

A PRECIPITAÇÃO DO ESTRÔNCIO NA FORMA DE CROMATO EM MEIO AMONIACAL E HIDROALCOOLICO*

R. A. CATANI

J. T. PEREZ**

H. BERGAMIN FILHO

E. S. A. "LUIZ DE QUEIROZ"

1. INTRODUÇÃO

A precipitação do estrôncio na forma de cromato, em meio amoniacal e hidroalcoólico tem sido estudada por diversos autores (NOYES & SWIFT, 1942; DAVIS, 1942; LELIAERT & LECKHAUT, 1957). A citada precipitação tem sido feita com a finalidade de caracterizar ou de separar o ion Sr^{+2} , mesmo em presença de Ca^{+2} , com maior ou menor sucesso, de acôrdo com as condições e o trabalho.

Por outro lado, KOLTHOFF, BELCHER e outros (1957), depois de isolarem o estrôncio na forma de cromato, determinaram aquêlê cátion, indiretamente, através da titulação do cromato por iodometria.

Os autores do presente trabalho, procurando estudar um método volumétrico de determinar o estrôncio, em quantidades relativamente pequenas, verificaram que os dados obtidos, através da técnica recomendada por KOLTHOFF, BELCHER e outros (1957) não eram satisfatórios. O método em questão consistia em precipitar o estrôncio pela adição de um número conhecido de equivalentes de $K_2Cr_2O_7$, mas em excesso, e em meio amoniacal e hidroalcoólico. Depois de separado e precipitado, o excesso de dicromato era determinado na solução por iodometria, e o estrôncio calculado.

Como os dados obtidos não estavam de acôrdo com as quantidades colocadas de estrôncio, julgou-se que seria mais acertado isolar o precipitado e determinar o cromato no mesmo. Entretanto, os resultados obtidos a partir do precipitado também não

* Recebido para publicação em 8/8/62.

** Bolsista do Conselho Nacional de Pesquisas.

estavam de acôrdo com as quantidades de estrôncio colocadas, o que sugeriu um estudo sôbre a composição do próprio precipitado, formado nas condições descritas.

O presente trabalho tem como objetivo o estudo do composto formado, quando se precipita o estrôncio com dicromato de potássio, em meio amoniacal e hidroalcoólico.

2. MÉTODOS

REATIVOS E SOLUÇÃO PADRÃO :

SOLUÇÃO 0,100 NORMAL DE DICROMATO DE POTÁSSIO :

Foi preparada uma solução 0,100 normal de $K_2Cr_2O_7$ a partir do sal sêco, p.a.

SOLUÇÃO 2 NORMAL DE CROMATO DE POTÁSSIO :

Foi preparada uma solução 2 normal de $K_2Cr_2O_7$ a partir do sal sêco, p.a.

SOLUÇÃO DE HIDRÓXIDO DE AMÔNIO :

Empregou-se NH_4OH p.a., $d = 0,910$.

SOLUÇÃO DE ÁLCOOL A 95% :

Foi preparada uma solução contendo 95% em volume de álcool, a partir de álcool absoluto.

SOLUÇÃO DE TIOSSULFATO DE SÓDIO 0,050 NORMAL :

Esta solução foi aferida com dicromato de potássio.

SOLUÇÃO PADRÃO DE ESTRÔNCIO :

dição de ácido clorídrico, p.a.

Preparada a partir de carbonato de estrôncio, p.a., que foi transformado em cloreto pela a

MÉTODO E MARCHA ANALÍTICA

a - Para se obter a relação entre a quantidade de

estroncio colocada e a de cromato determinada no precipitado, procedeu-se do seguinte modo:

Quantidades conhecidas de estroncio (solução padrão) foram colocadas em tubos de centrífuga. Em seguida, foram adicionados 15 ml de solução 0,100 normal de $K_2Cr_2O_7$ (como oxidante), 1 ml de NH_4OH e um volume variável de água destilada de tal maneira que a soma dos volumes dos três líquidos permanecesse constante. Depois, foram acrescentados 15 ml de solução hidroalcoólica (a 95% em álcool absoluto), agitando a solução. O precipitado foi deixado em repouso durante três horas e centrifugou-se a 3.000-3.200 rotações por minuto, para a separação da fase sólida. Lavou-se o precipitado 3 a 4 vezes, com solução hidroalcoólica (com 95% de álcool absoluto) transferindo-o, em seguida, para um balão de Erlenmeyer de 250 ml. O material sólido foi dissolvido com 15 ml de solução de HCl (1+4) e o $Cr_2O_7^{-2}$ foi determinado por iodometria, empregando-se solução 0,05 normal de $Na_2S_2O_3$.

Os dados obtidos estão no quadro 1, descrito em Resultados Obtidos.

b - Para se obter o peso do precipitado em função da quantidade de estroncio colocada, procedeu-se assim :

Quantidades conhecidas de estroncio (solução padrão) foram colocadas em tubos tarados de 50 ou 100 ml da Centrífuga Internacional, tamanho 1, modelo SBV. Foi adicionado um volume variável de água destilada, de modo tal que somado ao da solução padrão, o volume total permanecesse constante em todas as provas. Em seguida, foram adicionados 3 ou 6 gotas de HCl (1+9), 3 ou 6 ml de solução de $K_2Cr_2O_7$ 2 normal, 15 ou 30 ml de solução hidroalcoólica com 95% de álcool absoluto e 1,5 ou 3,0 ml de NH_4OH . Após a adição de cada reagente, a solução foi homogeneizada. O dicromato em meio alcalino passou a cromato e a precipitação se processou. O precipitado foi deixado em repouso durante 2 horas e em seguida foi centrifugado. Lavou-se três vezes, com solução hidroalcoólica com 95% de álcool, deixou-se secar em estufa a 80°C durante 14 a 16 horas e pesou-se.

Os dados obtidos encontram-se no quadro 2, em Resultados Ob-
tidos.

c - A análise qualitativa do precipitado foi executada pa-
ra os ions NH_4^+ , K^+ , além do Sr^{+2} e CrO_4^{-2} .
Para o NH_4^+ empregou-se reativo de Nessler no destilado da
solução do precipitado, tratado com hidróxido de sódio. Para o K^+ ,
foi usado o cobaltihexanitrato de sódio, após a eliminação do NH_4^+ .

d - A composição provável do precipitado foi calculada,
mediante a dissolução do precipitado e a determina-
ção do estrôncio, amônio, potássio e cromato. O estrôncio foi
determinado pela titulação do ácido oxálico procedente do oxalato,
com permanganato de potássio. O amônio foi determinado pelo
método comum de Kjeldahl. O potássio foi determinado pelo mé-
todo do cobaltihexanitrato (CATANI, 1954). Finalmente, o croma-
to foi determinado por iodometria, usando-se solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$
0,050 normal.

3. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os dados obtidos referentes à relação entre a quantidade
de estrôncio colocada e a de cromato determinada no precipitado
são apresentados no quadro 1.

QUADRO 1

RELAÇÃO ENTRE A QUANTIDADE DE ESTRÔNCIO COLOCADA, A
DE CROMATO DETERMINADA E A DE ESTRÔNCIO CALCULADA.

mg de Sr^{+2} colocado	ion miligrama de Sr^{+2} colocado	ion miligrama de CrO_4^{-2} encontrado	mg de Sr^{+2} calculado
4,6	0,052	0,103	9,0
4,6	0,052	0,100	8,8
4,6	0,052	0,107	9,4
9,2	0,104	0,206	18,0
9,2	0,104	0,206	18,0
9,2	0,104	0,210	18,5

Na 1a. coluna do quadro 1 estão as quantidades em miligramas de estrôncio colocadas. Na 2a. coluna, as mesmas quantidades de Sr^{+2} , expressas em ions miligramas. Na 3a. coluna, o número de ions miligramas de CrO_4^{-4} , calculado a partir da determinação de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ do precipitado, por iodometria. Finalmente, na última coluna, a quantidade de estrôncio calculada, admitindo-se que o precipitado apresentasse a composição SrCrO_4 , isto é, supondo-se um cromato de estrôncio simples, em que os ions estrôncio e cromato estivessem na proporção de 1:1.

Os dados obtidos sugeriram que a composição do precipitado não pode ser representada simplesmente por SrCrO_4 , uma vez que a relação em ions miligramas foi bem diferente de 1 de Sr^{+2} para 1 de CrO_4^{-2} . Realmente, a análise qualitativa do precipitado revelou a presença de quantidades apreciáveis de NH_4^+ K^+ além de Sr^{+2} e de CrO_4^{-2} .

Uma vez verificado que o precipitado não apresenta estrôncio e cromato, na proporção de 1:1 (expressa em ion-miligramma) e que em sua composição entram também o potássio e o amônio, procurou-se estabelecer a relação entre a quantidade de estrôncio e a do precipitado formado.

Os dados obtidos relativos ao pêsô do precipitado em função da quantidade de estrôncio colocada, acham-se no quadro 2. (vide na página seguinte).

Os dados do quadro 2 evidenciam que a composição do precipitado não pode ser representada simplesmente pelo SrCrO_4 . Assim, a última coluna do quadro 2 mostra que a relação entre o pêsô do precipitado e o pêsô do estrôncio colocado, variou de 4,50 a 4,90. Se o precipitado tivesse a composição SrCrO_4 , a relação entre o pêsô do precipitado e o pêsô do estrôncio seria 2,32. Não há dúvida portanto, que o precipitado apresenta uma composição mais complexa do que a apresentada pelo cromato de estrôncio comum.

Representando-se graficamente a relação entre o pêsô de estrôncio (em miligramas) colocado e o pêsô do precipitado em miligramas obtido, verifica-se que a citada relação é linear conforme mostra a figura 1.

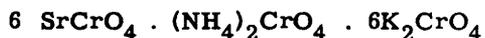
A equação de regressão da reta OA da figura 1 é a seguinte :

$$Y = 4,58X + 0,84 \quad (1)$$

X é a variável independente e representa pêso em miligramas, de estrôncio colocado.

Y é a variável dependente e representa pêso em miligramas, de precipitado obtido.

A fim de estabelecer a composição provável do precipitado, dissolveu-se o mesmo em solução de HCl (1 + 9) e os ions Sr^{+2} , NH_4^+ , K^+ e CrO_4^{-2} foram determinados pelos métodos já descritos. Calculando-se a fórmula provável a partir dos dados obtidos, chegou-se a seguinte composição :

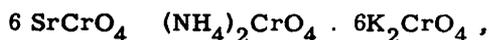


QUADRO 2

PÊSO DO PRECIPITADO OBTIDO PELA ADIÇÃO DE DICROMATO DE POTÁSSIO, SOLUÇÃO HIDROALCOÓLICA E HÍDRÓXIDO DE AMÔNIO A QUANTIDADES VARIÁVEIS DE ESTRÔNCIO (VALORES MÉDIOS DE 3 REPETIÇÕES).

Pês <u>o</u> em mg de estrôncio colocado.	Pês <u>o</u> do precipitado em mg (média de 3 valores).	Preparação entre o pês <u>o</u> do precipitado e do estrôncio colocado.
0,0	0,0	-
1,8	8,3	4,61
4,4	21,5	4,88
8,8	43,1	4,90
13,7	62,9	4,59
27,5	126,7	4,61
41,2	185,2	4,50
50,5	235,3	4,66

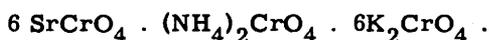
Para comparar os dados obtidos referentes ao pêso do precipitado e à quantidade de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, com os calculados, segundo a composição provável do composto:



está sendo apresentado o quadro 3 .

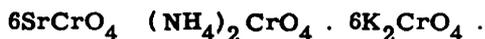
QUADRO 3

COMPARAÇÃO DOS DADOS OBTIDOS REFERENTES AO PÊSO DO PRECIPITADO E À QUANTIDADE DE $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, COM OS CALCULADOS, SEGUNDO A COMPOSIÇÃO PROVÁVEL DO COMPOSTO:



Estrôncio colocado em miligramas	Pês <u>o</u> do precipitado em miligramas		Dicromato $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ em e. mg	
	obtido	calculado	obtido	calculado
1,8	8,3	8,7	0,130	0,133
4,4	21,5	21,3	0,326	0,326
8,8	43,1	42,5	0,648	0,653
13,7	62,9	66,1	0,950	1,017
27,5	126,7	132,8	1,975	2,041
41,2	185,2	199,0	2,975	3,057
50,5	235,3	243,9	3,435	3,747

Na 1a. coluna do quadro 3 são apresentados os dados referentes a quantidade de estrôncio colocada, em miligramas. Na 2a. e 3a. colunas, respectivamente, o pêso do precipitado obtido e o calculado, a partir da composição provável:



Na 4a. e na 5a. colunas, respectivamente acham - se

apresentados os valores, em equivalente-miligrama, de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$ determinado no precipitado e calculado a partir da composição já citada.

Como mostram os dados comparativos, há algumas diferenças relativamente grandes entre os resultados obtidos experimentalmente e os calculados a partir da composição provável do precipitado. Entretanto, devem ser levados em conta a existência de perdas do material, quer durante a lavagem (perdas mecânicas) como pela própria solubilidade na solução hidroalcoólica que ainda não é conhecida.

De qualquer maneira, considera-se que o assunto merece ainda estudo, a fim de se confirmar a composição do precipitado, estudo esse que continua a ser executado.

Representando-se graficamente, a relação entre o peso, em miligramas, do estrôncio colocado e o número de equivalentes-miligramas do dicromato determinado no precipitado, verifica-se que a citada relação é linear, conforme mostra a figura 2.

A equação de regressão da reta PB da figura 2 é a seguinte:

$$Y = 0,0699X + 0,021 \quad (2)$$

X é a variável independente e representa peso, em miligramas, de estrôncio colocado.

Y é a variável dependente e representa equivalente - miligrama de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) determinado no precipitado.

A equação (2) pode ser transformada em :

$$X = \frac{Y - 0,021}{0,0699}$$

ou

$$X = 14,306 (Y - 0,021) \quad (3)$$

A equação (3) poderia ser empregada para o cálculo de quantidade de estrôncio, a partir da determinação por iodometria, do número de equivalentes-miligramas de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) procedente do precipitado.

Na equação (3), Y é o número de equivalente-miligrama de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) e X o número de miligramas de estrôncio.

4. CONCLUSÕES

4.1. O precipitado que se obtém quando se adiciona dicromato de potássio, amoníaco e solução hidroalcoólica com 95% de álcool, a uma solução contendo estrôncio, não corresponde ao cromato de estrôncio simples (SrCrO_4), mas a um cromato que, além de estrôncio, contém amônio e potássio.

4.2. A relação entre pêsos de estrôncio colocado e pêsos de precipitado obtido, no intervalo de 1,8 a 50,5 mg de Sr^{+2} , é dada pela equação de regressão:

Pêso de precipitado (em mg) = 4,58 pêsos de estrôncio colocado (em mg) + 0,84. O valor do coeficiente de regressão 4,58, esclarece que a composição do precipitado não pode ser dada pela fórmula SrCrO_4 , uma vez que a relação $\frac{\text{SrCrO}_4}{\text{Sr}}$ é igual a 2,32.

4.3. A composição provável do precipitado parece ser $6 \text{SrCrO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4 \cdot 6\text{K}_2\text{CrO}_4$ pelos dados obtidos através da análise quantitativa do mesmo.

4.4. A relação obtida entre o pêsos de estrôncio em miligramas e o número de equivalentes-miligramas de dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$) determinado no precipitado foi a seguinte: Pêso de estrôncio em miligramas = 14,306 . (número de equivalentes-miligramas de dicromato - 0,021)

5. RESUMO

O presente trabalho relata os dados relativos a análise qualitativa e quantitativa do precipitado, que se forma quando se adiciona a uma solução contendo estrôncio, dicromato de potássio, em meio amoniacal e hidroalcoólico. Em lugar de se formar cromato de estrôncio simples, SrCrO_4 , forma-se um cromato que

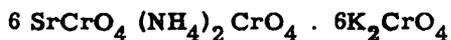
além do estrôncio, contém os ions amônio e potássio.

Soluções padrões contendo desde 1,8 até 50,5 mg de estrôncio, foram tratadas com solução de dicromato de potássio 2 normal, amoníaco e solução hidroalcoólica com 95% de álcool absoluto. O precipitado foi pesado e a equação de regressão que relaciona o pêso do estrôncio colocado e o pêso do precipitado obtido, é a seguinte :

$$Y = 4,58 X + 0,84, \quad \text{onde :}$$

X é o pêso em miligramas, do estrôncio colocado
Y é o pêso em miligramas, do precipitado

A composição provável do precipitado parece ser



6. SUMMARY

This paper describes the data obtained concerning qualitative and quantitative analyses of the precipitate formed when to a solution containing strontium ion are added potassium dichromate, ammonium hydroxide and 95 per cent alcohol.

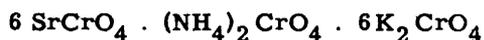
Three replications of standard solution containing 1.8, 4.4, 8.8, 13.7, 27.5, 41.2, and 50.5 mg of strontium were treated with potassium dichromate and then, with constant stirring 95 per cent of alcohol and ammonium hydroxide. The precipitate was allowed to stand for two hours and afterward was centrifuged, washed with 95 per cent alcohol dried at 80°C for 14-16 hours and weighed. Qualitative analysis of the precipitate showed potassium and ammonium ions, besides strontium and chromate.

The relationships between the weight of strontium and the weight of the precipitate obtained is given by the regression line expressed by the equation :

$$Y = 5.48 X + 0.84, \quad \text{where}$$

X, is the weight of strontium in milligram
Y, is the weight of the precipitate in milligram

The value 4,58 for the B parameter of the regression equation and the qualitative and quantitative analysis of the precipitate, suggested that its composition must be quite different from the simple strontium chromate SrCrO_4 . The data allow to admit the following probable composition :



REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

DAVIS, T. W. ; Solubility of Strontium Chromate and the Detection of Strontium. Anal. Chem. 14: 709-711, 1942.

KOLTHOFF, I. M. ; BELCHER, R. ; STENGER, V. A. & MATSUYUMA, G. - Volumetric Analysis. New York, Interscience Publ. Inc., 1957. vol. III, pp. 337.

LELIAERT, G. & BECKHAUT, J. - Investigation of Chemical Separation Methods for Ca and Sr. Anal. Chem. Acta. 16: 311-320, 1957.

NOYES, A. & SWIFT, E.H. - Qualitative Chemical Analysis of Inorganic Substances. 10th edition. New York, The Mac Millan Co., 1942.

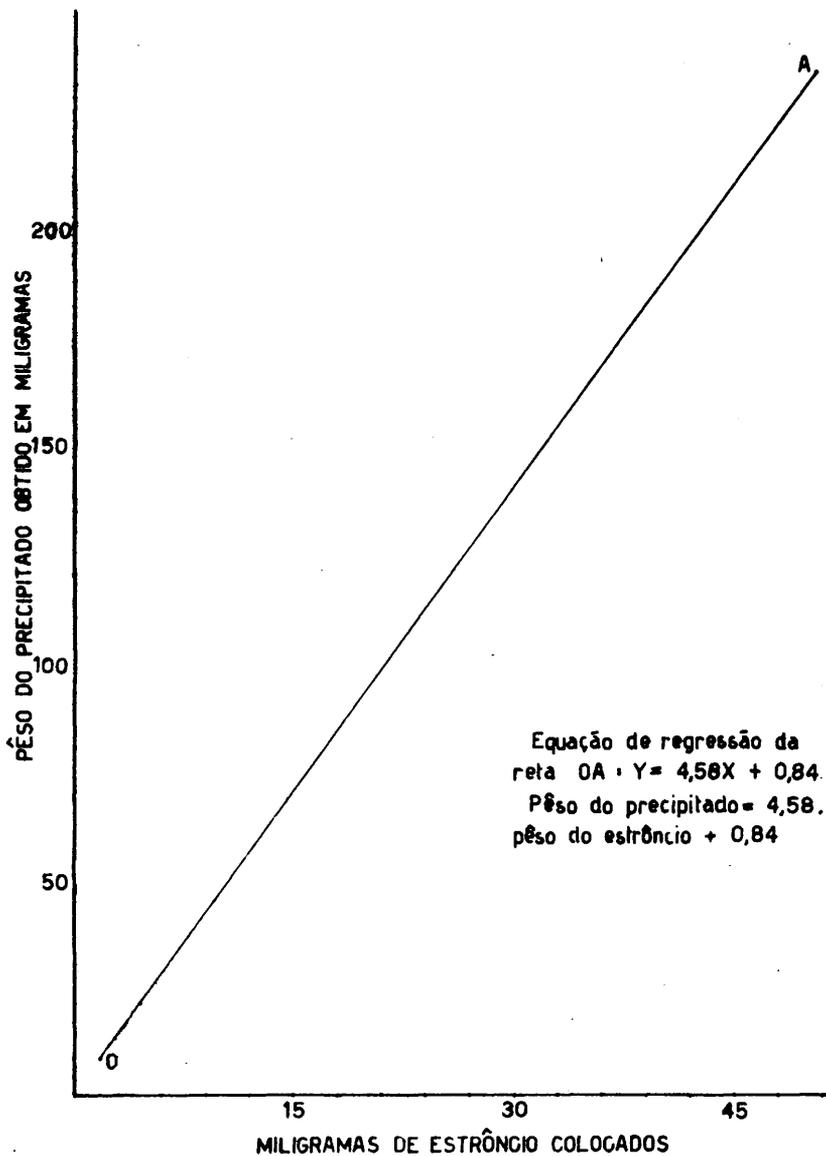


FIGURA 1- relação entre o pêso de estrôncio colocado (em mi-
 ligramas) e o pêso de precipitado obtido (em miligramas)

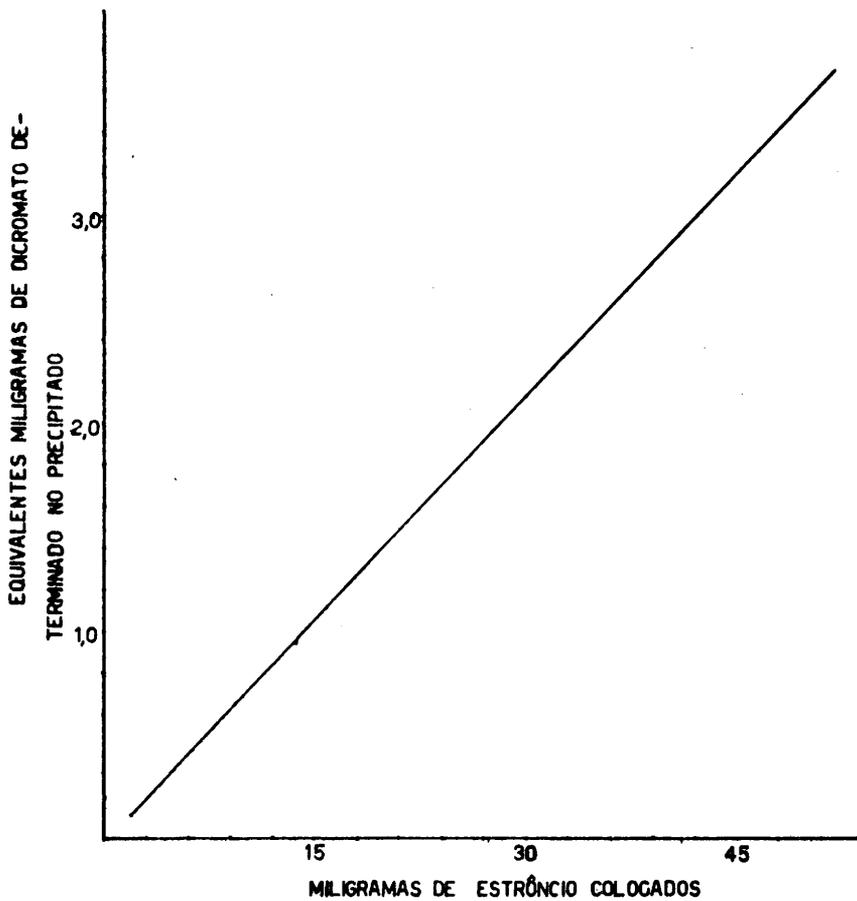


FIGURA 2- relação entre o peso de estrôncio colocado (em miligramas) e o número de equivalentes-miligramas de dicromato determinado no precipitado

