυστάλλων είναι σημαντικά μικρότερος από τον αριθμό των κολλοειδών σωματιδίων.

Τα κολλοειδή ιζήματα είναι ανεπιθύμητα στην ποσοτική ανάλυση γιατί διέρχονται από το συνηθισμένο διηθητικό χαρτί. Η κατακράτησή τους είναι δυνατή

μόνο μέσα από ειδικά φίλτρα μεμβρανών (**υπερηθμοί**, *ultrafilters*), τα οποία επιτρέπουν τη διέλευση μόνο μοριακών διαλυμάτων. Τα κολλοειδή σωματίδια δεν διέρχονται και η όλη διαδικασία χαρακτηρίζεται **διύλιση** (*dialysis*).

Τα κολλοειδή διακρίνονται σε δύο τύπους:

- α) Τα **λυόφοβα** (π.χ. υδροφοβα), που τα σωματίδιά τους δεν έχουν την τάση να έλκουν μόρια του διαλύτη (π.χ. νερού), δεν έχουν ιδιαίτερα αυξημένο ιξώδες σε σχέση με το διαλύτη, και όταν κροκιδωθούν παρέχουν ιζημα σχετικά καλά διηθητό. Τα λυόφοβα κολλοειδή αιωρήματα συχνά ονομάζονται **sols**.
- β) Τα **λυόφιλα** (π.χ. υδροφιλα), που τα σωματίδιά τους έχουν ισχυρή τάση να έλκουν μόρια του διαλύτη, έχουν αυξημένο ιξώδες σε σχέση με το διαλύτη, και κροκιδώνονται δύσκολα, απαιτώντας μεγάλες ποσότητες ηλεκτρολύτη. Επειδή όταν κροκιδώνονται εξακολουθούν να συγκρατούν μεγάλη ποσότητα νερού, σχηματίζουν ζελατινώδη ιζήματα και συχνά ονομάζονται **gels** (πηκτές).

Για να αποφευχθεί ή να περιοριστεί ο σχηματισμός κολλοειδών, τα αντιδραστήρια προσθέτονται συνήθως θερμά. Για την καταβύθιση ενός κολλοειδούς ιζήματος, εφόσον σχηματιστεί, το διάλυμα θερμαίνεται και προσθέτεται ένας ηλεκτρολύτης (συνήθως  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ή  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ). Παραδείγματα κολλοειδών είναι το στοιχειακό S, το  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , το  $\text{Sn}(\text{OH})_2$ , οι πρωτεΐνες, οι υδατάνθρακες, κ.ά.

- 3) **Άμορφα ή ζελατινώδη ιζήματα και κολλοειδή** (*amorphous, or gelatinous precipitates*) είναι αυτά που λαμβάνονται, όταν αντιδρούν πυκνά διαλύματα αντιδραστηρίων ή όταν η σχηματιζόμενη ένωση είναι πολύ δυσδιάλυτη. Δεν είναι επιθυμητά στην ανάλυση, γιατί, παρόλο που καταβυθίζονται εύκολα, διηθούνται δύσκολα επειδή φράζουν τους πόρους των ηθμών, και εγκλωβίζουν πολλά ξένα ιόντα, όταν συνυπάρχουν στο προς ανάλυση δείγμα.

Κολλοειδή ζελατινώδη ιζήματα, όπως προαναφέρθηκε, είναι οι πηκτές, που λόγω της έντονης υγροσκοπικότητάς τους δύσκολα αφυδατώνονται, ακόμη και κατά την πύρωσή τους (όπως π.χ. το  $\text{Al}(\text{OH})_3$ , το  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , κ.ά.). Υπάρχουν όμως και μη κολλοειδή ζελατινώδη ιζήματα, συνήθως υδροξείδια των μετάλλων, που καθιζάνουν αργά αλλά σταθερά και αυθόρμητα, και τα οποία μετά από μακροχρόνια παραμονή αποκτούν τελικά κρυσταλλική δομή. Παράδειγμα τέτοιου ζελατινώδους ιζήματος είναι το  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ .

### 2.3 Μηχανισμοί σχηματισμού ιζημάτων

Για το σχηματισμό ενός ιζήματος διακρίνονται δύο διαφορετικοί διαδοχικοί μηχανισμοί.

Αρχικά το διάλυμα θεωρείται ότι είναι μοριακό διάλυμα της ουσίας, όπου δεν



διακρίνεται καμιά στερεή φάση, και έχει αποκτήσει υπερχορεσμό ως προς την ουσία αυτή. Στη συνέχεια ορισμένα μόρια συνενώνονται για να σχηματίσουν το πρώτο στερεό σωματίδιο, που φυσικά δεν είναι ορατό, και χαρακτηρίζεται ως **πυρήνας (nucleus)**. Αυτός είναι η μικρότερη στερεή σταθερή φάση συσσώρευσης ενός ελάχιστου αριθμού ατόμων, μορίων ή ιόντων (συνήθως 4 ή 5). Το μέγεθος του πυρήνα είναι κρίσιμο, γιατί αποτελεί το σημείο της αυθόρμητης έναρξης του επόμενου μηχανισμού, δηλαδή της σωματιδιακής ανάπτυξης.

Η διεργασία του σχηματισμού πυρήνων σ' ένα διάλυμα αποτελεί την πρώτη φάση της κρυστάλλωσης και ονομάζεται **πυρήνωση (nucleation)**. Όσο μεγαλύτερος είναι ο σχετικός υπερχορεσμός, τόσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα της πυρήνωσης. Η πυρήνωση δεν είναι χημική αντίδραση συγκεκριμένης τάξης με την τυπική έννοια, ώστε να έχει κινητική και να μπορεί η ταχύτητά της να υπολογιστεί με βάση κάποια δύναμη της συγκέντρωσης. Όμως, πρακτικά, και για συγκεκριμένη περιοχή συγκεντρώσεων, είναι δυνατός ο προσεγγιστικός υπολογισμός της ταχύτητας πυρήνωσης, λαμβάνοντας υπ' όψη και το είδος του σχηματιζόμενου κρυστάλλου και τον υπερχορεσμό του διαλύματος, με βάση κάποιες προσεγγιστικές σχέσεις, όπως η εξής:

$$\ln N = \log K_N - B \left[ \frac{\sigma_{CL}^3 \cdot V^2}{K^3 T^3 \cdot \ln^2(Q-S)} \right]$$

όπου  $N$  ο αριθμός των σχηματιζόμενων πυρήνων ανά δευτερόλεπτο,  $K_N$  μια κινητική σταθερά,  $B$  ένας συντελεστής που αντιστοιχεί στο σχήμα και στον τύπο του κρυστάλλου,  $\sigma_{CL}$  η διαφανική ενέργεια ανά μονάδα επιφάνειας,  $V$  ο όγκος του μορίου,  $K$  η σταθερά Boltzmann,  $T$  η απόλυτη θερμοκρασία και  $Q-S$  ο υπερχορεσμός του διαλύματος.

Όταν ο υπερχορεσμός είναι μικρός (συγκέντρωση 10-100 φορές μεγαλύτερη της διαλυτότητας), ο σχηματισμός των κρυστάλλων είναι μια διαδικασία χαμηλής ενεργειακής μεταφοράς και χαρακτηρίζεται ως **ετερογενής πυρήνωση**. Με τη διαδικασία αυτή σχηματίζονται ετερογενείς πυρήνες ξεκινώντας από τυχαίες προσμίξεις άλλων σωμάτων του διαλύματος, (π.χ. σκόνη), και το μέγεθος των κρυστάλλων δεν μεγαλώνει σημαντικά με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων που καταβυθίζονται, η πλειοψηφία όμως των κρυστάλλων είναι μεγάλου μεγέθους.

Όταν αντίθετα ο υπερχορεσμός είναι μεγάλος (συγκέντρωση 500 - 1000 φορές μεγαλύτερη από τη διαλυτότητα), ο σχηματισμός των κρυστάλλων είναι διαδικασία υψηλής ενεργειακής μεταφοράς και χαρακτηρίζεται ως **ομογενής πυρήνωση**. Με τη διαδικασία αυτή σχηματίζονται ομογενείς πυρήνες, που ο αριθμός τους αυξάνεται πολύ με την αύξηση της συγκέντρωσης των ιόντων που καταβυθίζεται, και συ-

νεπώς δεν προλαβαίνουν να αποκτήσουν μεγάλο μέγεθος.

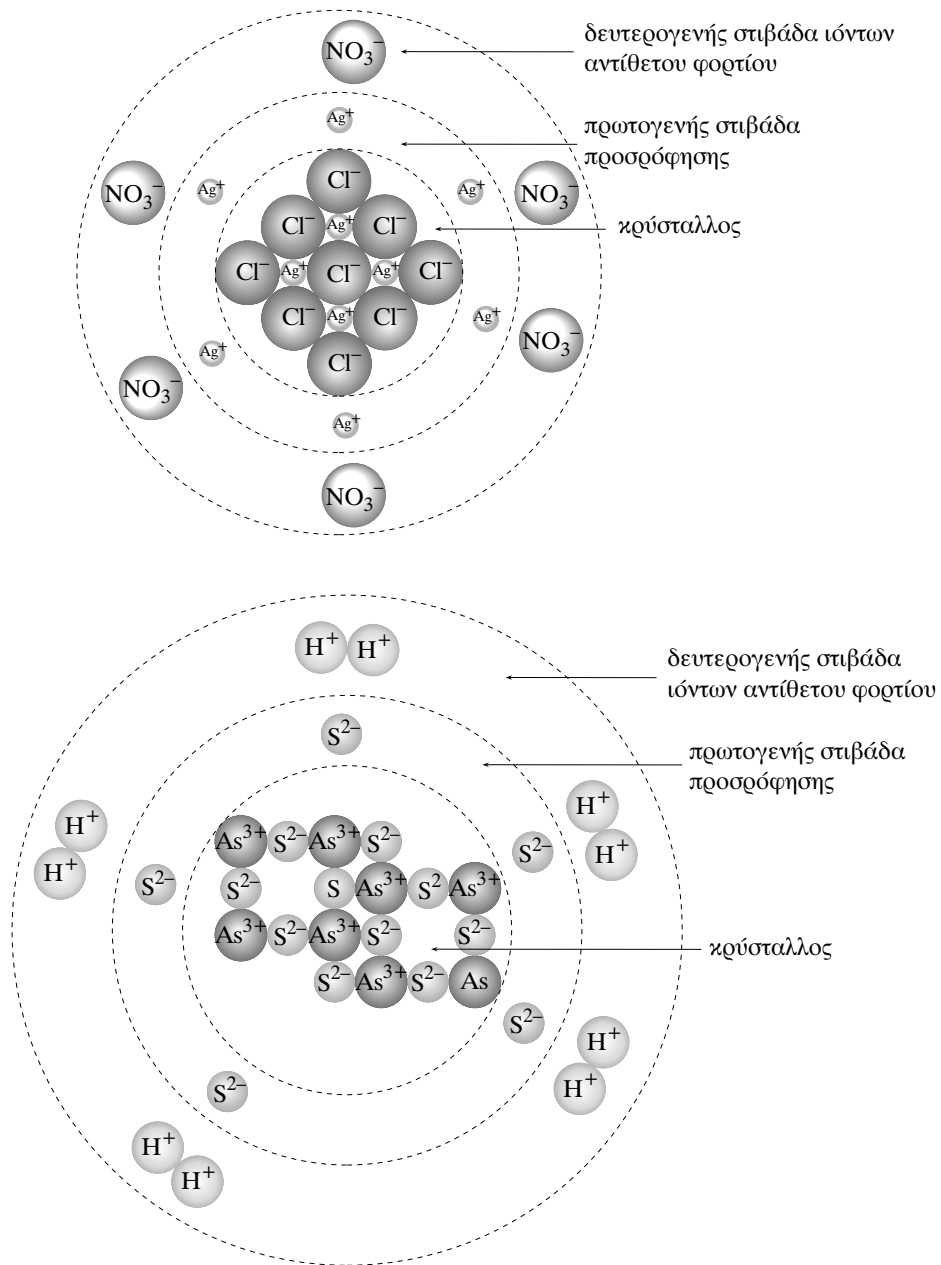
Στη σταθμική ανάλυση είναι επιθυμητά τα κρυσταλλικά ιζήματα με μεγάλου μεγέθους κόκκους, ώστε να διηθούνται εύκολα χωρίς να φράζουν τους πόρους των ηθμών, γι' αυτό προτιμάται η τεχνική της ετερογενούς πυρήνωσης, όπου χρησιμοποιούνται αραιά διαλύματα που προστίθενται κατά σταγόνες και με συνεχή ανάδευση, ώστε ο υπερκορεσμός να διατηρείται σε χαμηλές τιμές. Όμως σε περιπτώσεις ιζημάτων, όπως το  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  ( $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ), όπου η ομογενής πυρήνωση αρχίζει από πολύ μικρές τιμές υπερκορεσμού, η ετερογενής πυρήνωση μπορεί να επιτευχθεί μόνο με κινητικά ελεγχόμενη καταβύθιση, δηλαδή καταβύθιση από ομογενή διαλύματα όπου το αντιδραστήριο καταβύθισης σχηματίζεται με βραδύ ρυθμό μέσα στο διάλυμα.

Η δεύτερη φάση του σχηματισμού του κρυστάλλου είναι η **σωματιδιακή ανάπτυξη** (*particle growth*). Στον αρχικό σταθερό στερεό πυρήνα αποθέτονται περισσότερα μόρια, οπότε σχηματίζεται ένας κρύσταλλος ορισμένου γεωμετρικού σχήματος. Σε αντίθεση με την πυρήνωση, η σωματιδιακή ανάπτυξη αυξάνεται μέτρια με την αύξηση του σχετικού υπερκορεσμού. Έτσι, κατά το σχηματισμό ενός ιζήματος σε διάλυμα υψηλού σχετικού υπερκορεσμού επικρατεί ο μηχανισμός της πυρήνωσης και το σχηματιζόμενο ίζημα αποτελείται από μεγάλο αριθμό μικρών σωματιδίων, ενώ, αντίθετα, όταν ο σχετικός υπερκορεσμός είναι μικρός, τότε επικρατεί η σωματιδιακή ανάπτυξη και το λαμβανόμενο ίζημα αποτελείται από μικρό αριθμό μεγάλων σωματιδίων.

## 2.4 Δομή της ηλεκτρικής διπλοστιβάδας σωματιδίου

Κατά το σχηματισμό ενός στερεού σωματιδίου, μέσα από ένα διάλυμα όπου συνυπάρχουν και άλλα ιόντα σε περίσσεια, σχηματίζονται γύρω του στιβάδες από τα ιόντα αυτά, που συγκρατούνται λόγω ηλεκτροστατικών έλξεων, και δημιουργούν μια **ιονική ατμόσφαιρα**. Ειδικότερα διακρίνονται οι εξής στιβάδες:

- α) Πρωτογενής στιβάδα προσρόφησης** (*primary absorption layer*). Είναι η στιβάδα που σχηματίζεται, όταν κοινά ιόντα με το καταβυθιζόμενο ίζημα, που βρίσκονται σε περίσσεια στο διάλυμα, προσροφώνται στην επιφάνεια του ιζήματος και αποτελούν αναπόσπαστο τμήμα του, οπότε ο κρύσταλλος αποκτά φαινόμενο φορτίο.
- β) Δευτερογενής στιβάδα ιόντων αντίθετου φορτίου** (*secondary counter-ion layer*). Είναι η στιβάδα η οποία περιβάλλει την πρωτογενή στιβάδα προσρόφησης και αποτελείται από περίσσεια ιόντων αντίθετου φορτίου προς αυτήν. Με τον τρόπο αυτό εξουδετερώνεται το φαινόμενο φορτίο του κρυστάλλου.



Σχήμα 2.4: Απεικονίσεις κρυστάλλων  $AgCl$  και  $As_2S_3$  με τις πρωτογενείς και δευτερογενείς στιβάδες.

Τέλος, το σύστημα της πρωτογενούς στιβάδας προσρόφησης και της δευτερογενούς στιβάδας των ιόντων αντίθετου φορτίου αποτελούν την **ηλεκτρική διπλοστιβάδα** (*electric double layer*). Το σχήμα 2.4 απεικονίζει ένα κρύσταλλο AgCl με τις προσροφητικές στιβάδες, όταν υπάρχει περίσσεια ιόντων  $\text{Ag}^+$  και  $\text{NO}_3^-$ , ως ιόντα αντίθετου φορτίου. Επίσης απεικονίζεται κρύσταλλος  $\text{As}_2\text{S}_3$  όταν υπάρχει περίσσεια ιόντων  $\text{S}^{2-}$  και  $\text{H}^+$  ως ιόντα αντίθετου φορτίου.

## 2.5 Μηχανισμοί μεταβολής των ιδιοτήτων ιζημάτων

Οι μηχανισμοί μεταβολής των ιδιοτήτων των κρυσταλλικών ιζημάτων που αναπτύσσονται εδώ, όπως η πέψη, η ωρίμανση, η στερέωση, κλπ., ισχύουν πλήρως για τα κρυσταλλικά ιζήματα αλλά και μερικώς για τα κολλοειδή ιζήματα, όταν αυτά συσσωματωθούν. Επιπλέον περιγράφονται και σημαντικότεροι μηχανισμοί που ισχύουν μόνο στα κολλοειδή, δηλαδή η συσσωμάτωση και η αποσυσσωμάτωση.

Γενικά η χρονική μεταβολή των ιδιοτήτων ενός κρυσταλλικού ιζήματος κατά την παραμονή του, όπως η απώλεια νερού, η ανάπτυξη μεγαλύτερων κρυστάλλων με ανακρυστάλλωση μικροτέρων, η ελάττωση της ειδικής επιφάνειας, η απώλεια των συγκαταβυθιζομένων ουσιών και η βελτίωση των ιδιοτήτων διήθησης, χαρακτηρίζεται ως **γήρανση** (*ageing*).

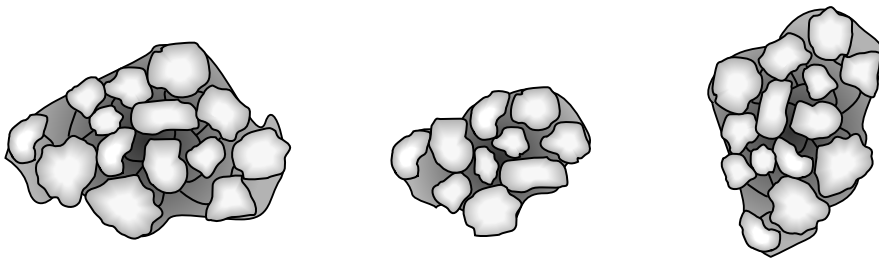
Όταν ένα ίζημα αφήνεται σε ηρεμία για 1 ώρα ή και περισσότερο, μετά την καταβύθισή του, στο θερμό μητρικό διάλυμα (*mother liquor*) από το οποίο σχηματίστηκε, γίνεται **πέψη** ή **χώνευση** (*digestion*). Αυτό συμβαίνει είτε στα κρυσταλλικά ιζήματα είτε στα καταβυθισμένα κολλοειδή συσσωματώματα.

Με τον όρο **ωρίμανση κατά Ostwald** (*Ostwald ripening*) περιγράφεται η διεργασία ανάπτυξης μεγαλύτερων κρυστάλλων από εκείνους με μικρό μέγεθος. Οι μικρού μεγέθους κρύσταλλοι διαλύονται επειδή έχουν μεγαλύτερη διαλυτότητα από τους αντίστοιχους μεγάλου μεγέθους, εξαιτίας της μεγάλης ειδικής επιφάνειας τους και επομένως της μεγαλύτερης επιφανειακής τους ενέργειας. Στη συνέχεια οι ποσότητες που διαλύθηκαν καταβυθίζονται πάνω στους μεγάλους κρυστάλλους αυξάνοντας το μέγεθός τους. Με την ωρίμανση κατά Ostwald βελτιώνεται η καθαρότητα και η κρυσταλλικότητα των ιζημάτων.

Το φαινόμενο κατά το οποίο τα σχηματισμένα μεγάλα σωματίδια συμπαγοποιούνται με σχηματισμό γεφυρών ή άλλου τύπου μοριακών δεσμών, χαρακτηρίζεται ως **στερέωση** (*cementation*). Το αποτέλεσμα της στερέωσης είναι η σημαντική μείωση του εμβαδού της επιφάνειας του ιζήματος και η ανεπιθύμητη αλλαγή των χαρακτηριστικών του.

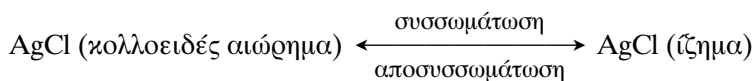
Η διεργασία κατά την οποία τα επιμέρους σωματίδια ενός κολλοειδούς αιωρήματος έλκονται, ανά δύο ή περισσότερα, από τα αντίθετου φορτίου ιόντα της δευ-

τερογενούς στιβάδας σχηματίζοντας ουδέτερα σωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους, ονομάζεται **κροκίδωση** ή **συσσωμάτωση** (*coagulation or agglomeration*). Το φαινόμενο είναι πιο αποτελεσματικό, όταν η δευτερογενής στιβάδα των ιόντων αντίθετου φορτίου βρίσκεται κοντά στην πρωτογενή στιβάδα προσρόφησης, οπότε, την εξουδετερώνει πλήρως. Όταν όμως η δευτερογενής στιβάδα είναι χαλαρά συνδεδεμένη με την πρωτογενή στιβάδα, τότε η φορτισμένη πρωτογενής στιβάδα έχει την τάση να απωθεί τα σωματίδια όμοιου φορτίου, διατηρώντας έτσι τα κolloειδή σε αιώρηση. Γενικά η συσσωμάτωση των κolloειδών είναι επιθυμητή γιατί τα συσσωμάτωματά αυτά διηθούνται πιο εύκολα με απλούς ηθμούς. Στο σχήμα 2.5 δίνεται η μορφή που παίρνει ένα συσσωμάτωμα κolloειδούς. Η συσσωμάτωση είτε γίνεται αυθόρμητα, αλλά με βραδύ ρυθμό, είτε μπορεί να προκληθεί τεχνητά με διάφορες τεχνικές όπως προσθήκη ηλεκτρολύτη, διοχέτευση ηλεκτρικού ρεύματος, οπότε χαρακτηρίζεται ως **θρόμβωση**.



Σχήμα 2.5: Συσσωματωμένα κolloειδή σωματίδια.

Η αντίστροφη διεργασία κατά την οποία ένα συσσωματωμένο κolloειδές ίζημα μετατρέπεται και πάλι σε κolloειδή διασπορά ονομάζεται **αποσυσσωμάτωση** (*peptization*) και δεν είναι επιθυμητή. Για παράδειγμα στην περίπτωση του AgCl οι δύο διεργασίες περιγράφονται ως εξής:



Το φαινόμενο αυτό συμβαίνει όταν το ίζημα πλένεται με αποσταγμένο ή απιονισμένο νερό, οπότε μέρος της περίσσειας του ηλεκτρολύτη, που αποτελεί το αντιδραστήριο καταβύθισης και βρίσκεται στην πρωτογενή στιβάδα, απομακρύνεται, με αποτέλεσμα την αύξηση του όγκου της δευτερογενούς στιβάδας. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα την επανεμφάνιση ισχυρών απωστικών δυνάμεων μεταξύ των σωματιδίων όμοιου φορτίου, οπότε μια κolloειδής συσσωμάτωση καταλύγει και πάλι σε κolloειδές αιώρημα. Για το λόγο αυτό, η πλύση των ιζημάτων γί-

νεται με διάλυμα ενός πτητικού ισχυρού ηλεκτρολύτη (όπως π.χ.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ,  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), ο οποίος απομακρύνεται εύκολα στα επόμενα στάδια της ανάλυσης που είναι η ξήρανση ή η πύρωση του ιζήματος.

## 2.6 Μηχανισμοί επιμόλυνσης ιζημάτων

Κατά το σχηματισμό, την καταβύθιση και την παραμονή ενός ιζήματος σε ένα διάλυμα που αναπόφευκτα περιέχει και άλλα ιόντα, γίνονται ορισμένες διεργασίες που προκαλούν επιμόλυνση του ιζήματος από τα ιόντα αυτά. Αυτές οι διεργασίες κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες:

- αυτές που εξελίσσονται κατά τη διάρκεια του σχηματισμού του ιζήματος και χαρακτηρίζονται **συγκαταβύθιση** και
- αυτές που εξελίσσονται μετά το σχηματισμό του ιζήματος και χαρακτηρίζονται **μετακαταβύθιση**.

### 2.6.1 Συγκαταβύθιση (*coprecipitation*)

Είναι ο μηχανισμός κατά τον οποίο προσμίξεις, που κανονικά είναι διαλυτές στο αρχικό διάλυμα, προσροφώνται ή εγκλωβίζονται στη μάζα του ιζήματος και συγκαταβυθίζονται, προκαλώντας σφάλματα στον προσδιορισμό. Π.χ. στον προσδιορισμό των  $\text{SO}_4^{2-}$  με καταβύθισή τους ως  $\text{BaSO}_4$  είναι πιθανή η συγκαταβύθιση μικρών ποσοτήτων και άλλων μεταλλοϊόντων ως θειικών αλάτων, όπως φαίνεται στον πίνακα 2.6. Το προκαλούμενο σφάλμα είναι συνήθως αρνητικό, γιατί τα περισσότερα κατιόντα έχουν μικρότερη μολαρική μάζα από το Ba ενώ όταν η μολαρική τους μάζα είναι είναι μεγαλύτερη, τότε το σχετικό σφάλμα είναι θετικό.

**Πίνακας 2.6:** Συγκαταβύθιση θειικών αλάτων διαφόρων στοιχείων μαζί με το ίζημα του  $\text{BaSO}_4$ .

Άλλα κατιόντα εκτός των $\text{Ba}^{2+}$	nmols $\text{SO}_4^{2-}$ /g $\text{BaSO}_4$ που συγκαταβυθίζονται	Εκατοστιαίο σχετικό σφάλμα
$\text{Al}^{3+}$	0,017	-0,34
$\text{Mg}^{2+}$	0,024	-0,27
$\text{Na}^+$	0,029	-0,26
$\text{K}^+$	0,033	-0,19
$\text{Ni}^{2+}$	0,031	-0,26
$\text{Cu}^{2+}$	0,041	-0,30
$\text{Mn}^{2+}$	0,064	-0,52

Στη συγκαταβύθιση διακρίνονται οι εξής επιμέρους μηχανισμοί:

- i) **Προσρόφηση (*adsorption*)**: Είναι ο μηχανισμός της συγκράτησης ενός ιόντος ή μιας ουσίας στην επιφάνεια ενός ιζήματος λόγω ηλεκτροστατικής έλξης από την ηλεκτρική διπλοστιβάδα. Η επιμόλυνση αυτού του είδους είναι συχνή και προκαλεί σημαντικά σφάλματα, ιδιαίτερα στην περίπτωση των κολλοειδών που έχουν πολύ μεγάλη επιφάνεια. Μπορεί να περιοριστεί με πλύση του ιζήματος χρησιμοποιώντας διάλυμα ηλεκτρολύτη, που καταστρέφει την ηλεκτρική διπλοστιβάδα. Για παράδειγμα, στην καταβύθιση  $\text{BaSO}_4$  η πρωτογενής στιβάδα προσρόφησης δημιουργείται από ιόντα  $\text{Ba}^{2+}$  και η δευτερογενής από ιόντα  $\text{NO}_3^-$ . Έτσι το σχηματιζόμενο ίζημα  $\text{BaSO}_4$  περιέχει τελικά προσροφημένες και μικρές ποσότητες  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ .
- ii) **Σχηματισμός μικτού κρυστάλλου (*mixed crystal formation*) ή ισόμορφη αντικατάσταση (*isomorphous replacement*)**: Ο μηχανισμός αυτός αποτελεί μια κατηγορία της συγκαταβύθισης, κατά τη οποία ιόντα ίδιου μεγέθους και φορτίου με το καταβυθιζόμενο ιόν (χαρακτηρίζονται ως **ισόμορφα**) το αντικαθιστούν στο πλέγμα του σχηματιζόμενου κρυστάλλου. Επιπλέον, για να συμβεί το φαινόμενο αυτό, θα πρέπει οι δύο κρύσταλλοι να ανήκουν στην ίδια κρυσταλλική κατηγορία. Το ίζημα που προκύπτει μπορεί να χαρακτηριστεί ως **στερεό διάλυμα (*solid solution*)** της πρόσμιξης μέσα στην κανονική ουσία. Για παράδειγμα, στην καταβύθιση του  $\text{Mg}^{2+}$  ως  $\text{MgNH}_4\text{PO}_4$  τα ιόντα  $\text{K}^+$ , εφόσον συνυπάρχουν στο διάλυμα, επειδή έχουν παρόμοιο μέγεθος με τα ιόντα  $\text{NH}_4^+$ , μπορούν να τα αντικαταστήσουν μερικά, σχηματίζοντας  $\text{MgKPO}_4$ . Με παρόμοιο τρόπο είναι δυνατός ο σχηματισμός  $\text{SrSO}_4$  σε  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{PbSO}_4$  σε  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{BaCrO}_4$  σε  $\text{BaSO}_4$ ,  $\text{AgBr}$  σε  $\text{AgCl}$ , ή  $\text{MnS}$  σε  $\text{CdS}$ .
- iii) **Έγκλειση (*occlusion*)**: Η έγκλειση μιας πρόσμιξης μέσα σ' ένα θύλακα ενός ιζήματος είναι ένας μηχανισμός συγκαταβύθισης, ο οποίος συμβαίνει όταν η ανάπτυξη ενός κρυστάλλου είναι γρήγορη, οπότε ιόντα της δευτερογενούς στιβάδας αντίθετου φορτίου εγκλωβίζονται μέσα στον κρύσταλλο. Οι εγκλωβισμένες ουσίες είναι δύσκολο να απομακρυνθούν με πλύση με ηλεκτρολύτη, ενώ και η πέψη του ιζήματος δεν είναι αποτελεσματική. Συνήθως απαιτείται η διαδικασία της επανακαταβύθισης, που περιγράφεται παρακάτω.
- iv) **Μηχανική παγίδευση (*mechanical entrapment*)**. Είναι ο μηχανισμός της συγκαταβύθισης κατά τον οποίο, όταν οι αναπτυσσόμενοι κρύσταλλοι βρίσκονται πολύ κοντά μεταξύ τους, τότε κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης τους, πα-

γιδεύεται τυχαία ένα σχετικά μικρό ποσό άλλων φάσεων, όπως νερό ή σωματίδια σκόνης, μέσα στην κύρια μάζα του ιζήματος. Η επιμόλυνση αυτού του είδους μπορεί να απομακρυνθεί σχετικά εύκολα με πλύσεις του ιζήματος καθώς και με τη διαδικασία της επανακαταβύθισης.

Η διεργασία της **επανακαταβύθισης** ή **διπλής καταβύθισης** (*reprecipitation or double precipitation*) είναι δραστικός και αποτελεσματικός τρόπος ελαχιστοποίησης των φαινομένων της επιφανειακής προσρόφησης των ιζημάτων. Σύμφωνα με την διεργασία αυτή, το αρχικά λαμβανόμενο ίζημα, μετά τη διήθησή του, επαναδιαλύεται σε νέα ποσότητα του ίδιου ή διαφορετικού διαλύτη και επανακαταβυθίζεται. Με τον τρόπο αυτό απομακρύνεται ένα μεγάλο ποσοστό των προσμίξεων του αρχικού ιζήματος.

### 2.6.2 Μετακαταβύθιση (*postprecipitation*)

Είναι ο δεύτερος μηχανισμός επιμόλυνσης των ιζημάτων, κατά τον οποίο, όταν ένα ίζημα αφήνεται σε επαφή με το μητρικό διάλυμα, τότε μια δεύτερη ουσία του διαλύματος σχηματίζει αργά ένα δεύτερο ίζημα πάνω στην επιφάνεια του πρώτου, με το αντιδραστήριο καταβύθισης. Για παράδειγμα, όταν καταβυθίζονται τα ιόντα  $\text{Ca}^{2+}$  ως  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  με προσθήκη  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ , αν συνυπάρχουν στο διάλυμα ιόντα  $\text{Mg}^{2+}$  αυτά δεν καταβυθίζονται αμέσως ως  $\text{MgC}_2\text{O}_4$ , αλλά μετά από αρκετή ώρα. Με παρόμοιο τρόπο, το ίζημα  $\text{ZnS}$  μετακαταβυθίζεται πάνω σε ίζημα  $\text{CuS}$  ή  $\text{CdS}$ . Για να αποφευχθεί λοιπόν αυτού του τύπου η επιμόλυνση, περιορίζεται ο χρόνος της πέψης του ιζήματος και επιταχύνεται η διήθησή του.

## 2.7 Πειραματικές συνθήκες καταβύθισης ιζήματος

Για να είναι η καταβύθιση ενός ιζήματος ποσοτική και αξιοποιήσιμη στη σταθμική ανάλυση, πρέπει να εφαρμόζονται ορισμένες πειραματικές συνθήκες, που περιγράφονται παρακάτω.

Γενικά, η καταβύθιση πρέπει να γίνεται από όσο το δυνατόν αραιότερα διαλύματα (μικρή τιμή  $Q$ ), αρκεί να ικανοποιείται η συνθήκη της σταθεράς του γινομένου διαλυτότητας του σχηματιζόμενου ιζήματος. Με τον τρόπο αυτό περιορίζεται η συγκαταβύθιση και άλλων ουσιών, γιατί το ίζημα σχηματίζεται με μορφή μεγαλύτερων κρυστάλλων ή κόκκων.

Τα αντιδραστήρια πρέπει να αναμιγνύονται κατά σταγόνες και με σταθερή ανάδευση, ώστε ο υπερκορεσμός να διατηρείται μικρός (μικρή τιμή  $Q$ ) και ίδιος σε όλη τη μάζα του διαλύματος. Σε μερικές περιπτώσεις ακόμη και η σειρά προσθήκης των αντιδραστηρίων είναι σημαντική.

Επίσης τα διαλύματα που χρησιμοποιούνται πρέπει να είναι θερμά (μεγάλη



τιμή διαλυτότητας S), εφόσον το επιτρέπει η σταθερότητα του ιζήματος. Με τη διαδικασία αυτή:

- α) αυξάνεται η διαλυτότητα του ιζήματος και ελαττώνεται ο βαθμός υπερκορεσμού,
- β) υποβοηθείται η συσσωμάτωση των σωματιδίων και
- γ) αυξάνεται η ταχύτητα κρυστάλλωσης, συνθήκες που οδηγούν σε καλύτερο σχηματισμό των κρυστάλλων.

Το αντιδραστήριο που προκαλεί την καταβύθιση μπορεί να προσθέτεται απευθείας στο διάλυμα ή, εφόσον είναι δυνατό, να σχηματίζεται μέσα στο διάλυμα με προσθήκη των κατάλληλων ενώσεων, ώστε να πετυχαίνεται ομογενής καταβύθιση, όπως περιγράφεται παρακάτω. Η καταβύθιση, για να εξακολουθεί να είναι ποσοτική, πρέπει να γίνεται σε κατάλληλο pH, γιατί πολλά ιζήματα είναι περισσότερο διαλυτά σε όξινα διαλύματα ενώ ορισμένα άλλα σε αλκαλικά.

Τα κρυσταλλικά ιζήματα πρέπει να αφήνονται για πέψη, τόσο χρονικό διάστημα, όσο είναι δυνατό, προτιμότερο όλη τη νύχτα, εκτός των περιπτώσεων εκείνων που υπάρχει κίνδυνος μετακαταβύθισης άλλου ιζήματος. Με τη διαδικασία αυτή ελαττώνεται η συγκαταβύθιση άλλων ουσιών και τα ιζήματα διηθούνται ευκολότερα.

Η απομάκρυνση των υπολειμμάτων του μητρικού διαλύματος γίνεται με διαδοχικές πλύσεις του ιζήματος, χρησιμοποιώντας αραιό διάλυμα ενός ηλεκτρολύτη, για να περιορίζεται η αποσυσσωμάτωση που συμβαίνει όταν χρησιμοποιείται αποσταγμένο νερό, όπως αναφέρθηκε παραπάνω. Η αναδιάλυση και επανακαταβύθιση του ιζήματος σε κατάλληλο διαλύτη περιορίζει τις ανεπιθύμητες προσμίξεις. Αυτό συμβαίνει γιατί με την αναδιάλυση, η συγκέντρωση των προσμίξεων στο υπερκείμενο υγρό δεν επαρκεί για την καταβύθισή τους.

Το ιζήμα που σχηματίζεται πρέπει να είναι ελάχιστα διαλυτό, ώστε η απώλειά του, κατά τη διάρκεια της διήθησης και της πλύσης να είναι αμελητέα. Επίσης, πρέπει να αποτελείται από μεγάλους κρυστάλλους, ώστε να διηθείται εύκολα. Αν είναι ευπαθές από τον ατμοσφαιρικό αέρα ή το φως πρέπει να είναι προφυλάγεται κατάλληλα, ή να κατεργάζεται άμεσα.

Το ιζήμα πρέπει να μετατρέπεται με μια απλή κατεργασία, συνήθως ξήρανση ή πύρωση, σε ένωση σταθερής σύστασης, και όσο το δυνατό μεγαλύτερης μοριακής μάζας, ώστε να περιορίζεται το σχετικό σφάλμα της ζύγισης.

## 2.8 Ομογενής καταβύθιση

Η **ομογενής καταβύθιση** (*homogeneous precipitation*) είναι η τεχνική εκείνη, κατά την οποία το αντιδραστήριο καταβύθισης δεν προσθέτεται απευθείας στο διάλυμα, αλλά παράγεται σταδιακά και ομογενώς εφαρμόζοντας μια αργή χημική αντίδραση, η οποία γίνεται ομοιόμορφα σ' όλη την έκταση του διαλύματος.

Με την τεχνική αυτή, ο σχετικός υπερκορεσμός κατά τη διάρκεια της καταβύθισης είναι χαμηλός και το μέσο μέγεθος των σχηματιζόμενων σωματιδίων του ιζήματος είναι μεγαλύτερο. Έτσι, η στερεή φάση του διαλύματος αποτελείται από καθαρούς, συμπαγείς και μεγάλους κόκκους ή κρυστάλλους, που διηθούνται εύκολα. Στον πίνακα 2.8 δίνονται χαρακτηριστικά παραδείγματα εφαρμογής της τεχνικής της ομογενούς καταβύθισης. Όπως φαίνεται στον πίνακα αυτό, η αντίδραση που εφαρμόζεται συνήθως είναι κάποια αντίδραση υδρόλυσης. Δύο παραδείγματα ομογενούς καταβύθισης αναπτύσσονται λεπτομερώς στις εργαστηριακές εφαρμογές που περιγράφονται σε επόμενο κεφάλαιο, και είναι οι σταθμικοί προσδιορισμοί του σιδήρου και του νικελίου.

**Πίνακας 2.8: Αντιδραστήρια που χρησιμοποιούνται για ομογενή καταβύθιση.**

	<b>Αρχικό αντιδραστήριο</b>	<b>Αντίδραση υδρόλυσης</b>	<b>Καταβυθιζόμενο στοιχείο</b>
$\text{OH}^-$	Κυανικό κάλιο, KOCN	$\text{HOCN} + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\text{NH}_4^+ + \text{CO}_2 + \text{OH}^-$	Cr, Fe
$\text{OH}^-$	Ουρία, $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	$(\text{NH}_2)_2\text{CO} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\text{CO}_2(\text{g}) + 2\text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^-$	Al, Fe, Sn, Bi, Ga, Th
$\text{CrO}_4^{2-}$	Νιτρικό χρώμιο (III) + Βρωμικά ιόντα	$2\text{Cr}^{3+} + \text{BrO}_3^- + 15\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $2\text{CrO}_4^{2-} + \text{Br}^- + 10\text{H}_3\text{O}^+$	Pb
$\text{PO}_4^{3-}$	Τριμεθυλοφωσφορικό οξύ, $(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO}$	$(\text{CH}_3\text{O})_3\text{PO} + 3\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	Zr, Hf
$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	Διαιθυλοξαλικό οξύ, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4$	$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $2\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca, Mg, Zn
$\text{SO}_4^{2-}$	Σουλφανιλικό οξύ, $\text{HSO}_3\text{NH}_2$	$\text{HSO}_3\text{NH}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\text{NH}_4^+ + \text{SO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	Ba, Ca, Sr, Pb
$\text{CO}_3^{2-}$	Τριχλωροξικό οξύ, $\text{Cl}_3\text{COOH}$	$\text{Cl}_3\text{COOH} + 2\text{OH}^- \longrightarrow$ $\text{CHCl}_2^- + \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$	La, Ba, Ra
$\text{S}^{2-}$	Θειοακεταμίδιο, $\text{CH}_3\text{CSNH}_2$	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	Sb, Mo, Cu, Cd
Διμεθυλο- γλυοξίμη	Διακετύλιο + υδροξυλαμίνη,	$\text{CH}_3\text{COCOCH}_3 + 2\text{NH}_2\text{OH} \longrightarrow$ $\text{CH}_3\text{CNOHCNOHCH}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$	Ni
8-υδροξύ κινολίνη	8-ακετοξυκινολίνη, $\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N}$	$\text{C}_{11}\text{H}_9\text{O}_2\text{N} + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow$ $\text{C}_9\text{H}_7\text{ON} + \text{CH}_3\text{COOH}$	Al, U, Mg, Zn