

Laboratório portátil especialmente para uso de mineralogistas, adaptado às técnicas da micro-análise

POR ISABEL MARIA MELEÇAS GAGO

(Eng.^a Químico-Industrial I. S. T. e Assistente do I. S. T.)

(Conclusão)

C. D. 622 1:549

IV — OBSERVAÇÕES E DADOS DE ORDEM PRÁTICA

Nas notas que adiante se seguem para o reconhecimento dos elementos nos minérios e minerais, vão indicadas várias técnicas⁽¹⁾ todas baseadas nos métodos aqui descritos e cuja aplicação se fará conforme os casos.

Não se seguiu qualquer pesquisa ordenada, isto é, qualquer ideia de sistematização; as pesquisas neste campo têm por especial objectivo, ou confirmar hipóteses, ou decidir os casos indecisos, e nesses casos procurar os principais constituintes dum mineral, os únicos que geralmente interessam; e ainda caracterizar impurezas que possam interferir no seu posterior tratamento. De resto os caracteres macroscópicos: cor, brilho, risca, faces de clivagem, sistema de cristalização fornecem por si só indicativo muitas vezes suficiente da possível espécie à qual o exemplar pertence; uma única reacção se emprega como distintivo característico do grupo: a caracterização dos sulfuretos.

A escolha da técnica a seguir para um reconhecimento está condicionada pela facilidade de ataque, estado de agregação do mineral, associação, pureza, etc.; pelo interesse na conservação da amostra e até pela simpatia do operador por este ou aquele método.

Podem seguir-se outras técnicas e outros métodos tantas são já as reacções conhecidas para cada elemento.

Aquelas aqui apontadas foram escolhidas de acordo com os princípios de simplicidade,

rapidez, eficiência e mínimo de reagentes a empregar; entre estes procurou-se em especial escolher alguns que permitissem caracterizar mais de um elemento, para não sobrecarregar o laboratório.

Sempre que foi possível escolheram-se reacções sobre papel, porque estes são muito fáceis de transportar além de muito cómodos e vantajosos na sua utilização.

A) Cuidados a observar durante o trabalho

Para se conseguirem bons resultados é necessário atender os seguintes pontos essenciais:

- 1) Todo o material deve estar rigorosamente limpo: — De vez em quando desengordurar o material de vidro e porcelana com mistura cromo-sulfúrica ou vapores nitrosos (álcool e ácido azótico).
Lavar em seguida com água e enxugar a um trapo limpo
- 2) Antes de se fazer a reacção sobre a placa, convém limpar o «godet» com um pedaço de algodão hidrófilo embebido no reagente que se vai utilizar.
- 3) Antes de se proceder a um ataque por contacto, escovar a amostra com um pincel para sacudir a terra, lavar seguidamente com água se necessário; passar por último com um algodão hidrófilo embebido em álcool.
Utilizar de preferência faces recentes.
- 4) *N. B.* Ao utilizar o almofariz de Abich, certificar-se de que estava completamente livre do pó da amostra anterior; raspar com um estilete e escovar em seguida com um pincel; «lavar» o almofariz com a própria substância a

(1) Algumas destas técnicas encontram-se descritas no livro de F. Feigl (loc. cit.) outras constituem uma adaptação ao caso dos minerais, de reacções já estudadas.

analisar, isto é triturar uma pequena quantidade da amostra e deitá-la fora, aproveitar para o ensaio, somente uma nova quantidade.

Ao trabalhar no campo:

- 5) Instalar o laboratório de preferência perto de água (necessária à lavagem do material).
- 6) Colocar o laboratório contra o vento de modo que a chama da lamparina e os vapores ácidos, não sejam arrastados para dentro dele.
- 7) Conservar sempre fechadas as portas das divisórias para evitar as poeiras.
- 8) Antes de fechar o laboratório limpá-lo das poeiras que tenham entrado.

B) «Técnicas» para o reconhecimento de alguns elementos nos minerais (1)

ALUMÍNIO

I — Método de pesquisa — Dissolução, seguida de reacção.

Reagentes	Papel de quinalizarina ou N.º 20 — Quinalizarina (Solução diluída em OHNa ~ N recentemente feita) N.º 30 — OHAm ~ 3 N N.º 31 — Ácido acético ~ 2 N.
-----------	---

Condições — Meio amoniacal.

Técnica — 1) Fundir alguns mg de minério com $\text{CO}_2\text{Na K}$ em cadinho (ou colher) de platina.

Dissolver com gotas de ClH concentrada em vidro de relógio.

- 2) Evaporar o ácido quase à secura; juntar 1 ou 2 gotas de água e encher uma pipeta capilar com o líquido sobrenadante.
Aplicar a pipeta sobre o papel de quinalizarina.
- 3) Expor aos vapores de amoníaco (ou juntar 1 gota de OHAm) com pipeta capilar.
- 4) Expor aos vapores de ácido acético (ou juntar 1 gota de ácido).

Em presença de Al, aparece *mancha rosada* (o reagente toma cor amarelo-rosada).

Ou doutro modo:

- 1) Fundir o minério com OHNa (cadinho de prata); dissolver com gotas de água a quente.
- 2) Tirar uma gota do líquido sobrenadante; coloca-la sobre papel Whatmann (ou no «godet» da placa de porcelana); expor aos vapores de amoníaco (ou juntar 1 gota de amónia).
- 3) Adicionar 1 gota de quinalizarina (solução em OHNa diluída).
- 4) Juntar 1 gota de ácido acético; em presença de Al aparece *cor rosada*, que contrasta com a cor do reagente em meio ácido.

Sensibilidade { 0,005 γ de Al
da reacção { 1/2.000.000

II — Método de pesquisa — Electrografia.

Reagentes — Os mesmos do que anteriormente.

Electrólitos — Papéis de ClK e de quinalizarina.

Técnica — 1) No dispositivo de electrólise colocar o papel de ClK e de quinalizarina e o minério. Deixar passar a corrente ~ 5 minutos.

- 2) Expor o papel aos vapores de amoníaco e juntar gotas de ácido acético.
Em presença do alumínio aparece *cor rosada*.

ANTIMÓNIO

I — Método de pesquisa — Ataque seguido de reacção.

Reagentes	N.º 4 — Rodamina B N.º 34 — NO_2H conc. N.º 33 — ClH conc.
-----------	---

Condições — Meio fortemente clorídrico.

Antimónio ao máximo (oxidar com NO_2K ou com NO_2H , se for preciso).

Ataque — Para grandes quantidades, contacto ácido sobre papel — Pequenas quantidades — dissolver com ácido.

Técnica — 1) Sobre papel lançar uma gota de NO_2H conc. e apertar de encontro ao min.º (ver pág. 797) ~ 2 min. (ou dissolver se preciso).

- 2) Juntar 1 gota de ClH conc. e aquecer levemente sobre lâmina de vidro até eliminar todo NO_2H .
- 3) Deixar esfriar e deitar 1 gota de rodamina.

Nos pontos em que o m.º foi atacado aparece cor *violácea*.

Sensibilidade { 0,5 γ Sb Na presença de 12.500 partes
da reacção { 1/100.000 de Sn

Interferências Hg, Au, Cl_2Tl , $\text{Cl}(\text{BiO})$
Molibdatos, tungstatos.

(1) A «sensibilidade» das reacções é aqui representada, segundo a notação de F. Feigl, pelos valores: limite de identificação e limite de diluição.

I — Método de pesquisa — Electrografia

Reagentes — Os mesmos do que anteriormente.

Electrólitos — Papeis de ClK e rodamina B.

Condições — Ver método anterior.

- Técnica* — 1) Colocar no dispositivo de electrolise: papel de ClK, e papel de rodamina ao qual se junta uma gota de ClH conc. e um pedaço de min.^o (não pulverizado).
2) Deixar passar corrente durante 5 min.
3) Colocar o papel de rodamina sobre lâmina de vidro; juntar mais 1 gota de ClH conc., 1 grão de NO₂K e agitar e aquecer levemente até libertar todo NO₂. Deixar esfriar.
4) Juntar 1 gota do reagente — Na presença de Sb aparece cor violácea.

ARSÊNIO

I — Método de pesquisa — Dissolução seguida de reacção sobre papel.

Reagentes — { Papel de Cl₂Sn (Solução de Cl₂Sn em ClH)
N.º 33 ClH conc.

Condições — Meio fortemente clorídrico; ausência de NO₂H (e outros oxidantes).

Técnica — 1) Dissolver alguns mg de min.^o com ácido ClH ou SO₄H₂.

- 2) Juntar uma gota de ClH; encher uma pipeta capilar c/ o líquido e aplicá-lo ao papel de Cl₂Sn recentemente feito (embeber papel na solução de Cl₂Sn). Aquecer este levemente.

Em presença de As aparece *mancha acastanhada ou precipitado negro*.

II — Método de pesquisa — Electrográfica

Electrólitos — ClK, Cl₂Sn ou SZn (papeis de).

Técnica — 1) No dispositivo de electrolise colocar os papeis de ClK e SZn⁽¹⁾ e um pedaço de min.^o.

Deixar passar a corrente ~ 2-3 min.

Em presença de As forma-se *mancha amarela*.

- 2) Com o papel de Cl₂Sn (em meio ClH) forma-se *mancha de cor castanha* mais ou menos carregada.

Aquecer o papel levemente para acelerar a redução.

BERÍLIO

I — Método de pesquisa — Dissolução seguida de reacção

Reagentes — Quinalizarina (0,05 % em OHNa 0,1 N) (recentemente feita).

Condições — Meio alcalino

(1) O papel de SZn só é aconselhável na ausência de Cu⁺⁺

Ag⁺, Hg⁺⁺, Bi⁺⁺⁺, Cd⁺⁺, Au⁺⁺⁺, Pt⁺⁺⁺, Sb⁺⁺⁺ ou Sb⁺⁺, Pb⁺⁺.

Técnica — 1) Fundir alguns mg de min.^o com OHNa⁽¹⁾ (isenta de CO₂) em cadinho de prata.

Dissolver em água (~ 1/2 ml e do líquido sobrenadante tirar com uma pipeta capilar, 1 gota para o gotet da placa de porcelana.

- 2) Juntar uma gota da solução de quinalizarina.

Em presença de Be aparece uma coloração ou pp. azul claro vivo (análogo ao de Mg).

Notas — a) O reagente em presença da OHNa é azul violeta com pequenas quantidades de Be é conveniente fazer ensaio em branco.

b) Quando haja grande quantidade de Al presente o líquido toma um tom rosado; no entanto a cor azul do Be, quando em quantidades apreciáveis é ainda visível.

Sensibilidade { 0,14 γ Be
da reacção { 1/353.000

II — Método de pesquisa — Electrografia

Electrólitos — ClK, ClH conc.

Reagentes { Quinalizarina (sol. em OHNa ~ 2N)
OHA ~ 3N

Técnica — 1) Colocar no dispositivo de electrolise o papel de ClK, num papel com 1 gota de ClH conc. ou SO₄ H₂ 2N e o mineral.

Deixar passar a corrente ~ 5 min.

- 2) Mergulhar o papel que esteve em contacto com o minério em OHAm ~ 3N (para neutralizar o ácido).

- 3) Colocar o papel sobre uma lâmina de vidro e juntar 1 gota do reagente (preparado nessa altura).

Em presença de Be o papel aparece azul claro nos pontos onde o minério foi atacado.

BORO

I — Método de Pesquisa — Ataque seguido de reacção.

Reagente { Papel de Curcuma
OHNa ~ 0,25N

Condições — Meio alcalino.

Técnica — 1) Fundir alguns mg de minério com OHNa (em cadinho de prata). Deixar esfriar e dissolver em água.

- 2) Deixar repousar e do líquido sobrenadante tirar uma gota para um vidro de relógio; acidificar com ClH.

- 3) Encher uma pipeta capilar com este líquido e colocar uma gota sobre papel de curcuma.

Em presença de Bo₃≡ aparece nma *mancha vermelho acastanhada* (Fe, Mo, Pi, Cb, Ta, Zn, Sb dão esta reacção).

(1) Deste modo faz-se a separação de Mg o qual também reage com a quinalizarina dando a mesma cor. Ver pesquisa de magnésio.

Juntar uma gota de OHNa dil. A mancha deve tomar um tom azul para verde escuro (dif. com as interferências).

Sensibilidade } 0,02 γ B.
da reação } 1/2.500.000.

CHUMBO

I — Métodos de pesquisa — Electrografia (1).

Reagentes — Papel de NO₃Am ou ClK e de SZn ou CrO₄Ba (Electrólitos).

Técnica — 1) Colocar sobre os papéis humedecidos, um pequeno pedaço de minério e ligar a corrente, durante 1 a 2 minutos.

2) Nos pontos em que o minério foi «atacado» aparece em presença de Pb:

Com SZn — mancha acastanhada ou negra.

Com CrO₄Ba — amarelo claro.

II — Método de pesquisa — Dissolução seguida de reação.

Reagentes { N.º 3 Benzidina
N.º 10 Água de Bromo
N.º 30 OHAm 1:1
N.º 33 OHNa ~ 2N
ClH conc.

Condições — Meio amoniacal.

Técnica — 1) Colocar sobre papel 1 gota de ClH conc. aquecido e apertar de encontro ao minério (ou dissolver em ClH conc. em cada se preciso).

2) Tratar alternadamente o papel com gotas de OHNa 2N e água de Bromo, por meio de pipetas capilares (3 vezes).

3) Mergulhar o papel em OHAm 1:1 até todo Br ser destruído; aquecer levemente o papel até não cheirar à OHAm.

4) Juntar 1 gota de Benzidina.

Em presença de Pb aparece cor azulada que se desvanece facilmente com pequenas quantidades de Pb.

Interferências — Mn, Ce, Bi, Tl, Ag, Au, Cu e oxidantes (CrO₄⁼, ferri e ferrocianetos, etc.

Notas — a) Com os minérios sulfurados é preferível empregar ClH a NO₃H para que se não forme SO₄Pb.

Depois de dissolvido o minério, tirar uma gota do líquido quente com uma pipeta capilar e colocá-la sobre papel.

Proceder então como em (2), etc.

b) Quando se suspeite a presença de Mn e Cu, proceder do seguinte modo:

Depois de dissolver o minério em ClH conc., neutrali-

(1) O papel de SZn só é aconselhável na ausência de certos elementos: ver arsénio.

zar o líquido com OHNa e juntar grande excesso de OHNa (1).

Do líquido sobrenadante tirar uma gota e proceder como em (2).

COBALTO

I — Método de pesquisa — Dissolução seguida de reação

Reagentes { N.º 5 — Tiocianeto de mercúrio
N.º 18 — Fluoreto de sódio
N.º 33 — ClH conc.
— Solução dil. de Cl₂ Zn (a 0,5 ‰)

Condições — Ausência de NO₃H.

Técnica — 1) Dissolver (ou fundir se necessário) alguns mg de minério com ácido.

Se se empregar NO₃H, eliminá-lo completamente, levando à secura com gotas de ClH conc.

2) Retomar com 2 gotas de água; do líquido sobrenadante, tirar com uma pipeta, uma gota para o gotet da placa.

Eliminação da interferência do Fe+++ { 3) Juntar um pouco de FNa sólido e agitar com uma vareta; adicionar 1 ou 2 gotas de reagente n.º 5 e 1 gota de Cl₂ Zn. Agitar durante ~ 2 min. com a vareta.
Em presença do cobalto aparece cor azul ou pp. cristalino azul.

Sensibilidade } 0,06 γ Co++
da reação } 1/1.000.000

Interferências — A reação pode considerar-se específica se bem que alguns outros iões também reajam com o tiociancto (2); porém dão colorações diferentes.

Os iões fortemente corados e em grande quantidade mascaram a reação devido à própria coloração.

II — Método de pesquisa — Electrografia.

Reagentes — Os mesmos do que anteriormente.

Electrólitos — Papéis de ClK e tiocianeto de mercúrio + FNa.

Técnica — 1) No dispositivo de electrólise colocar o papel (ou algodão) de ClK humedecido, e papel impregnado de tiocianeto de mercúrio sobre o qual se estende pequena camada de FNa sólido; colocar sobre este o mineral (não pulverizado) e deixar passar a corrente ~ 2-5 minutos.

2) Retirar o 2.º papel, adicionar-lhe 1 gota de ClH conc. + 1 gota do reagente e

(1) Em presença de cobalto e excesso não deve ser tão grande que dissolva o (OH)₂Co.

(2) — a) Se existirem grandes quantidades de cobalto (o que se reconhece pela cor da solução) a reação dá-se mesmo sem se juntar Zu⁺⁺.

b) Se com quantidades moderadas de cobalto, aparecer imediatamente coloração azul, mesmo sem adicionar Zu⁺⁺, deve suspeitar-se da presença de Zu⁺⁺ na solução.

1 gota da solução de Zn^{++} ; agitar com uma vareta. Ao fim de algum tempo (2 a 10 minutos) as fibras do papel tomam coloração azul mais ou menos acentuada.

COBRE

I — Método de pesquisa — Dissolução seguida de reacção.

Reagentes — $\left\{ \begin{array}{l} \text{Papel de FeCy}_6\text{Zn}_2 \\ \text{NO}_3\text{H conc.} \\ \text{ClH conc.} \end{array} \right.$

Condições — Meio clorídrico.

Técnica — 1) Atacar alguns milig. de minério finamente pulverizado, com $\text{NO}_3\text{H conc.}$ ($\sim 1/2$ ml).

— Em presença de quantidades apreciáveis de Cu aparece cor verde azulada.

2) Evaporar o excesso de NO_3H e juntar 1 gota de ClH conc. , evaporar um pouco o excesso de ácido e encher 1 pipeta capilar com esta solução.

3) Ensaïar sobre papel FeCy_6Zn_2 .

Em presença de Cu obtém-se um pp. castanho avermelhado junto ao bico da pipeta, rodeado geralmente por uma auréola azul devida ao ferro.

Em presença de grandes quantidades de ferro lavar a mancha azul com uma pipeta capilar cheia de água. O azul é arrastado para a periferia deixando a descoberto a mancha castanho-avermelhada de Cu.

Interferências (1) — Urânio.

4) Neste caso lavar a mancha com uma pipeta capilar com OHAm . Se a mancha castanho-avermelhada for de Cu, passará a azul (notar então que a mancha azul passa a castanho).

Em presença de urânio a mancha castanha passa a amarelo.

II — Método de pesquisa — Electrografia.

Electrólitos — Papéis de SO_4K_2 e FeCy_6Zn_2 .

Técnica — 1) No dispositivo de electrólise colocar os 2 papéis electrólitos humedecidos com água e em seguida o minério.

Deixar passar a corrente $1/2$ a 2 min.

Em presença de cobre aparece sobre papel mancha castanho avermelhada de ferrocianeto de cobre, às vezes rodeada ou misturada com a cor do azul do ferro.

CRÓMIO

I — Método de pesquisa — Fusão seguida de reacção.

(1) Sobre o papel de FeCy_6Zn_2 a sensibilidade da reacção do urânio é muito pequena; apenas se forma ténue coloração castanho avermelhada.

Grandes quantidades de cu dão mancha verde.

Reagentes $\left\{ \begin{array}{l} \text{N.º Difenilcarbazida} \\ \text{SO}_4\text{H}_2 \text{ 1:1} \end{array} \right.$

Condições — Meio sulfúrico (ou clorídrico).

Técnica — 1) Fundir alguns mg de minério com 4 vezes a mesma quantidade numa mistura em partes iguais de O_2Na_2 e CO_3KNa (ou mesmo só O_2Na_2).

2) Dissolver com gotas de SO_4H_2 1:1.

3) Colocar na placa uma gota da solução anterior e uma gota de difenilcarbazida.

Em presença de Cr, forma-se cor vermelho de cravo.

Nota — Quando se suspeita da presença de molibdatos juntar ácido oxálico antes do reagente.

Sensibilidade $\left\{ \begin{array}{l} 0,8 \gamma \text{ Cr} \\ \text{da reacção } \left\{ \begin{array}{l} 1/625.000 \end{array} \right. \end{array} \right.$

Interferências — Hg, Molibdatos, Vanadatos.

ESTANHO

I — Método de pesquisa — Fusão seguida de reacção sobre papel

Reagentes — Papel de cacotelina (feito na ocasião).

Condições — Meio ácido (ClH).

Técnica — 1) Alguns mg. fundidos com $\text{CyK} + \text{CO}_3\text{NaK}$.

Deixar esfriar e dissolver em ClH conc. ; aquecer.

2) Impregnar um papel com cacotelina; antes deste secar completamente, aplicar uma pipeta capilar com o soluto anterior.

Na presença de Sn forma-se mancha de cor violácea que tende a espalhar-se.

Interferências — Redutores (S^- , S_2O_3^- , Sb^{+++} , Fe^{++} quando em presença de F^- ou S_2O_3^-)

Sensibilidade $\left\{ \begin{array}{l} 0,2 \gamma \text{ Sn} \\ \text{da reacção } \left\{ \begin{array}{l} 1/250.000 \end{array} \right. \end{array} \right.$

Nota — Em presença de Sb e As é preferível calcinar primeiro o minério.

FERRO

I — Método de pesquisa — Dissolução seguida de reacção

Reagentes $\left\{ \begin{array}{l} \text{Papel de FeCy}_6\text{Zn}_2 \\ \text{ClH conc.} \end{array} \right.$

Condições — Meio clorídrico.

Técnica — 1) Dissolver (1) o minério e encher uma pipeta capilar com o líquido resultante da dissolução.

2) Sobre uma lâmina de vidro, colocar um papel de FeCy_6Zn_2 e apoiar sobre ele a pipeta capilar.

(1) O processo de ataque depende do minério. Para aqueles muito facilmente solúveis basta o contacto ácido sobre papel (processo «sandwich»).

Quando o minério é diferentemente atacável convém pulverizar e dissolver em cadinho de porcelana com ácidos ou fundentes se necessário.

Em presença de Fe forma-se *mancha intensamente azul* (conforme a concentração em Fe⁺⁺⁺) que tende a espraíar-se.

II — Método de pesquisa — Electrografia

Electrólitos — Papéis de SO₄K₂ e FeCy₆Zn₂.

Técnica — 1) No dispositivo de electrólise colocar os papéis humedecidos com água, em seguida um pedaço de minério.

Nos pontos em que o minério foi atacado formam-se *manchas azuis*.

FOSFATOS

I — Método de pesquisa — Reacção sobre o mineral

Reagentes { N.º 3 — Benzidina
N.º 2 — Molibdato de Am.º
N.º 13 — Tartarato de amónio (2) (para impedir a reacção de SiO₃[≡])
N.º 28 — Acetato de sódio

Condições — Reagente aquecido; meio azótico.

Técnica — 1) Colocar sobre o papel 1 gota de NO₃H conc., aquecer o papel sobre vidro de relógio e apertar de encontro ao minério pulverizado (de preferência) durante alguns minutos.

2) Juntar uma gota de reagente n.º 2 em solução tartárica (conc.) aquecido.

Em presença de grandes quantidades de PO₃[≡] o papel fica *amarelo*; é o suficiente para o reconhecimento.

Caso contrário juntar 1 gota de benzidina e em seguida gotas de acetato de sódio.

Nos pontos correspondentes ao ataque do minério o papel apresenta *manchas azuis*.

FLUORETOS

I — Método de pesquisa — Ataque seguido de reacção.

Reagentes { N.º 3 Benzidina
N.º 2 Molibdato de Am.º (solução azótica)
N.º 28 Acetato de sódio
N.º 17 Silica em pó
N.º 5 SO₄H₂ conc.

Condições — Ausência de água.

Técnica — 1) Num cad. de Pt. colocar 1 mg de mineral, juntar 1 mg de SiO₂ (se o mineral a não contém ou a tem em pequena quan-

(1) A mesma reacção se pode fazer, aquecendo o mineral e lançando sobre ele os reagentes; o minério fica azul depende do tempo de ataque.

Ou ainda: fazer uma ranhura no mineral e nela deitar uma gota de NO₃H conc.; lavar o ácido para o godet da placa e fazer a reacção anterior.

tidade) e colocar sobre ele um vidro de relógio inferiormente parafinado contendo em suspensão 1 gota de água.

2) Em presença de grandes quantidades de F⁻ a gota *fica turva* o que basta para reconhecimento.

Quando *houver pequenas quantidades*: passar a gota para o «godet» da placa, arrastando-a com jacto de água; juntar 2 gotas de reagente n.º 2 e se aparecer *cor amarela* está caracterizado F⁻; caso contrário juntar 2 gotas de benzidina e reagente n.º 28 até ao dobro do volume existente.

Em presença de F⁻ aparece *cor azul*.

MAGNÉSIO

I — Método de pesquisa — Dissolução seguida de reacção.

Reagentes { N.º 20 Quinalizarina (solução em OHNa, recentemente feita)
OHNa ~ 0,1 N
N.º Água de Bromo

Condições — Meio alcalino.

Técnica — 1) Fundir o minério com CO₃NaK e dissolver com gotas de ClH conc. Evaporar o ácido quase à secura.

2) Juntar 1 gota de água e desta solução tirar 1 gota para o «godet» da placa.

Juntar 2 gotas de reagente (a solução toma cor amarela devido ao ácido).

Deitar gota a gota OHNa 0,1N até a cor virar para violeta e juntar mais OHNa (cerca de metade do volume anterior).

3) Em presença de Mg forma-se coloração ou pp. *azul claro*.

O berílio dá a mesma reacção; a distinção pode fazer-se do seguinte modo:

Na hipótese de estar presente apenas Mg ou Be { 4) Juntar ao precipitado um pouco de água de bromo; se a cor se mantém é devida a Mg; se desaparece é devida a Be.

Na hipótese de estarem ambos presentes { 5) Proceder como em (4) e em seguida: Repetir as reacções desde (2) juntando OHAm ~ 2N em vez de OHNa; em seguida juntar água de bromo. Se a cor azul se mantiver é devida a Be. Se desaparece é devida a Mg.

Sensibilidade da reacção { 0,25 γ Mg
1/200.000

Interferências — Alumínio (só em quantidades muito grandes dando coloração rósea).

Be e terras raras.

II — Método de pesquisa — Electrografia

Reagentes — Cs mesmos que anteriormente

Electrólitos — ClK, ClH conc.

Técnica — 1) Colocar um pedaço de mineral ou pó sobre papel onde se tenha lançado 1 gota de ClH conc. Deixar passar a corrente 5 minutos.

2) Mergulhar em seguida o papel em OHNa ~ 2N e colocá-lo sobre lâmina de vidro.

Deitar sobre o papel 1 gota da solução de quinalizarina recentemente feita dissolvendo 1 cc de OHNa 2N.

3) Nos pontos correspondentes ao ataque do mineral formam-se manchas ou grânulos azuis que caracterizam Mg.

(O reagente difunde-se pelo papel num tom violáceo para azulado perfeitamente distinto da cor de Mg.

Nota — O ferro não interfere — Quando há compostos de ferro que tenham sido dissolvidos pelo contacto com ClH conc., depois de se introduzir o papel em OHNa, forma-se (OH)₃Fe acastanhado que não interfere com a pesquisa de Mg.

MAGNESITE E DOLOMITE

Diferenciação

I — Método de pesquisa — Reacção sobre o mineral.

Reagentes { N.º 7 Difenilcarbazida
OHNa ~ 0,1N

Condições — Meio alcalino.

Técnica — 1) Colocar 1 mg. de minério finamente pulverizado, num tubo de centrifugação.

Juntar 1 gota de OHNa 0,1N e 1 gota de reagente n.º 7; aquecer levemente.

2) Ao fim de 5 minutos esgotar o líquido com uma pipeta capilar e substituí-lo por água quente. Lavar o pó por este processo até que as águas de lavagem sejam incolores.

3) Observar agora o minério.

No caso de se apresentar fortemente corado-(rosado) trata-se de magnesite.

Caso contrário trata-se de dolomite ou material estranho.

Confirmação de Dolomite 4) Sobre uma lâmina de Pt, aquecer ao rubro alguns mg. do minério (a fim de destruir o carbonato complexo).

Repetir a reacção anterior; se agora der positivo o mineral é dolomite.

MANGANÉS

I — Método de pesquisa — Dissolução seguida de reacção.

Reagentes { N.º 11 Solução saturada de NO₃Ag
N.º 30 OHAm ~ 3N

Condições — Meio amoniacal; ausência de halogeneos.

Técnica — 1) Dissolver alguns mg. de minério em ClH ou NO₃H conc. (conforme os casos. Cadinho ou porcelana).

Quando se empregar ClH: evaporar o ácido à secura, retomar por gotas de NO₃H conc. (1 gota de cada vez) até eliminar todo Cl⁻.

2) Dissolver com 2 gotas de água; encher 1 pipeta capilar com o líquido sobrenadante e colocar 1 gota sobre papel Whatman.

3) Juntar 1 gota de OHAm ~ 3N e 1 gota de soluto amoniacal de NO₃Ag. Aquecer levemente.

Em presença de Mn forma-se coloração castanha ou pp. negro.

Interferências — Hidróxidos corados (por mascararem a cor).

Halogeneos; cromatos.

Sensibilidade { 0,05 γ Mn++
da reacção { 1/1.000.00

2.º processo

Reagentes { Soluções de NO₃Ag a 01 %
Persulfato de amónio sólido
Ácido sulfúrico conc.

Condições — Ausência de halogeneos.

Técnica — 1) Proceder como na alínea 1) da técnica anterior.

2) Do líquido sobrenadante tirar 1 gota com uma pipeta capilar e colocá-la um cadinho de porcelana. Juntar 1 gota de SO₄H₂ conc. e 1 gota de soluto de NO₃Ag e alguns miligramas de persulfato sólido, agitar e aquecer levemente.

Em presença de manganés forma-se coloração rósea-violácea devido ao anião Mn O₄.

Sensibilidade { 0,1 γ Mn++
da reacção { 1/500.000

Interferências — Aniões que reajam com Ag⁺. Iões fortemente corados (por mascararem a cor).

Em presença de CrO₄⁼ pode proceder-se do seguinte modo:

Partindo do líquido neutro ou acético, pp. CrO₄⁼ com Ag⁺ (num tubo de centrifugação). Do líquido sobrenadante tirar uma gota da solução e proceder como em (2), etc.

MOLIBDÉNIO

A) Aplicação dos compostos de Mo que por ataque não formam molibdatos:

Método de pesquisa — Dissolução seguida de reacção.

Reagentes { N.º 33 — ClH conc.
N.º 15 — Tocianeto de amónio
N.º 14 — Tiosulfato de sódio

Condições — Mo no estado trivalente (preferência Cl_3Mo)

- Técnica* — 1) Dissolver (1) o minério em ClH conc.; evaporar um pouco o excesso do ácido.
2) Passar para a placa uma gota da solução; juntar uma gota numa solução conc. de $S_2O_3^{2-}$ e imediatamente (2) a seguir uma gota de solução $SCyAm$; agitar com uma vareta.

Na presença de Mo, aparece *coloração carmezim ou cor de flor de olaia*.

Interferências — Os tungstatos interferem quando da redução por $S_2O_3^{2-}$ dando cor azul (ver W) juntar tartarato para impedir a reação.

- 2) Deve juntar-se rapidamente o SCy^- a seguir ao $S_2O_3^{2-}$ porque este leva facilmente a redução aos óxidos castanhos de Mo.

Se existir muito Mo, diluir a solução porque se torna impossível evitar a formação dos óxidos.

B) Aplicação aos compostos de molibdénio no estado de molibdatos.

Método de pesquisa — Dissolução (com NO_3H) seguida de reação sobre papel ou sobre placa

Reagentes { Papel de xantogenato de cádmio.
 $ClH \sim 2N$

Condições — Meio neutro ou levemente ácido (clorídrico).

- Técnica* — 1) Atacar o minério pulverizado ou não (conforme os casos, com NO_3H conc.) Alguns mg em cadinho de porcelana.
2) Evaporar o excesso do ácido; juntar uma gota de OH_2 . Encher uma pipeta capilar com a solução e aplicá-la sobre o papel de xantogenato de cádmio. Expor aos vapores de amoníaco para neutralizar o excesso do ácido.
3) Juntar 1 ou 2 gotas de $ClH \sim 2N$.

Em presença dos molibdatos aparece ao fim de um minuto *cor rosada* que se vai acentuando progressivamente.

Nota — Também se pode fazer a reação sobre placa e juntar xantogenato de potássio sólido. Em presença de grandes quantidades de molibdato formam-se gotas oleosas negras sobrenadando o líquido.

NIQUEL

I — *Método de pesquisa* — Dissolução seguida de reação.

Reagentes { N.º 36 Dimetiglióxima (solução alcoólica a 1%)
N.º 30 OHAM $\sim 3N$

Condições — Meio neutro amoniacal ou acético; ausência de oxidantes enérgicos (NO_3H).

- Técnica* — 1) Fundir ou dissolver em ácido alguns mg. de minério. Se se empregar NO_3H , eliminá-lo evaporando com gotas de ClH conc. (1 de cada vez).

- 2) Impregnar papel Watman numa solução levemente aquecida, de reagente n.º 36 e deixar secar.
3) Evaporar o ácido (do ataque) à secura e retomar por água.

Encher uma pipeta capilar com o líquido sobrenadante e aplicá-la sobre papel primitivamente preparado.

Expor aos vapores de amoníaco ou juntar 1 gota de amónia.

Em presença de Ni aparece *cor vermelho-rosada*.

Sensibilidade da reação { 0,015 γ Ni
1/3.300.000

Interferências — Alguns iões interferem:

Fe^{++} dando coloração análoga ao Ni (sem interesse no caso dos minérios).

Co^{++} e Fe^{+++} conjuntamente dão precipitado ou coloração vermelho-acastanhado que mascaram Ni.

Em presença de grande quantidade de Co e Fe pode proceder-se do seguinte modo:

Num tubo de centrifugação deitar $\sim 1/2$ da solução e juntar $OHAn$ para precipitar Fe e Co (parcialmente), do líquido sobrenadante tirar 1 gota com pipeta capilar e aplicá-la sobre o papel dimetiglióxima. Deixar secar; mesmo com pequenas quantidades de Ni aparece *mancha rosada* contrastando com a cor acastanhada devida ao cobalto.

Se a reação for feita na placa, ao fim de algum tempo, observa-se ligeiro precipitado *rosado* sobrenadando o líquido acastanhado.

II — *Método de pesquisa* — Electrografia.

Electrólitos — Papéis de ClK e dimetiglióxima.

- Técnica* — 1) No dispositivo de electrólise colocar papel de ClK (humedecido) e papel embebido em dimetiglióxima o qual se humedece com $OHAn \sim 3N$. Sobre este colocar um fragmento de minério e deixar passar a corrente ~ 2 minutos.

- 1) Em presença de Ni forma-se sobre o papel *manchas vermelho-rosadas*; a par destas podem notar-se manchas vermelho-acastanhadas devido a cobalto e ferro.

SILICATOS

Método de pesquisa — Ataque e reação

Reagentes { N.º 3 — Benzidina
N.º 2 — Molibdato de amónio
N.º 28 — Acetato de sódio
N.º 18 — Fluoreto de Na
N.º 35 — SO_4H_2 conc.

Condições — Ausência de água

Técnica — 1) Num cadinho de platina 1 mg. de minério; juntar ~ 1 mg. de FNa e 1/2 ml de SO₄H₂ conc.

Aquecer o cadinho tapado com um vidro de relógio parafinado inferiormente, contendo em suspensão 1 gota de água.

2) Grandes quantidades de SiO₂ dão a turvação da gota.

Pequenas quantidades: Passar a gota para o godet arrastando-a com água. Juntar gotas de molibdato de Am.^o (se ficar amarelo é suficiente para o reconhecimento) e 1 gota de benzidina.

Em seguida reagente 28 até ao dobro do volume inicial.

Em presença de SiO₂ aparece cor azul.

SULFURETOS

Método de pesquisa — Acção directa do reagente sobre o minério

Reagentes - N.^o 1 — Iodo-azoteto de sódio.

A) Grandes quantidades em substâncias não muito compactas.

Técnica — 1) Colocar sobre o minério 1 gota de reagente.

Em presença de S⁼ desenvolvem-se imediatamente bolhas gasosas, visíveis à simples vista ou melhor à lupa; o reagente perde a cor amarela do iodo.

B) Pequenas quantidades — (ou substâncias muito compactas).

1) Pulverizar bem o minério e colocar no fundo dum tubo de centrifugação alguns grão de pó.

2) Juntar 1 gota de reagente e aquecer levemente.

Junto às paredes do tubo vê-se litarem-se bolhas gasosas que denunciam sulfuretos.

Interferências — Aniões selenídrico e telurídrico, o enxofre livre não dá esta reacção.

Sensibilidade { 0,03 γ S⁼
da reacção { 1/100.000

TITÂNIO

I — Método de pesquisa — Dissolução seguida de reacção

Reagentes { N.^o 12 — Ácido cromotrópico (sólido)
{ N.^o 35 — SO₄H₂ conc.

Condições — Ausência de NO₂H

Técnica — 1) Tratar alguns mg de minério pulverizado com 3 gotas de SO₄H₂ conc. e aquecer até fumos brancos.

2) Deixar esfriar e juntar grãos de ácido cromotrópico sólido.

Em presença de Ti forma-se cor violeta.

Interferências — A reacção é específica; apenas quando haja muito Fe⁺⁺⁺ e WO₄⁼ é preciso reduzi-los a sais osos (empregar Cl₂Sn em solução clorídrica).

Sensibilidade { 5 γ de TiO₂
da reacção { 1/10.000

II — Método de pesquisa — Electrografia

Electrólitos { Papel de ClK
{ Papel de ácido cromotrópico (em sol. de SO₄H₂ ~ 2 N)

Técnica — 1) Colocar no dispositivo de electrólise os papéis e dispor uma camada fina de minério grosseiramente pulverizado sobre eles.

Deixar passar a corrente 2—5 min.

2) Nos pontos correspondentes ao ataque do minério aparecem sobre o papel manchas avermelhadas.

Nota — Com minérios facilmente atacáveis, basta o processo «sandwich» — Obtém-se imediatamente manchas características.

TUNGSTÊNIO

I — Método de Pesquisa — Fusão seguida de reacção.

Reagentes { N.^o 19 Cloreto estano
{ N.^o 33 ClH conc.
{ N.^o 15 Tiocianeto de Amónio

Condições — Meio fortemente clorídrico

Técnica — 1) Fundir alguns mg. de min. com O₂Na₂ (cadinho de prata).

2) Dissolver em ClH conc. Com uma pipeta capilar tirar 1 gota de líquido.

3) Sobre papel Whatman colocar 1 gota de ClH conc. seguida da gota do líquido a ensaiar.

Juntar agora 1 gota de Cl₂Sn. Em presença de WO₃ aparece cor azul.

Se existir — 4) Juntar 1 gota de SCy⁻. Em volta do do centro azul (tungstênio) aparece mancha vermelho-alaranjada (Mo).

a qual desaparece com ClH conc

1) A reacção pode-se fazer doutro modo.

2) A solução obtida (ClH conc.) juntar gotas de Cl₂Sn (mesmo no cad.).

Em presença de quantidades apreciáveis de W aparece imediatamente cor azul.

URÂNIO

I — Método de pesquisa — Dissolução seguida de reacção

Reagentes { Papel de FeCy_6K (1)
Amônia ~ 3N

Condições — Solução neutra ou acética.

Técnica — 1) Fundir alguns mg. de min. com $\text{CO}_3\text{KNa} + \text{O}_2\text{Na}_2$.

2) Dissolver em ClH conc. e evaporar à *secura*.

(evaporar bem o ácido ou neutralizá-lo com OHAm e juntar 1 gota de ácido acético).

Quando há pouco Fe { 3) Deixar esfriar, juntar 1 gota de água, encher 1 pipeta capilar e aplicar sobre papel de FeCy_6K . Uma *mancha castanha* indica U (na ausência de Cu).

4) No caso de se ignorar se existe ou não Cu, (2) apoiar sobre a mancha uma pipeta capilar com OHAm .

No caso de Urânio a mancha passa a amarela.

No caso de Cobre a mancha passa a azul.

5) Quando houver muito Fe ou Cu precipitá-los, a quente com $\text{CO}_3^{=}$ e do líquido límpido tirar 1 gota, acidificá-la com ácido acético e proceder como em 3.

Sensibilidade da reacção { 0,92 γ U
1/54.000

ZINCO

I — Método de pesquisa — Dissolução seguida de reacção

Reagentes { N.º 5 — Tiocianeto de mercúrio
N.º 6 — Solução diluída do cobalto
N.º 18 — Floreto de sódio (sólido)
N.º 33 — ClH conc.

Condições — Meio fortemente clorídrico; ausência ou pequena concentração de NO_3H .

Técnica — 1) Colocar sobre papel Whatman 1 gota de ClH conc.; espalhar sobre este uma camada de minério fortemente pulverizada; apertar entre duas lâminas de vidro.

Deixar alguns minutos (2 — 5).

2) Sacudir o pó do papel o mais possível; fazer a reacção no verso do papel.

3) Colocar de novo o papel sobre lâmina de vidro, juntar alguns mg de FNa

(1) Feito na ocasião.

(2) Dada pequena sensibilidade da reacção para o urânio, em ação às do cobre e ferro, quando houver pouco urânio é preferível proceder como na alínea (5).

sólido e agitar com uma vareta até toda a cor amarelo-esverdeada (Fe^{+++}) desaparecer.

4) Juntar 1 gota da solução de cobalto e 1 gota da solução de tiocianeto.

Agitar com uma vareta durante 2 minutos.

Ao fim de 2 — 10 minutos aparece *côr azul* que se acentua progressivamente.

Interferências — Reacção quase específica.

O cobalto em grandes quantidades interfere dando a mesma cor azul.

O cobre em presença do zinco dá precipitado de coloração azul-violeta (característica do zinco; sendo assim é desnecessário juntar a solução de cobalto).

Em presença de muito cobalto pode proceder-se do seguinte modo:

Num tubo de centrifugação deitar ~ $\frac{1}{2}$ ml da solução e juntar OHNa em excesso (até dissolver todo $(\text{OH})_2\text{Zn}$). Tirar 1 gota da solução límpida para o godet da «placa de gotas»; neutralizar com ClH conc. e juntar ClH em excesso; juntar então 1 gota reagente N.º 5 e depois 1 gota de reagente N.º 6; agitar com uma vareta, etc.

Sensibilidade da reacção { 0,03 γ Zn^{++}
1/300.000

II — Método de pesquisa — Electrografia

Reagentes — Os mesmos que anteriormente

Electrólitos — ClK , tiocianeto de mercúrio com FNa em solução (papéis de).

Técnica — 1) Embeber um papel com uma solução de tiocianeto de Hg; colocar sobre ele alguns mg de FNa sólido e agitar com 1 vareta até se dissolver, juntar 1 gota de ClH .

2) Estender sobre o papel uma camada de minério (sem ser finamente pulverizado).

3) Colocar o papel no dispositivo de electrólise e deixar passar a corrente 5 min.

4) Sacudir o pó e fazer a reacção no verso do papel.

Juntar ClH conc., se parece cor vermelha de $(\text{SCy})_2\text{Fe}$ juntar mais FNa até tudo se dissolver.

5) Proceder com em (4) do processo anterior.

QUADRO N.º 3

Pesquisa dos principais elementos nalguns minerais segundo os métodos e técnicas da micro-análise (1)

Minerais	Composição		Método de ataque	«Tomas» para a Análise	Tempo de Ataque	Reagente empregado	Nitidez da gota ou mancha coradas	Caracterização		OBSERVAÇÕES
	Qualitativa	Percentagem						Positiva	Negativa	
Antimonite	Sb	Sb = 56,43 %	Processo «sandwich» (contacto acido — NO ₃ H)	Alguns mg (camada de grão grosseiro)	~ 2 min	Rodamina B	Mancha muito nítida	Sb		
			Electrografia	»	~ 2 min	»	»	Sb		
	Pb	Pb n.d.	Dissolução em ClH	Alguns mg		Benzidina	—	—	Pb	
	Zn	Zn — n.d.	Dissolução em ClH	»		Tiocianeto de mercúrio + FNa	Leve coloração	Zn		
	S =	S — n.d.	Reagente sobre o minério	»	Instantaneo	Iodo + Azoteto de sódio	Fortemente positivo	S =		
Arsenopirite	As	As — n.d.	Electrografia	Pedaço n. pulv.	~ 3 min	Papel de SZn	Mancha nítida	As		
	Fe	Fe — n.d.	»	»	~ 1 min	Papel de Fe Cy ₆ Zn ₂	»	Fe		
	Sb	Sb — n.d.	Dissolução em NO ₃ H + ClH	Alguns mg.		Rodamina B	—		Sb	
	Zn	Zn — n.d.	»	»		Tiocianeto de mercúrio + FNa	—		Zn	
		S =	S — n.d.	Reagente sobre o minério	»	Instantaneo	Iodo + Azoteto de sódio	Fortemente positivo	S =	
Bauxite	Al	Al ₂ O ₃ = 38,81 %	»	~ 1 mg		Quinalizarina + Ac.º Acético	Coloração intensa	Al		
	Si O ₂	Si O ₂ = 28,39 %	Ataque com FH (FNa + SO ₄ H ₂)	Alguns mg		Reacção da gota de água + benzidina	»	Si O ₂		
	Ti	Ti — n.d.	Ataque com SO ₄ H ₂	»		Acido cromotrópico sólido	—		Ti	
	Fe	Fe — n.d.	Fusão com CO ₃ Na K	»		Papel de Fe Cy ₆ Zn ₂	Mancha muito intensa	Fe		
Berilo	Be	Be = 13,0 %	Fusão com OH Na	»		Quinalizarina	Intensa coloração	Be		
			Electrografia	Camada de grão grosseiro		»	»	Be		
	Mg	Mg — n.d.	Fusão com OH Na (no mesmo ensaio anterior)	Alguns mg		»	—		Mg	
	Al	Al — n.d.	»	»		Quinalizarina + Ac.º Acético	Intensa coloração	Al		
	Mn	Mn — n.d.	»	»		Nitrato de prata Amoniacal	Tenue coloração	Vestig. Mn		
	Fe	Fe — n.d.	»	»		Papel de Fe Cy ₆ Zn ₂	Tenue coloração	Vestig. Fe		

(1) a) Neste quadro e nos seguintes, vão apenas mencionados os métodos de ataque e o principal reagente utilizado na caracterização, não sendo mencionados os processos de «separação» empregados (quando esta foi necessária), devendo entender-se que as pesquisas foram feitas segundo as técnicas atrás indicadas.
 b) Cada resultado corresponde, na grande maioria dos casos, a várias pesquisas feitas ou sobre vários fragmentos da mesma amostra ou de amostras diversas.

QUADRO N.º 4

Minerais	Composição		Método de Ataque	«Tomas» para a Análise	Tempo de Ataque	Reagente empregado	Nitidez da gota ou mancha coradas	Caracterização		OBSERVAÇÕES
	Qualitativa	Porcentagem						Positiva	Negativa	
Blenda	Zn	SZn = 80,28 %	Processo «sandwich» (contacto ácido — CIH conc.)	Alguns miligramas Pequena camada de grão grosseiro	~ 2 min	Tiocianeto de mercúrio + solução de cobalta	Mancha intensamente corada	Zn		
			Electrografia	Pequeno pedaço não pulverizado	~ 3 min	Papel de Tiocianeto de mercúrio + FNa (etc.)	»	Zn		
	Sb	S ₃ Sb ₂ = 3,88 %	Contacto ácido (NO ₃ H)	Pedaço compacto	~ 3 min	Rodamina B	Coloração leve mas nítida	Sb		
	Pb	S Pb — 3,88 %	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 5 min	Papel de CrO ₄ Ba	—		Pb	
			Dissolução em CIH	Alguns miligramas	—	Benzidina	coloração acentuada	Pb		
	Fe	Fe ₂ O ₃ = 3,50 %	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 3 min	Papel de FeCy ₆ Zn ₂	Mancha muito nítida	Fe		
			Dissolução em CIH (no mesmo ensaio da pesquisa de Pb)			»	»	Fe		
	SiO ₂	SiO ₂ = 8,29 %	Ataque com FH (FNa + SO ₄ H.)	Alguns mg.	—	Reacção da gota de água + Molibdato + benzidina	Intensa coloração	Si O ₂		
S ⁼	S ⁼ — n. d.	Reagente sobre o minério	Minério compacto	Instantâneo	Iodo-Azoteto de sódio (aquecido)	Fortemente positivo	S ⁼			
Bornite	Cu	Cu — n.d.	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 2 min	Papel de FeCy ₆ Zn ₂	»	Cu		
	Fe	Fe — n.d.	»	»	~ 4 min	»		Fe		
			Dissolução em NO ₃ H	~ 1 mg		»	Fortemente positivo	Fe		
	S ⁼	S ⁼ — n.d.	Reagente sobre o minério	Minério pulverizado ~ 1 mg	Instantâneo	Iodo-Azoteto de sódio (aquecido)	»	S ⁼		
Bornonite	Cu	Cu — n.d.	Electrografia	Camada de grão grosseiro	~ 5 min	Papel de FeCy ₆ Zn ₂	—	—	Cu	
			Dissolução em NO ₃ H + CIH	Alguns mg		»	Regularmente positivo	Cu		
	Pb	Pb — n.d.	» (mesmo ataque anterior)	»		Benzidina	Intensa coloração	Pb		
	Sb	Sb — n.d.	»	»		Rodamina B	»	Sb		
	S ⁼	S ⁼ — n.d.	Reagente sobre o minério (pulverizado)	»	Ao fim de ~ 1 min	Iodo-Azoteto de sódio (aquecido)	Fortemente positivo	S ⁼		

QUADRO N.º 5

Minerais	Composição		Método de Ataque	«Tomas» para a Análise	Tempo de Ataque	Reagente empregado	Nitidez da gota ou mancha coradas	Caracterização		OBSERVAÇÕES
	Qualitativa	Porcentagem						Positiva	Negativa	
Calcopirite	Cu	Cu — n.d.	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 2 min	Papel de Ferrocianeto de zinco	Regularmente positivo	Cu		
	Fe	Fe — n.d.	(No mesmo ensaio anterior)	»	»	»	Intensa coloração	Fe		
	Pb	Pb — n.d.	Electrografia	»	»	Papel de CrO_4K_2	»	Pb		
	S ⁼	S ⁼ — n.d.	sobre o minério (pulverizado)	Alguns mg	Imediato	Iodo-Azoteto de sódio	Fortemente positivo	S ⁼		
Calcosina	Cu	Cu — n.d.	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 1/2 min	Papel de FeCy_6Zn_2	Mancha intensamente corada	Cu		
	S ⁼	S ⁼ — n.d.	Reagente sobre o minério (pulverizado)	Alguns mg	Instantâneo	Iodo-Azoteto de sódio	Fortemente positivo	S ⁼		
Cassiterite	Sn	Sn = 72,75 %	Fusão com $\text{CyK} + \text{CO}_3\text{NaK}$	~ 1 mg	—	Papel de Cacotelina	Mancha intensamente corada	Sn		
	Fe	Fe — n.d.	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 4 min	Papel de FeCy_6Zn_2	»	Fe		
Covelina	Cu	Cu — n.d.	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 1/2 min	Papel de FeCy_6Zn_2	Mancha intensamente corada	Cu		
	S ⁼	S ⁼ — n.d.	Reagente sobre o minério (pulverizado)	Alguns mg	Instantâneo	Iodo-Azoteto de sódio	Fortemente positivo	S ⁼		
Cromite	Cr	Cr_2O_3 — 46,60 %	Fusão com $\text{O}_2\text{Na}_2\text{I}$	~ 2 mg	—	Difenilcarbazida	Intensa coloração	$\text{Cr}(\text{CrO}_4^=)$		
			No mesmo ensaio anterior			Quinalizarina + Ácido acético	»	Al		
	Al	Al_2O_3 — 19,30 %	Electrografia	Fina camada de grão grosseiro	~ 5 min	Papel de Quinalizarina	Mancha leve mas nítida	Al		
			Electrografia	»	~ 5 min	Papel de FeCy_6Zn_2	—	—	Fe	
	Fe	FeO — 14,80 %	Processo «sandwich» (CIH con.)	»	~ 1 min	»	Mancha intensamente corada	Fe		
	Mg	MgO — 7,65 %	Electrografia	»	~ 3 min	Papel de Quinalizarina	»	Mg		
	Mn	MnO — 2,41 %	Não pesquisado	—	—	—	—	—	—	
	Ca	CaO — 1,75 %	Não pesquisado	—	—	—	—	—	—	
	SiO_2 — 11,56 %	Ataque por FH ($\text{FNa} + \text{SO}_4\text{H}_2$)	Alguns mg	—	Reacção da gota de água + Malibdato + benzidina	Intensa coloração	SiO_2			
Dolomite			Reagente sobre o minério (pulverizado)	»		Difenilcarbazida	—		Mg	Diferenciação da Magnesite (ver técnica)
	Mg	Mg — n.d.	Minério calcinado + reagente	»		»	Resíduo intensamente corado	Mg		

QUADRO N.º 6

Minerais	Composição		Método de ataque	«Tomas» para a Análise	Tempo de Ataque	Reagente empregado	Nitidez da gota ou mancha coradas	Caracterização		OBSERVAÇÕES	
	Qualitativa	Percentagem						Positiva	Negativa		
Esmaltite-cloantite (origem desconhecida)	Co	Co — n.d.	Electrografia	Pedaco não pulverizado	~ 1/2 min	Papel de Tiocianeto de mercúrio + FNA	Intensa coloração	Co		Não foi necessário juntar Zn ⁺⁺ Confirmado pela dissolução	
			Dissolução em NO ₃ H	~ 2 mg	»	»	»	Co			
	Ni	Ni — n.d.	Electrografia	Pedaco não pulverizado	~ 1/2 min	Papel de dimetilglióxina + OHAm	Manchas de intensa coloração (misturadas com manchas de Co + Fe)	Ni (Co + Fe)			
			Dissolução em NO ₃ H (mesmo ensaio de Co)	~ 2 mg	»	»	Manchas de intensa coloração (separação capilar de Co)	Ni			
	Sb	Sb — n.d.	»	»		Papel de Rodamina B	—	Sb			
	Cu	Cu — n.d.	Electrografia	»	~ 2 min	Papel de FeCy ₆ Zn ₂	—	—	Cu		
	Zn	Zn — n.d.	Dissolução em NO ₃ H	~ 2 mg		Tiocianeto de mercúrio (depois de separação do Co)	Tenue coloração	Vestígios Zn			
	Pb	Pb — n.d.	Dissolução em NO ₃ CIH	~ 2 mg		Benzidina	—		Pb		
	As	As — n.d.	Electrografia	Pedaco não pulverizado	~ 2 min	Papel de Cl ₂ Sn	Mancha de intensa coloração	As			
S=	S= n.d.	Sobre o minério (pulverizado)	~ 2 mg	Imediato	Iodo-Azoteto de sódio	Nítido	S=				
Galena	Pb	Pb — n.d.	Electrografia	Pedaco não pulverizado	~ 4 min	Papel de CrO ₄ Ba	Mancha muito nítida	Pb			
			Dissolução em CIH	~ 1 mg	»	Benzidina	Intensa coloração	Pb			
	S=	S= — n.d.	Reagente sobre minério (não pulverizado)		Instantâneo	Iodo-Azoteto de sódio (aquecido)	Fortemente positivo	S=			
Galena	Pb	Pb — n.d.	Dissolução em CIH	~ 2 mg		Benzidina	Intensa coloração	Pb			
	Ni	Ni — n.d.	(ataque anterior)	»		Dimetilglióxina + OHAm separação capilar de Co	Mancha nítida	Ni			
	Co	Co — n.d.	»	»		Tiocianeto de mercúrio + Zn ⁺⁺	»	Co			
	S=	S= — n.d.	Reagente sobre minério (pulverizado)	»	Instantâneo	Iodo-Azoteto de sódio	Fortemente positivo	S=			
Granada almandina	Al	Al — n.d.	Fusão com CO ₃ NaK	»		Quinalizarina (+ Ac.º Acet.º)	Intensa coloração	Al			
	SiO ₂	SiO ₂ — n.d.	»	»		Reacção da gota de água + molibdato + benzidina	»	SiO ₂			
	Mg	Mg — n.d.	»	»		Quinalizarina	»	Mg			
	Fe	Fe — n.d.	»	»		FeCy ₆ Zn ₂	»	Fe			
	Mn	Mn —	»	»							

QUADRO N.º 7

Minerais	Composição		Método de ataque	«Tomas» para a Análise	Tempo de Ataque	Reagente empregado	Nitidez da gota ou mancha coradas	Caracterização		OBSERVAÇÕES
	Qualitativa	Percentagem						Positiva	Negativa	
Garnierite (origem desconhecida)	Ni	Ni — n.d.	Fusão com $\text{CO}_2 \text{ Na K} + \text{O}_2 \text{ Na}_2$	Alguns mg		Dimetilglióxima + OHAm	Intensa coloração	Ni		
			Processo «sandwich» (CIH)	Camada de grão grosseiro	~ 3 min	»	»	Ni		
	Mg	Mg. — n.d.	Na fusão anterior			Quinalizarina	Intensa coloração	Mg		
	Al	Al — n.d.	»			Quinalizarina + Ác.º Acético	»	Al		
	Cr		»			Difenilcarbazida	—		Cr ($\text{CrO}_4^{=}$)	
	Si O_2	Si O_2 — n.d.	Ataque por FH ($\text{FNa} - \text{SO}_4 \text{ H}_2$)	Alguns mg		Reacção da gota de água + Molibdato + benzidina	Intensa coloração	Si O_2		
Ilmenite	Ti	Ti — n.d.	Ataque com $\text{SO}_4 \text{ H}_2$	Camada de grão grosseiro		Ácido cromotrópico sólido	»	Ti		
	Fe	Fe — n.d.	Processo «sandwich» (CIH)	Alguns mg	~ 1 min	Papel de $\text{Fe Cy}_6 \text{ Zn}_2$	Mancha muito nítida	Fe		
	Al	Al — n.d.	Fusão com $\text{S}_2 \text{ O}_7 \text{ K}_2$	»		Quinalizarina + Ác.º Acético	Gota de leve coloração	Al		
Jamesonite	Sb	Sb — n.d.	Processo «sandwich» (CIH)	Pequenos farrapos	~ 1 min	Rodamina B	Mancha intensamente corada	Sb		
	Pb	Pb — n.d.	Dissolução em CIH	»		Benzidina	Intensa coloração	Pb		
	S=	S= — n.d.	Reagente sobre o minério		Imediato	Iodo-Azoteto de sódio	Fortemente positivo	S=		
Magnetite	Fe	Fe — n.d.	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 1 min	Papel de $\text{Fe Cy}_6 \text{ Zn}_2$	Mancha muito nítida	Fe		
Malaquite	Cu	Cu — n. d.	Contacto ácido (papel de $\text{FeCy}_6 \text{ Zn}_2 + \text{CIH}$)		~ 1/2 min	»	Mancha intensamente corada	Cu		
Molibdenite	Mo	Mo — n.d.	Ataque por vapor ácido (CIH)		~ 4 min	Tiocianeto de amónio + Tio-sulfato de sódio	»	Mo		Caracterização feita directamente sobre pequena inclusão do mineral em quartzo
			Ataque por vapor ácido $\text{NO}_3 \text{ H}$		~ 4 min	Papel de xantogenato de potássio	»	Mo		
	S=	S= — n.d.	Reagente sobre o minério		Imediato	Iodo-Azoteto de sódio (aquecido)	Fortemente positivo	S=		
Pirite	Fe	Fe — n.c.	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 1/2 min	Papel de $\text{FeCy}_6 \text{ Zn}_2$	Mancha intensamente corada	Fe		
	Cu	Cu — n.d.	Dissolução em $\text{NO}_3 \text{ H} + \text{ClK}$	Alguns mg		»	Mancha tenue	Cu		
	Sb	Sb — n.d.	»	»		Rodamina B	Leve coloração	Sb		
	Zn	Zn — n.d.	»	»		Tiocianeto de mercúrio + Co^{++}	Mancha de leve coloração	Zn (Vestígios)		
	S=	S= — n.d.	Reagente sobre o minério		Instantâneo	Iodo + Azoteto de sódio (aquecido)	Fortemente positivo	S=		

QUADRO N.º 8

Minerais	Composição		Método de Ataque	«Tomas» para a Análise	Tempo de Ataque	Reagente empregado	Nitidez da gota ou mancha coradas	Caracterização		OBSERVAÇÕES
	Qualitativa	Porcentagem						Positiva	Negativa	
Pirolusite	Mn	Mn = 42,97 %	Dissolução em ClH	~ 1 mg	—	Benzidina	Intensa coloração	Mn		
			Dissolução em NO ₃ H	~ 1 mg		Nitrato de prata Amoniacal	»	Mn		
	Fe	Fe — n.d.	Contacto ácido — (ClH)		~ 1 min	Papel de FeCy ₆ Zn ₂	»	Fe		
Siderite	Fe	Fe — n.d.	Contacto ácido (papel de FeCy ₆ Zn ₂ + ClH)		~ 1 min	»	»	Fe		
Tenantite	Cu	Cu — n.d.	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 1/2 min	»	»	Cu		
	As	As — n.d.	»	»	~ 2 min	Papel de Cl ₂ Sn	Mancha muito nítida	As		
	Sb	Sb — n.d.	Dissolução em NO ₃ H + ClH	Alguns mg.		Rodamina B	Intensa coloração	Sb		
	Zn	Zn — n.d.	»	»		Tiocianeto de mercúrio + FNa	Indeciso		Zn ?	
	Fe	Fe — n.d.	»	»		Tiocianeto	Intensa coloração	Fe		
	S ⁼	S ⁼ — n. d.	Reagente sobre o minério	—	Imediato	Iodo-Azoteto de sódio	Fortemente positivo	S ⁼		
Tetraedrite	Cu	Cu — n.d.	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 1/2 min	Papel de FeCy ₆ Zn ₂	Mancha muito nítida	Cu		
	Sb	Sb — n.d.	»	»	~ 2 min	Papel de Rodamina	»	Sb		
			Contacto ácido (NO ₃ H)		~ 2 min	»	»	Sb		
	Zn	Zn — n.d.	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 2 min	Tiocianeto de mercúrio + FNA	»	Zn		
			Dissolução em NO ₃ H + ClH	Alguns mg		»	»	Zn		
	Fe	Fe — n.d.	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 5 min	Papel de FeCy ₆ Zn ₂	—		Fe	
			Dissolução em NO ₃ H + ClH (no mesmo ensaio anterior)	Alguns mg		»	Mancha leve mas nítida	Fe		
	Pb	Pb — n.d.	»	»		Benzidina	—		Pb	
Mn	Mn — n.d.	»	»		»	—		Mn		
S ⁼	S ⁼ — n.d.	Reagente sobre o minério (pulverizado)	»	Instantaneo	Iodo-Azoteto de sódio	Fortemente positivo	S ⁼			
Zinkenite (Origem desconhecida)	Pb	Pb — n.d.	Dissolução em NO ₃ H + ClH	»		Benzidina	Mancha nítida	Pb		
	Sb	Sb — n.d.	Electrografia	Pedaço não pulverizado	~ 2 min	Rodamina B	»	Sb		
			Contacto ácido (NO ₃ H)	»	~ 2 min	»	»	Sb		
	Zn	Zn — n.d.	Electrografia	»	~ 2 min	Tiocianeto de mercúrio + FNa	»	Zn		
			Contacto ácido ClH)	»	~ 5 min	»	»	Zn		
S ⁼	S ⁼ — n.d.	Reagente sobre o minério	—	Imediato	Iodo-Azoteto de sódio a quente	Fortemente positivo	S ⁼			
Wolframite	W	WO ₃ — 65 %	Fusão com CyK + CO ₃ KNa	Alguns mg.	—	Redução (óxidos azuis)	Intensa coloração	W		
	Sn	Sn — 1,25 %	»	»		Cacotelina	Mancha nítida	Sn		

Ao Senhor Prof. Eng. Herculano de Carvalho, Director do Laboratório de Química Analítica do I. S. T., a quem se deve a ideia e toda a boa vontade no sentido da organização e desenvolvimento duma secção de semi-micro análise, muito agradeço o ter-me concedido e facilitado as condições de trabalho necessárias à realização deste estudo⁽¹⁾ e bem assim o interesse com que o acompanhou até à sua publicação.

Aos Senhores Prof. Eng. Amílcar de Jesus e Eng. Luís de Saldanha, respectivamente Director e Assistente do Museu e Laboratório de Mineralogia do I. S. T., apresento os meus agradecimentos pelos esclarecimentos dados, indicações bibliográficas e amostras oferecidas.

Ainda, aos Senhores João Jantz e Azevêdo Lopes — da Secção Fotográfica da Associa-

ção dos Estudantes do I. S. T. — agradeço a amabilidade das fotografias.

Laboratório de Química Analítica, Março de 1946.

BIBLIOGRAFIA

- (1) — F. Feigl — «*Qualitative Analysis by Spot Tests*»
Elsevier — Amsterdam — 1939
- (2) — Low-Weinig-Schoder — *Technical Methods of Ore Analysis*
New-York — John Wiley — 1939
- (3) — Emich-Schneider — *Microchemical Laboratory Manual*
New-York — John Wiley — 1932
- (4) — C. B. Clark and H. W. Hermance — *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* 1937 — 9,292.
- (5) — F. C. Hahn — *Microchemie* — 10,319 — 1931
- (6) — C. B. Clark and H. W. Hermance — *Ind. Eng. Chem. (Anal. Ed.)* — 1938 — 10,591
- (7) — R. H. Rastall — *Physico-Chemical Geology*
- (8) — Allmand and Ellingham — *The principles of applied electrochemistry* — London 1924

(1) Estudo feito no Laboratório de Química Analítica do Instituto Superior Técnico.