

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE FILOSOFIA, CIÊNCIAS E LETRAS

BOLETIM N.º 147

MINERALOGIA N.º 9

On the Chalcopyrite Inclusions in Sphalerite

por

WILLIAM G. R. DE CAMARGO

*Estudos sôbre as Propriedades Químicas dos Minerais de
Zircônio da Região de Poços de Caldas, Minas Gerais*

por

WALTER LOEWENSTEIN



SÃO PAULO (BRASIL) — 1952

O₃ Boletins da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, são editados pelos Departamentos das suas diversas secções.

Toda correspondência deverá ser dirigida para o Departamento respectivo da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras Caixa Postal 8.105, S. Paulo, Brasil.

The "Boletins da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras da Universidade de S. Paulo" are edited by the different departments of the Faculty.

All correspondence should be addressed to the Department concerned, Caixa Postal 8.105, São Paulo, Brasil.

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Reitor:

Prof. Dr. Ernesto de Moraes Leme

Diretor da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras:

Prof. Dr. Euripedes Simões de Paula

Secretário:

Dr. Odilon Nogueira de Mattos

DEPARTAMENTO DE MINERALOGIA E PETROGRAFIA

Professor:

Dr. Reynaldo Ramos de Saldanha da Gama

Professor interino:

Dr. Rui Ribeiro Franco

Assistentes:

Dr. William G. R. Camargo

Dr. José M. V. Coutinho

Auxiliar de ensino:

Lic.º João Ernesto de Souza Campos

MINERALOGIA

ÍNDICE

	Pág.
Camargo, William G. R. de — On the chalcopyrite inclusions in sphalerite ...	3
Loewenstein, Walter — Estudos sobre as propriedades químicas dos minerais de zircônio da região de Poços de Caldas, Minas Gerais ..	37

ON THE CHALCOPYRITE INCLUSIONS IN SPHALERITE (1)

by

William G. R. de Camargo (2)

- (1) This paper has been accomplished in the Geological Sciences Division of Harvard University, Cambridge, U.S.A.
- (2) Assistant Professor of Mineralogy and Petrography, University of São Paulo, SP, Brazil.

CONTENTS

	Pág.
I. Abstract ..	7
II. Introduction ..	7
III. Occurrence ...	9
IV Chalcopyrite inclusions in sphalerite	11
A. Microscopical studies ...	11
1 Shape	11
2. Size ...	13
3. Distribution and orientation	14
4. Percentage of the chalcopyrite inclusions in the sphalerite hosts: procedure of measuring	18
5 Relation of the chalcopyrite percentage to the	
6. Relation of the chalcopyrite percentage to the varieties of sphalerite	19
intensity of the hydrothermal class	21
B. Etching experiments	24
C. X-ray investigation	26
1 Experimental procedure	26
2. Discussion of the results	27
V Sphalerite inclusions in chalcopyrite ..	31
VI. Summary and conclusions	33
VII. References	34
VIII. Acknowledgements	36

I. Abstract

The first purpose of this work was to measure the relative percentages of chalcopyrite inclusions in the well-known intergrowth sphalerite-chalcopyrite, observed in hydrothermal ores. It seems to exist a relation between percentage and hydrothermal intensity, and between percentage and sphalerite variety as well. Low-temperature deposits show percentages of 1-2% of chalcopyrite inclusions in sphalerite, while higher temperature ores show 5-6%.

The chalcopyrite inclusions follow: a. sphalerite (110) cleavage planes; b. sphalerite twinning composition surface; c. sphalerite grain boundaries, as blebs or rims; d. subsequent fractures in sphalerite, as veinlets.

Etching experiments brought out the texture of the sphalerite, and had small effect upon the chalcopyrite. Aqua regia and nitric acid were the more convenient and satisfactory reagents.

X-ray investigation has been carried out mostly by the rotation picture method. The pictures have revealed the orientation of the chalcopyrite inclusions with respect to the sphalerite crystal structure. There is evidence that sphalerite [100] direction is parallel to the chalcopyrite [130] direction, in the specimens studied.

Inclusions of dendrite-like sphalerite crystals have been reported in a few specimens of chalcopyrite.

Exsolution is the more likely explanation for the chalcopyrite inclusions, inferred from evidences such as: texture of the intergrowth, crystal structure of sphalerite and chalcopyrite, two generations of chalcopyrite, sphalerite inclusions in chalcopyrite, size, orientation, and distribution of the chalcopyrite inclusions.

II. Introduction

Many intergrowth textures, which closely resemble exsolution textures often reported in metallography and produced by experimentation in metallurgy, have been found among the ore minerals (Schwartz, 17. 19). A very small amount of a foreign element in a given solid solution is found to be sufficient to form a compound which exsolves, as the temperature decreases. For instance, a few tenths of 1% carbon in iron is enough to produce the exsolution of cementite, Fe_3C .

The similar intergrowth textures reported among the ore minerals have been suggested by many authors to be derived, likewise, as a result of exsolution process. It seems, however, that in most cases, there is not yet sufficient evidence to prove exsolution. Nevertheless, some

intergrowths, as for example, the magnetite-hematite-ilmenite intergrowths, have already been studied experimentally, and the explanation of the exsolution process has a definite experimental basis, which is the physico-chemical equilibrium of the system $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ (1, 14)

Unfortunately, in the great majority of cases of ore minerals, experimentation with the physico-chemical systems has lagged far behind, because numerous elements are present in many of the ore minerals, and yet only the minerals relatively simple would be possible of experimental physico-chemical investigation.

Schneiderhöhn (15) was one of the first mineralogists in the early twenties to call attention to exsolution among ore minerals. However, Singewald (22) although has not directly suggested exsolution for some titaniferous magnetites, he has described several microstructures of this mineral. Warren (27), in 1918, proposed unmixing (exsolution) as an explanation of some textures reported in titanitic iron ores. Schwartz (17, 19) has also given a considerable thought to this problem, and he tabulates more than fifty examples of exsolution in ore minerals.

The so-called exsolution texture of sphalerite and chalcopyrite has been studied by several writers. Schwartz (18) has made some experiments on the sphalerite-chalcopyrite intergrowth, concluding that the inclusions were the result of replacement. M. W. Buerger (2) has carried out experiments on Leadville, Colorado, specimens of sphalerite, heating up the specimens to various temperatures, and quenching them in freezing water. Buerger found out that the chalcopyrite inclusions were redissolved at a temperature ranging from 350° to 400° C. This temperature might, therefore, be regarded as the exsolution temperature.

Although it must be assumed that the exsolution process has been proved in the Leadville specimens, some specimens from other districts show apparently two kinds of chalcopyrite, which could be called provisionally: "exsolved" and "non-exsolved" chalcopyrite (figs. 1, 3, 24).

The first kind, the "exsolved" type, occurs as little inclusions throughout the sphalerite grains, whereas the second one occurs as large masses around the sphalerite, seeming to be corroding and replacing the sphalerite, and also incorporating the "exsolved" chalcopyrite. The "non-exsolved" chalcopyrite is usually the outer chalcopyrite.

Therefore, the following problem was set up: Have these two kinds of chalcopyrite the same origin, and therefore, are they simply representatives of successive events of the same process? Or, are they a result of different processes, as exsolution and replacement, or even filling? Or yet, are they a combined product of both processes, acting simultaneous or successively?

Newhouse (9) thinks that the occurrence of inclusions of chalcopyrite related to veins is better explained by replacement, and that the occurrence of inclusions along crystallographic planes or directions in the host minerals cannot be used as a criterion of exsolution. Lasky and

Teas (24) think also in terms of replacement, but Schneiderhöhn and Van der Veen (26) advocate strongly the exsolution hypothesis.

As a step toward the solution of the problem, a survey of specimens of sphalerite-chalcopryrite intergrowth was started. This work, however, is plainly but a beginning. Only further investigations, chiefly concerning the physico-chemical systems between iron, copper, zinc, and sulphur, or systems between compounds of these elements, would give a definite answer to the problem. In the meantime, it would be satisfying if geological and textural evidence of several kinds pointed to a given solution.

III. Occurrence

This typical sphalerite-chalcopryrite "intergrowth" texture appears to occur most commonly in sphalerite with which normal chalcopryrite is also present. This "intergrowth" has been found practically in all levels of intensity of the hydrothermal range, although it seems to be rare in the magmatic segregation ores, and in the lowest levels of the hydro-



FIG. 1 — "Non-exsolved" and "exsolved" chalcopryrite. The first kind seems to be replacing both pyrite and sphalerite-chalcopryrite inclusions. (Telluride 1017 rite. Borders of sphalerite richer in — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.



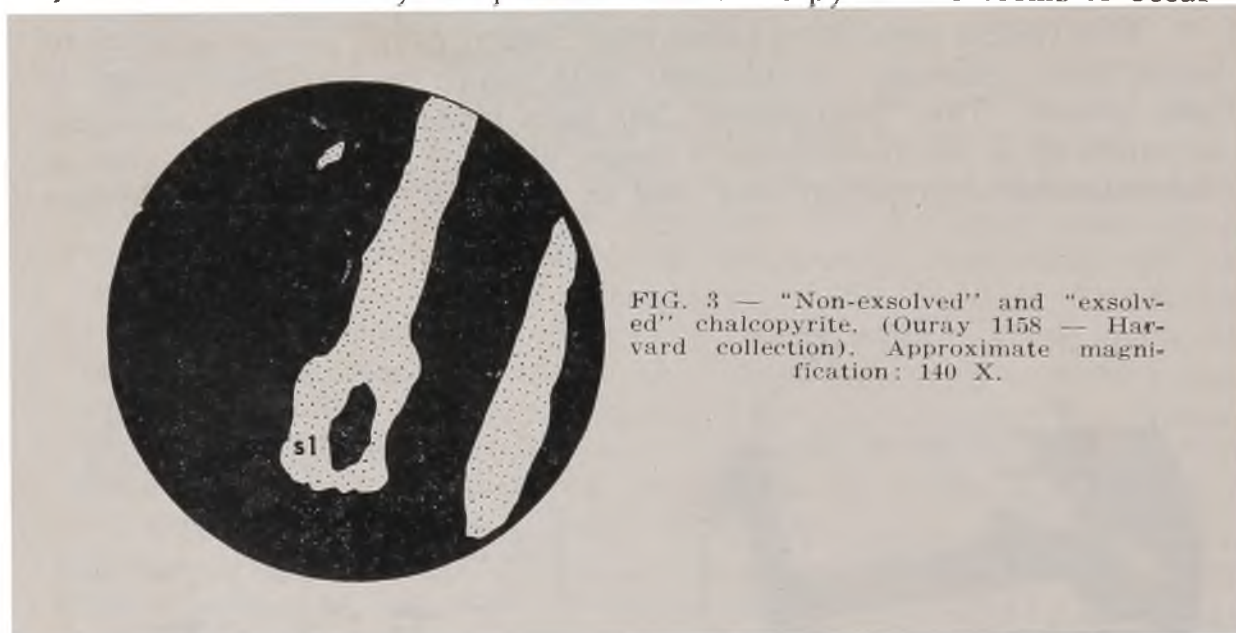
FIG. 2 — Galena is replacing selectively the sphalerite, but not attacking the chalcopryrite blebs. Galena is confined to sphalerite grain boundaries. (Ouray 1154 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

thermal range. According to Teas (24), who regarded the Mississippi Valley and similar ores as of meteoric origin, the sphalerite of these occurrences does not show the pattern of included chalcopryrite here being considered.

On the assumption that the pattern here dealt with is due to exso-

lution, three possibilities can be entertained for those sphalerites in which the pattern is not observed: a) no copper may have entered the sphalerite initially; b) the copper (and iron) may still be in the state of solid solution, instead of having exsolved; c) the size of the exsolved particles of chalcopyrite may be below the limit of microscopical resolution. The third possibility seems to be very likely, for it is known that usually in the high-intensity sphalerites, the chalcopyrite inclusions get smaller and smaller, seeming to exceed all the limits of obtainable magnification.

Some pyrrhotite inclusions have been found in sphalerite. Pyrrhotite inclusions in sphalerite were reported as occurring in the Matehuala district, Mexico (Shanon, 20). However, such pyrrhotite inclusions are much less common than chalcopyrite, and none has been seen in the specimens examined by the present writer. As pyrrhotite seems to occur



only in the deep-seated type of the hydrothermal range, it would be less likely to appear in sphalerite, at least in the low-temperature sphalerites.

Several districts, belonging to different levels of intensity, were the object of attention. The purpose was to cover several mineral districts, in order to obtain, not only more quantity of data, but also, to reach a more general conclusion about the problem. However, some of the districts, notably Cananea and Ouray, were the object of more careful attention than others because of their inclusion-rich sphalerite would be apt to show more recognizable relationships between the two minerals. Cananea specimens were used for X-ray investigation, because of their higher content of chalcopyrite inclusions.

The following districts were studied: Hollinger, Porcupine district, Ontario, Canada (hypothermal); Silver Bell, Arizona (pyrometasomatic); Bingham, Utah (pyrometasomatic); Cananea, Mexico (pyrometasomatic and mesothermal); Butte, Montana (mesothermal and leptother-

mal); Ouray, Rico, and Telluride, in Colorado (leptothermal); Tintic, Utah (leptothermal); Tonopah, Nevada (epithermal); Mogallon district, New Mexico (epithermal); and Coeur d'Alene, Idaho (mesothermal)

IV *Chalcopyrite inclusions in sphalerite*

A. Microscopical studies

The texture is quite constant in the specimens from several levels of intensity of the hydrothermal range, though there is a variability in size and percentage of chalcopyrite particles. This brings about slight differences from specimen to specimen. Usually, the chalcopyrite inclusions are not evenly distributed throughout the sphalerite grains. The inclusions along the boundaries are usually much smaller than the ones in the middle of the grains. At the center the inclusions retain more or less the same size, with a slight variation. The small particles are usually as much as ten times smaller than the larger ones (figs. 25, 26)

Generally large inclusions of chalcopyrite do not have many neighbors around them, fact that could be regarded as an evidence for exsolution (Fron del, 3).

1 Shape

In the following discussion on shape and size of the chalcopyrite inclusions, it should be emphasized that similar grains could be cut in different orientations, following different planes in the sphalerite, thus showing different shapes and sizes.

The size of the chalcopyrite inclusions seems to be extremely variable according to the intensity of a given deposit and according to the position of the chalcopyrite particles in the sphalerite grain, but the shape seems to be more or less constant. However, in the low-intensity deposits, where the percentage of chalcopyrite inclusions is very small, the size of the chalcopyrite particles is very minute (a few microns), and they look like small drops or globules. But, with a higher magnification the true shape can nearly always be determined; most of the chalcopyrite inclusions have edges and geometrical contours.

The chalcopyrite inclusions follow the planes of least resistance of the sphalerite, the cleavage and twinning planes. The chalcopyrite inclusions are chiefly located along such planes or at their intersections. In the first case, they are usually platy, appearing as a string of dashes in the two-dimensional plane under the microscope (figs. 4, 5) In the second case they are more equant, showing pseudo-idiomorphic habits (figs. 4, 6, 7), which can be easily detected where the particles are large enough. They have ordinarily from 3 to 12 edges, which are controlled by the dodecahedral planes of the sphalerite (cleavage pla-



FIG. 4 — Different shapes of chalcopyrite inclusions, which are following cleavage and twinning planes of sphalerite. Outer chalcopyrite (replacing). (Cananea 1229 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

nes). Thus, this inclusion type is usually triangular, rectangular, square, hexagonal, octagonal, etc., in shape (fig. 6).

However, the chalcopyrite areas confined to the sphalerite grain boundaries do not have a geometrical shape. They are elliptical, hooklike, or stringlike in shape. Nevertheless, it is remarkable that they very

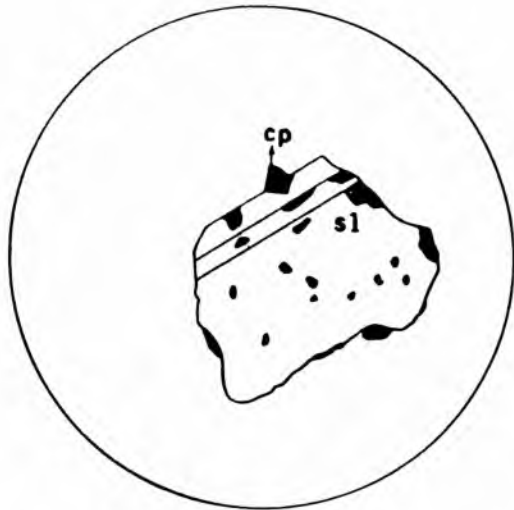


FIG. 5 — "Exsolved" chalcopyrite (cp) following twinning composition surface and grain boundaries of sphalerite (sl). Etched with conc. HNO_3 . (Cananea 1229 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

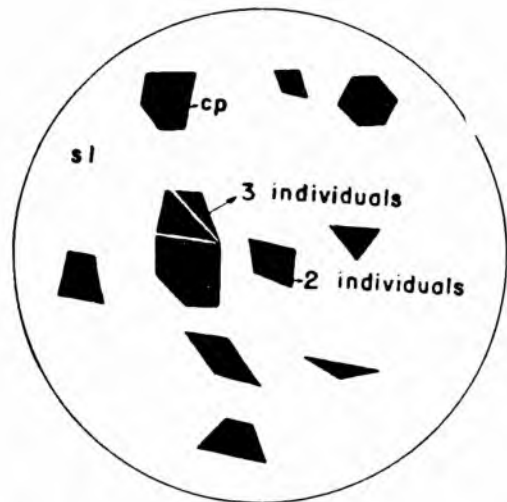


FIG. 6 — Different shapes of chalcopyrite inclusions in sphalerite. The shape is controlled by the sphalerite (110) cleavage planes. The 2- and 3-component groups in the center of the field are revealed by polarized light. (Cananea 1229 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

seldom form a continuous vein or rim (figs. 8, 17)

When following the twinning composition plane of sphalerite the chalcopyrite inclusions are definitely strung out in dashes. At the same time, the chalcopyrite inclusions follow the cleavage plane (figs. 4, 7). V-like and X-like shapes are likewise very common (fig. 4).

2. Size

The sizes are extremely variable. The inclusions are not only more numerous, but they are also larger in the high-temperature deposits. Nevertheless, in the same deposit and in the same specimen the size varies. Near the periphery of the sphalerite grains, the size is usually smaller than near the center (figs. 9, 10, 26). Very likely the larger sizes of chalcopyrite inclusions in the high-temperature deposits are due, not only to the high content of iron and copper in the original solid

solution, but also due to the increasing of rate of diffusion in solid state at high temperatures.

Usually, the larger inclusions are fewer in number, whereas the tiny ones are more numerous.

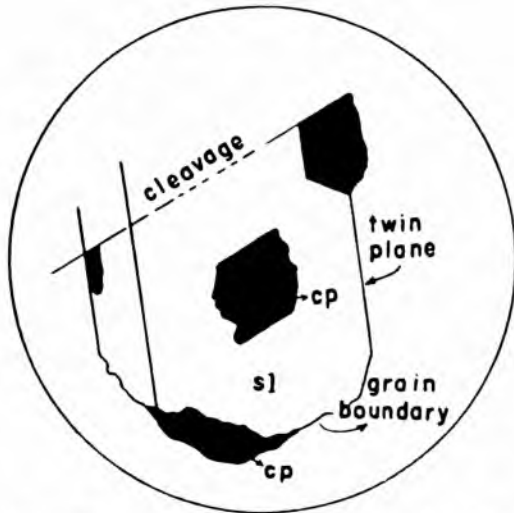


FIG. 7 — Edges of chalcopyrite inclusions parallel to cleavage plane and twinning composition plane of sphalerite. Etched with aqua regia. (Cananea 1229 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

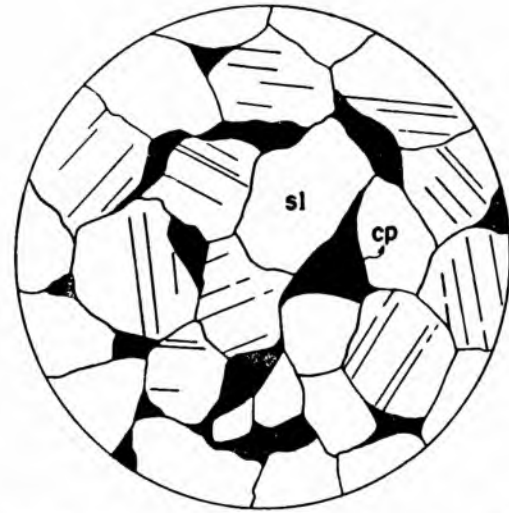


FIG. 8 — Chalcopyrite blebs confined to the sphalerite grain boundaries. Due to the fine grain of the sphalerite? Etched with aqua regia. (Coeur d'Alene 2008 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

Schneiderhöhn (15) says the chalcopyrite inclusions never exceeds $5\mu \times 10\mu$ in size. However, some Cananea specimens studied have shown inclusions with 150μ in diameter, and some are still larger, distinguishable even with the naked eye.

The size, as well as the shape, is a good evidence for exsolution, chiefly when it is known that the size of the chalcopyrite grains is not extremely large, and they can have any dimension below the maximum limit, or in other words, the inclusions can possibly be so minute as not to be visible under the microscope.

3. Distribution and orientation

At first sight, it often appears as if the chalcopyrite inclusions do not follow any rule of distribution throughout the sphalerite grains. However, the alignment of several blebs suggests that they must be following some crystallographic plane in the sphalerite. (Figs. 11, 12, 13). Where the percentage is high this alignment becomes more evident; in

the low-percentage specimens the regular distribution is less conspicuous.

Some authors have suggested that the chalcopyrite inclusions are parallel to the (100) planes of sphalerite (Gross, 7). Gruner (8) says the inclusions are parallel to (111) planes.

However, as far as the present study goes, it seems that the chalcopyrite inclusions are controlled by:

a. cleavage of sphalerite, which is along the (110) plane. The polygonal shape of these inclusions has been already discussed (figs. 4, 7 14).



FIG. 9 — "Non-exsolved" and "exsolved" chalcopyrite. Zoning of sphalerite grains revealed by the different sizes of chalcopyrite inclusions. (Porcupine 66 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.



FIG. 10 — Large range of variability in the size of the chalcopyrite inclusions. (Silver Bell 1005 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

b. twinning composition surface, which mostly is a plane surface, though not necessarily. The fig. 15 shows how the twinning composition surface may not be plane. The shape of this type of inclusion has likewise been already discussed in the previous section (fig. 4).

c. grain boundaries. The chalcopyrite blebs here are usually irregular in shape, and more or less elliptical or egg-shaped (figs. 5, 13, 14). In some cases the chalcopyrite forms a rim of more or less constant width around the sphalerite grains (fig. 18). This case seems to resemble the case of pentlandite-pyrrhotite, where pentlandite surrounds pyrrhotite grains. This intergrowth is also reported as due to exsolution, and it has been already investigated experimentally (Newhouse, 10).

d. fractures in sphalerite. In these cases chalcopyrite usually is directly connected with the outer chalcopyrite, and seeming to be of the replacing type rather than due to exsolution (figs. 19, 20).

It must be emphasized that the first three types do not show any direct connection with the outer chalcopyrite, and they seem to belong to the "exsolved" type.

The chalcopyrite inclusions formed along the twinning composition surface of the sphalerite are frequently themselves twinned, and the composition plane coincides with that of the sphalerite. This can be tested in some Cananea specimens (fig. 21). In this case there seems to exist a definite orientation of chalcopyrite inclusions, for all the inclusions within a given grain of sphalerite give extinction at the same time under polarized light. Furthermore, the inclusions are oriented with respect to sphalerite. To test these indications an X-ray investigation was undertaken.

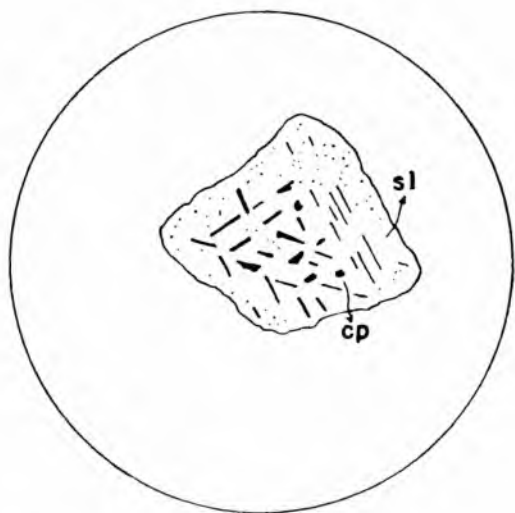


FIG. 11 — Chalcopyrite inclusions following the (110) planes of sphalerite. Section nearly perpendicular to [111] direction. (Rico 1086 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

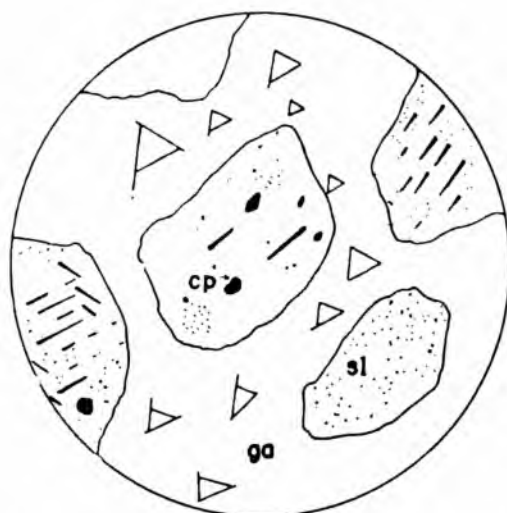


FIG. 12 — Uneven distribution of the chalcopyrite inclusions. Cleavage control. Galena replacing sphalerite. (Rico 1013 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

The observation under polarized light suggests that very likely the chalcopyrite (112) plane is parallel to the sphalerite (111) plane. This is, as matter of fact, similar to the well-known case of the overgrowth of chalcopyrite crystals on the tetrahedron faces of sphalerite.

The inclusions that are controlled by sphalerite cleavage are not always single, individual crystals of chalcopyrite. Some inclusions are aggregates of 2, 3, 4 or more crystal orientations (fig. 6). Very likely they represent a multiple twinning of chalcopyrite. It is quite possible that the chalcopyrite has been segregated as single crystals, undergoing a secondary twinning afterwards.

Frequently galena and pyrite occur with chalcopyrite in sphalerite, as inclusions or grain-boundaries aggregates (figs. 2, 18, 22). In these cases, it is remarkable that the galena blebs are only confined to the sphalerite grain boundaries, and never observed inside of sphalerite grains, following cleavage planes or twinning surfaces. This leads to



FIG. 13 — Different shapes of chalcopyrite inclusions following sphalerite cleavage planes. (Telluride 1018 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

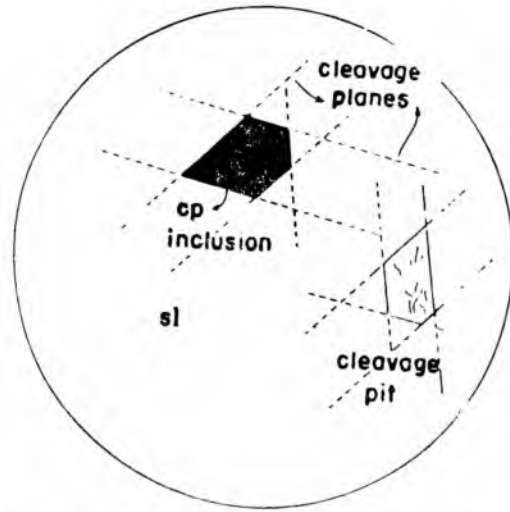


FIG. 14 — Showing the parallelism of edges of chalcopyrite inclusions and (110) cleavage planes. (Cananea 1229 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

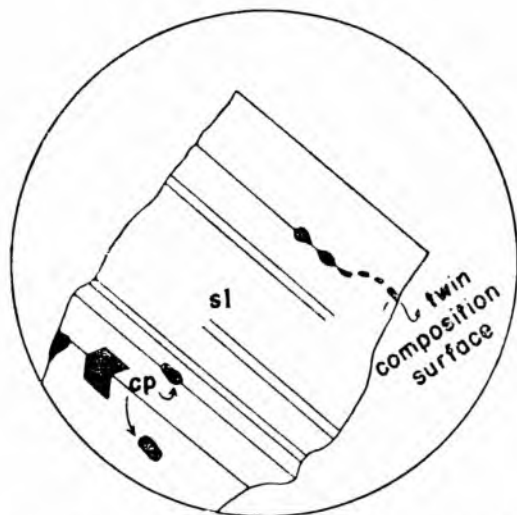


FIG. 15 — Chalcopyrite inclusions following a not plane twinning composition surface of sphalerite. Chalcopyrite twin. Etched with aqua regia. (Cananea 1229 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

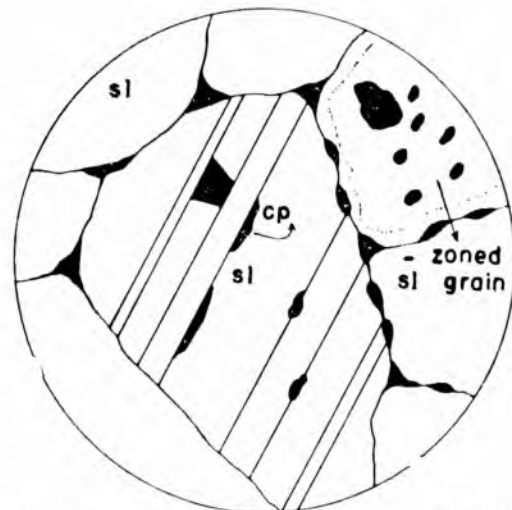


FIG. 16 — Chalcopyrite following sphalerite grain boundaries and twinning planes. Zoning of sphalerite grain revealed by etching. Etched conc. HNO_3 . (Cananea 1229 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

a supposition that galena had a different origin, and very likely by replacement. Moreover, galena blebs show here and there connections with the outer galena.

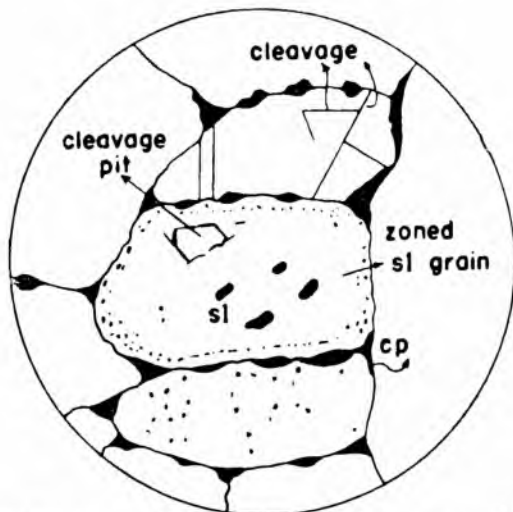


FIG. 17 — Zoning of sphalerite revealed by etching. Sphalerite grains cut at different levels. Etched with HNO_3 conc. (Cananea 1229 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

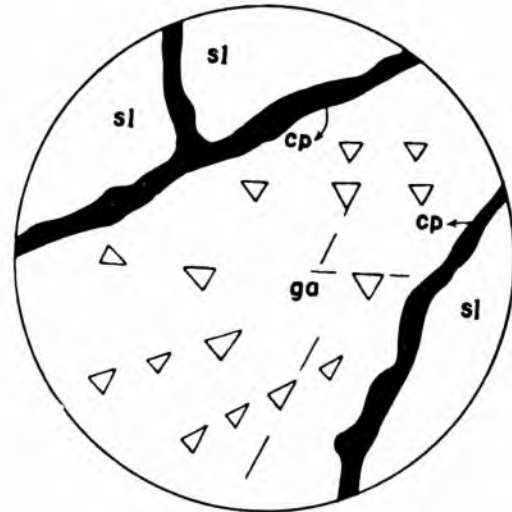


FIG. 18 — Rims of chalcopyrite surrounding sphalerite. Exsolved? chalcopyrite. (Tintic). Approximate magnification: 140 X.

4. Percentage of the chalcopyrite inclusions in the sphalerite host: procedure of measuring

The percentage of chalcopyrite inclusions in the sphalerite host was calculated by measuring the respective area of each mineral in the field of the microscope. The measurements were undertaken with a grating eyepiece. Some reference charts of the various possible percentages have been drawn first, and the other subsequent measurements have been made by comparison with them. The accuracy could not be expected to be very precise, although some measurements were carried out several times, showing a margin of error not greater than 10%, plus or minus of the quantity estimated. In the low-percentage specimens, as for example with 1-2% of chalcopyrite inclusions, the accuracy is still less precise.

The measurements were also carried out by means of the integrating stage. The Wentworth-Hunt recording micrometer has been used. However, this device was reliable only for specimens with a high content of inclusions. In the low-content specimens the error was very great, and the grating eyepiece system seemed to give a more satisfactory result.

Some of the ideas about the measuring methods were taken from Thomson (25).

The percentage figures herein tabulated are given in volume percentages, which are the direct inferences from the area percentages. However, as the specific gravities of the two minerals, sphalerite (sp. gr. = 4.083) and chalcopyrite (sp. gr. = 4.283) are closely similar, the volume percentages do not differ materially from the weight percentages. Moreover, as the figures obtained will be compared among themselves, the comparison between volume percentages would lead to the same conclusions as the weight percentages.

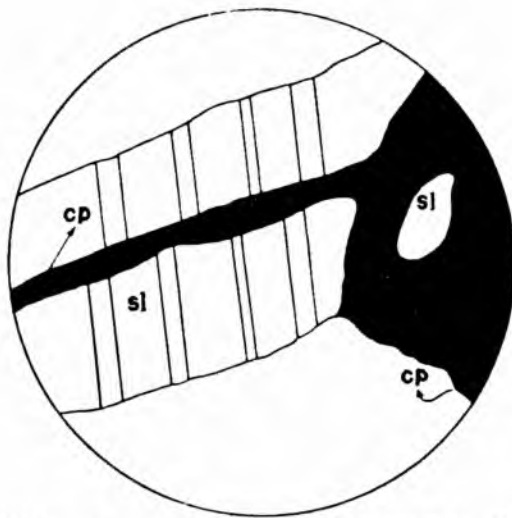


FIG. 19 — Vein of chalcopyrite following fracture in sphalerite, and connected with outer chalcopyrite. Outer chalcopyrite replacing sphalerite. Offset of the two sphalerite grains along the chalcopyrite veinlet. (Ouray 1151 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

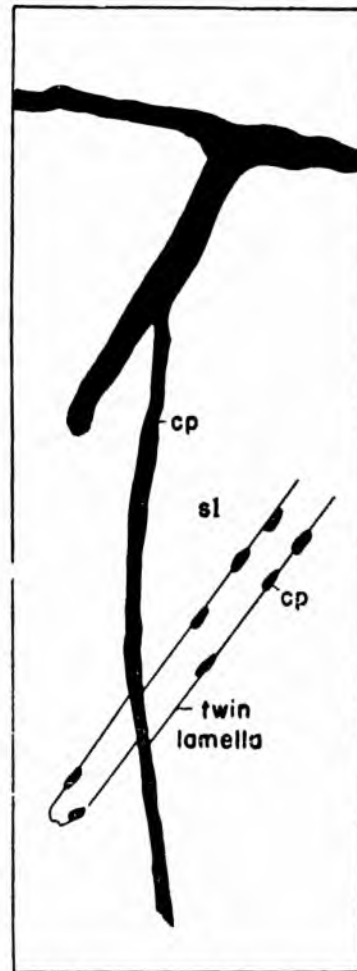


FIG. 20 — "Non-exsolved" (replacing?) chalcopyrite along sphalerite fracture. Offset of the sphalerite lamella along the fracture, shown by the twinning plane. (Telluride 1018 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

5. Relation of the chalcopyrite percentage to the varieties of sphalerite

Sphalerite occurs in nature in several varieties which are conditioned mostly by the presence of a higher or lower percentage of iron. There

are representatives over a wide range, from the iron-rich sphalerite, variety marmatite, with about 26% Fe, to a pure, colorless and transparent variety, christophite, that contains no iron at all. The intermediate iron-

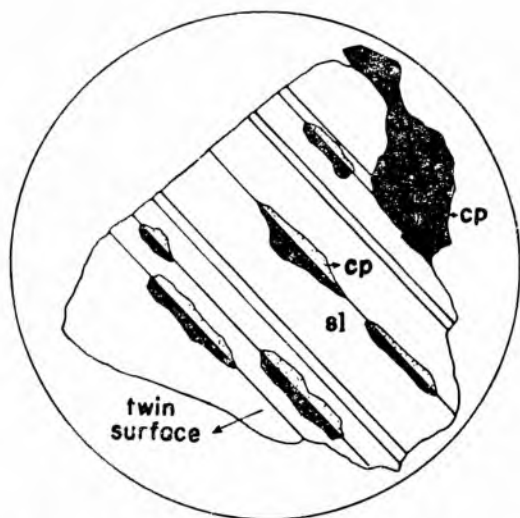


FIG. 21 — Twinning composition plane of chalcopyrite parallel to twinning composition plane of sphalerite. Polarized light. — Etched conc. HNO_3 . — (Cananea 1085. — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

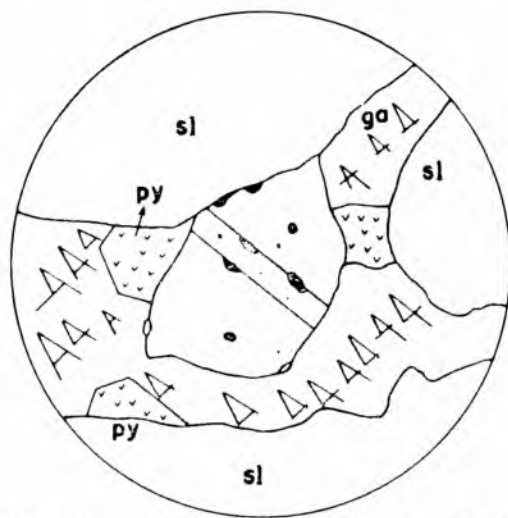


FIG. 22 — Sphalerite replacing pyrite, and galena replacing both. (Rico 1006 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

bearing sphalerites are red, green, or yellow, according to the percentage of iron.

A survey was made in order to determine the relationship between variety of sphalerite and content of chalcopyrite inclusions.

The color of sphalerite was determined on the polished surface by the oblique illumination method. The obtained data are tabulated on the accompanying table.

It can be seen that, excluding some individual cases, in general, the lighter varieties of sphalerite contain a smaller amount of chalcopyrite inclusions. However, it must be pointed out that the personal element enters in determining the color of sphalerite, chiefly in distinguishing from "black" (deeply-colored) to red, yellow from light green, or even yellow from light red varieties. Some green varieties from Ouray show no inclusions of chalcopyrite at all. The inclusions of chalcopyrite seem to be closely related to the iron-content of sphalerite. But this may not be the only factor, for some "black" varieties of sphalerite with absence of chalcopyrite inclusions have been described. The annexed table shows that sometimes the red varieties are very poor in chalcopyrite inclusions. However, it is remarkably striking that the light-colored varieties show always a low content of chalcopyrite.

It is obvious that the formation of chalcopyrite would depend also upon the copper content of sphalerite.

District	Color of sphalerite	Volume percentage of chalcopyrite inclusions
Porcupine	red	7%
Silver Bell	red	8%
Cananea	red	6%
Ouray	yellow	2%
Ouray	red	Less 1%
Ouray	red-yellow	Less 1%
Ouray	yellow	0.5%
Ouray	red	Less 0.5%
Ouray	yellow	Less 0.5%
Ouray	red-yellow	0.5%
Rico	yellow	Less 0.5%
Rico	yellow	Less 1%
Rico	yellow	Less 0.5%
Telluride	red-yellow	1%
Telluride	red	about 0.05%
Telluride	red-yellow	about 0.02%
Telluride	yellow	0.5%

6. Relation of the chalcopyrite percentage to the intensity of the hydrothermal class

The percentage of chalcopyrite inclusions in sphalerite seems to be variable in the same deposit, perhaps according to depth and occurrence. This fact could be tested at Ouray, where some specimens have a very high percentage for an occurrence of leptothermal intensity, while other specimens from the same deposit have an amount of chalcopyrite inclusions as low as almost zero.

It has been noticed in some Ouray specimens that where there is some outer chalcopyrite, suggested as "replacing" or "non-exsolved" chalcopyrite, the amount of inclusions in sphalerite is higher. Thus, some Ouray specimens of sphalerite in contact with outer chalcopyrite show 4 to 6% of chalcopyrite inclusions, whereas in specimens without such outer chalcopyrite, the percentage is low as 0.5% to 1%. This fact would show that replacement might be responsible for some additional chalcopyrite inclusions, thus increasing the percentage, and then, both processes, exsolution and replacement, seem to have been involved.

The percentage varies also in the same sphalerite grain. At the borders the percentage is generally lower. However, in one case at Ouray, a sphalerite grain surrounded by "non-exsolved" chalcopyrite showed higher percentage at the borders (fig. 1).

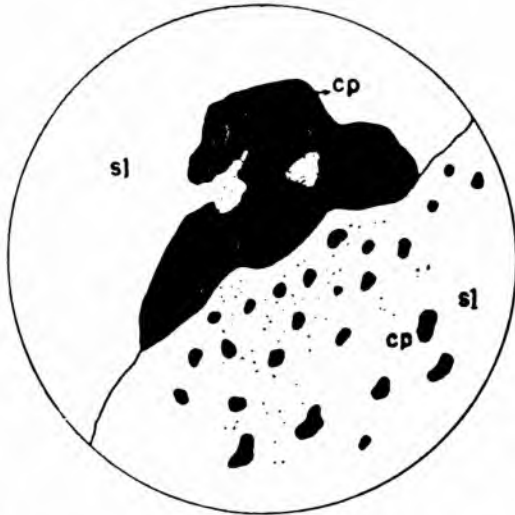


FIG. 23 — Various sizes of chalcopyrite inclusions. Outer chalcopyrite replacing the sphalerite. (Ouray 1203 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

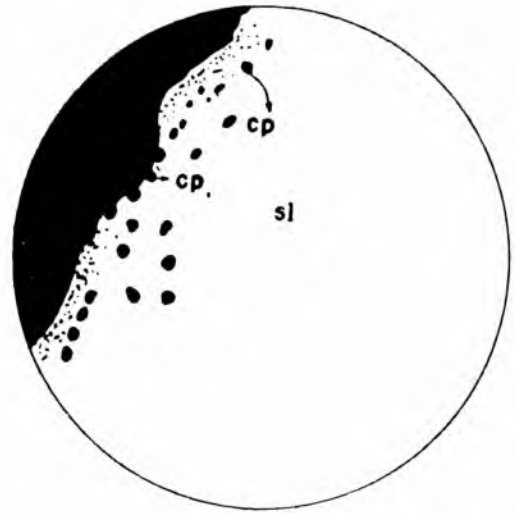


FIG. 24 — "Replacing" and "exsolved" chalcopyrite. Outer chalcopyrite replacing zoned sphalerite grain and embodying chalcopyrite "exsolved" grains. (Cananea 1085 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

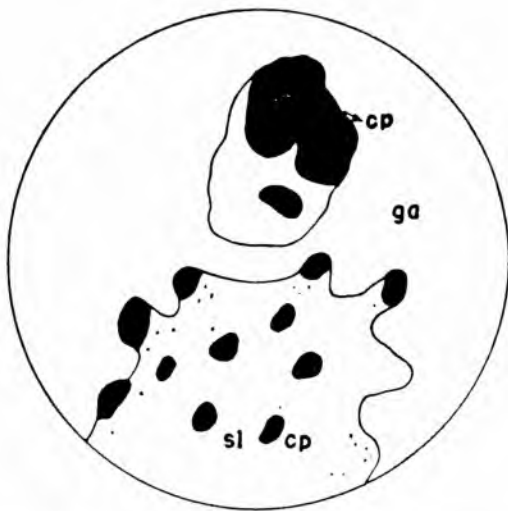


FIG. 25 — Various sizes of chalcopyrite inclusions. Two kinds? (Silver Bell 1005 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.



FIG. 26 — "Replacing" and "exsolved" chalcopyrite. Zoning of sphalerite grains revealed by variation of the chalcopyrite inclusions sizes. (Cananea 1085 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

Percentages of chalcopyrite inclusions in sphalerite

District	Intensity of hydrothermal zone	Volume percentages of chalcopyrite inclusions		
		Maximum	Minimum	Average
Porcupine	hypothermal			7%
Silver Bell	pyrometasomatic			8%
Cananea	pyrometasomatic & mesothermal	13%	1%	6%
Cananea	"			4.5%
Coeur d'Alene	mesothermal			9%
Butte	mesothermal & leptothermal			1%
Ouray	leptothermal	4.5%	0.5%	2%
Ouray	"			1%
Ouray	"			1%
Ouray	"	2%	0	0.5%
Ouray	"	9%	1%	2%
Rico	"			0.5%
Rico	"	1%		0.5%
Rico	"	1%		0.5%
Rico	"	7%		1%
Tintic	"	6%		1%
Telluride	"			3%
Telluride	"			0.02%
Telluride	"	1%	0.25%	0.5%
Telluride	"	8.5%		1%
Mogallon	epithermal	2-3%		1-0.5%

The distribution is not, therefore, uniform and even throughout the section, and this can be explained either by an original variability in iron and copper content of the sphalerite crystals, or by the fact that the polished section cuts the sphalerite crystals at different levels and at different orientations, giving an impression of an uneven distribution.

From the examination of the accompanying table, it can be seen that the amount of chalcopyrite inclusions decreases as the hydrothermal intensity decreases. This variability according to the intensity could be very good evidence for exsolution, for replacement would follow no rule concerning amount of chalcopyrite present. It is also very striking that the percentage never reaches figures over approximately 13%, there being therefore a maximum limit, which would not be expected in the case of replacement or some other process not involving exsolution.

It is known that at higher temperatures the rate of diffusion in the solid state is higher, and the solid solubility increases with the temperature. Thus, high-temperature sphalerites could dissolve a larger amount of copper and iron, which would be precipitated as chalcopyrite as the temperature falls off.

Statistically, it has been found that the more common percentage of chalcopyrite in leptothermal deposits is around 1-2%, whereas in the hypothermal and pyrometasomatic deposits this percentage reaches values as much as 5-6%.

B. Etching experiments

On the suspicion that there exist two different varieties of chalcopyrite, the "exsolved" and the "non-exsolved" types, etching experiments have been undertaken, with the supposition that some minor chemical differences might cause the two types to etch differentially by the same etch reagent. Unfortunately, no success was reached in obtaining this differential reaction with the applied reagents. However, good results were obtained with etching in revealing the relationships between the sphalerite and chalcopyrite, otherwise not noticed on the ordinary polished surface.

The etching procedure has been used for a long time in metallography for bringing out textures of metals. The etching reveals not only the textures and relationships between the minerals, but also the orientation and twinning of the isometric compounds, which would be impossible under polarized light, unless some abnormal birefringence occurs. For the sphalerite, therefore, this technique was very satisfactory.

Gebhardt (4) has carried out etching experiments on sphalerite, attacking polished surfaces with a hot 10% HCl solution, during 10 to

30 minutes. No etch pits were developed with this technique, but the areas attacked became velvety.

Schneiderhöhn (16) recommends $\text{KMnO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$, acting during 10 to 30 minutes, in order to bring out the texture of sphalerite. The etching was revealed to be faster on (111) than on (111)

In the technique used in this investigation, a suite of usual reagents, recommended by Short (21) for the identification of opaque minerals (aqua regia, HNO_3 , HCl , KCN , KOH , and HgCl_2) has been applied. However, good results were attained only with the first two. The others behaved negatively, even with a prolonged exposure of 48 hours. No longer period than 48 hours has been tried with any reagent.

The variety of sphalerite seems to have little influence on duration of the reaction. The iron-rich varieties, however, seem to act more slowly.

The aqua regia was seen to be a better and faster etch reagent for bringing out the texture. A few seconds (10" to 30") are enough for a good result. The procedure of etching is very simple, consisting merely of immersing the specimen in a plate containing aqua regia. The specimen must be left there for the time recommended, and then rinsed with plain water.

Sometimes, the etching is excessive, or the presence of other easily-attacked minerals, such as galena, forms a coat over the whole polished section, usually making difficult the microscopic examination. This difficulty, however, may be overcome by rubbing the polished surface with a soft tissue paper several times, and then examining under the microscope. This technique can be repeated several times, until the polished surface is shown to be completely clear.

The HNO_3 produces the same effect on the sphalerite as the aqua regia. However, the attack is slower, and requires a few minutes (5 to 10 minutes). The procedure for HNO_3 follows closely the aqua regia procedure.

Sometimes, when there is a need for etching only a certain portion of the polished section, it is advisable to use a small piece of blotting paper soaked in the reagent, and placed over the surface. In this case the reaction is much slower.

Etching, either with aqua regia or with nitric acid, proved to be a good tool for revealing textural relationships between sphalerite and chalcopyrite.

The etching made it possible to distinguish between the several types of chalcopyrite inclusions already described. Also, the etching revealed the zoning of the sphalerite grains. In general, the rims along the boundaries are more refractory to the reagents than the central portion (figs. 16, 17).

The chalcopyrite etches more slowly than the sphalerite; on the other hand, it is easier to observe the chalcopyrite textures under the polarized light.

C. X-ray investigation

i Experimental procedure

X-ray investigation of exsolution and intergrowths of different solid phases has been applied in metallurgy (Geisler, 5).

In the present experimental procedure, sphalerite containing chalcopyrite inclusions was first broken down, and cleavage pieces of sphalerite were selected. Many of such fragments were twinned and unsuitable for X-ray purposes. The fragment should not be over 0.5 mm in size, in order to produce a minimum amount of absorption and to shorten the exposure.

The percentage of chalcopyrite inclusions in this material had been estimated on the polished section, and it proved to be around 6%. Thus, only long exposures could produce chalcopyrite spots on the X-ray film. Several exposures have been tried, but exposures of 6 hours or little longer gave the best results.

The purpose of the X-ray picture was to determine whether there was any orientation of the chalcopyrite inclusions in the sphalerite structure. This orientation had looked probable in the polished section under polarized light. Here, the chalcopyrite inclusions, chiefly around the twinning composition planes of the sphalerite, appeared with their composition planes parallel to the corresponding plane in sphalerite. The fact that many authors had described the sphalerite-chalcopyrite intergrowth as due to exsolution also suggested this orientation.

Laue photographs of the small sphalerite fragments were taken first, in order to determine whether they were simple or whether twinned or aggregates. Because no dependable orientation of the sphalerite crystals could be managed satisfactorily in the available Laue camera, the Laue photographs were not considered for very accurate work.

An exact orientation of the crystals was obtained on the two-circle goniometer, and the X-ray rotation pictures were taken with the Weissenberg camera. The time of exposure was around 6 to 7 hours. Copper radiation and nickel filter were used.

The rotation pictures have been taken around the [100] axis of sphalerite. Cleavage pieces with [100] edges were selected for that purpose.

X-ray rotation pictures have been taken also around [111] and [211] axis of sphalerite, but because the identity periods along these directions are very large, the pictures have not come satisfactorily.

The sphalerite used in these experiments came from Cananea, Mexico, for it presented a relatively high percentage of chalcopyrite blebs. The sphalerite was the iron-rich red-black variety.

Clear green, low-iron content sphalerite lacking chalcopyrite inclusions, from Ouray, Colorado, was selected for X-ray pictures, in order to make comparison with the chalcopyrite-rich sphalerite. The

absence of chalcopyrite inclusions of this green sphalerite was determined in the polished section previously.

Weissenberg moving picture method for the zero-layer of the rotation-pictures has been tried for both kinds of sphalerite, but without any success.

2. Discussion of the results

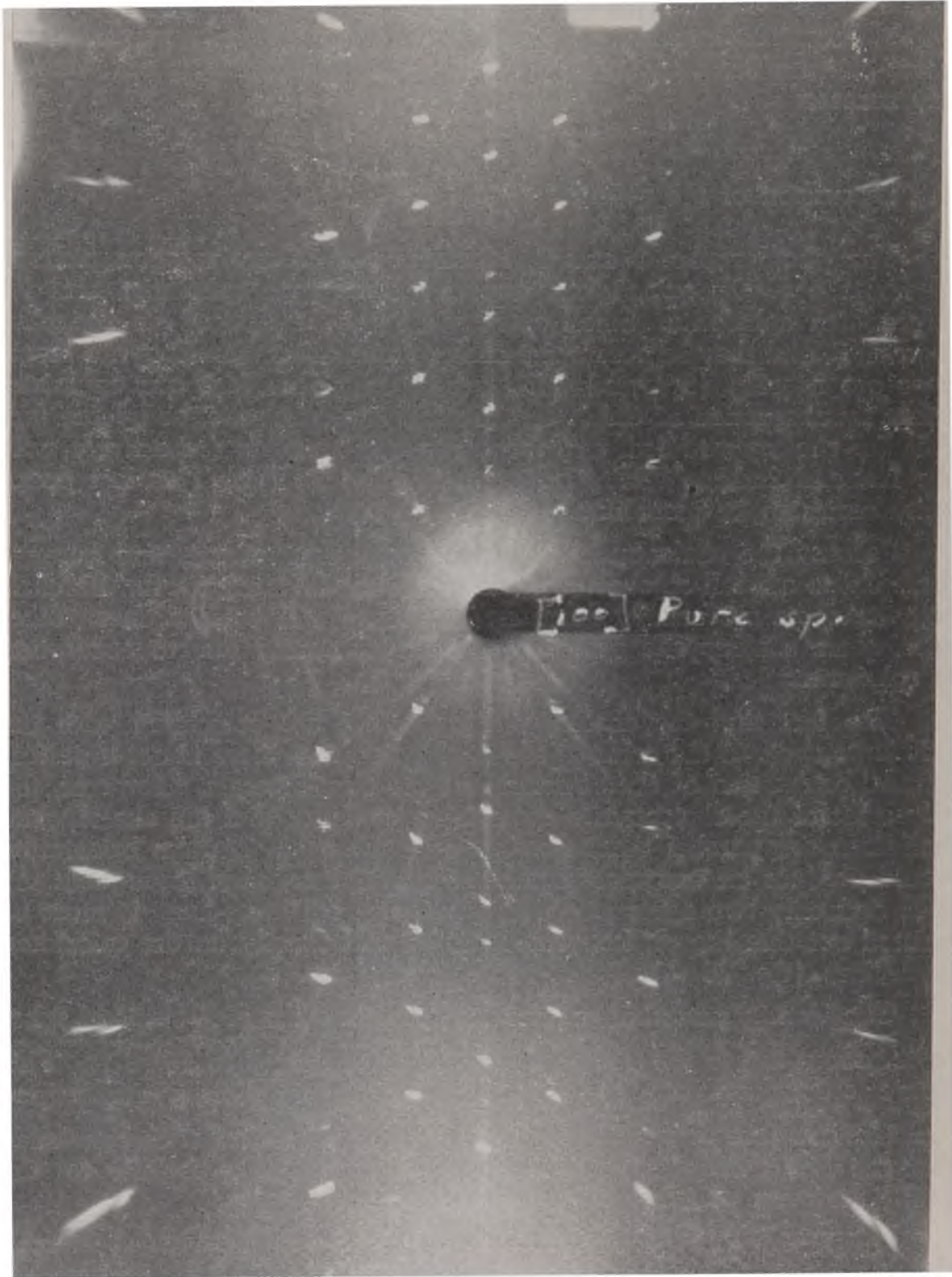
The photographs, 1 and 2, represent two X-ray rotation pictures around the [100] axis, taken respectively of pure sphalerite and inclusion-rich sphalerite. Small extra spots can be noticed on the photograph 2, and they represent the chalcopyrite. Some chalcopyrite layer-lines are missing (3rd and 6th layer-lines). This fact can be explained either by absorption of the X-ray through the sphalerite, or by the fact that the chalcopyrite 3rd. and 6th layer-lines coincide respectively with the 1st. and 2nd. sphalerite layer-lines. (Fig. 26 A). This last possibility seems to be more likely.

Because the chalcopyrite inclusions are small in size, and because there exists a small amount of chalcopyrite in the intergrowth, the chalcopyrite spots are usually much smaller than the sphalerite ones. Likewise, some chalcopyrite spots are missing, probably due to absorption in sphalerite.

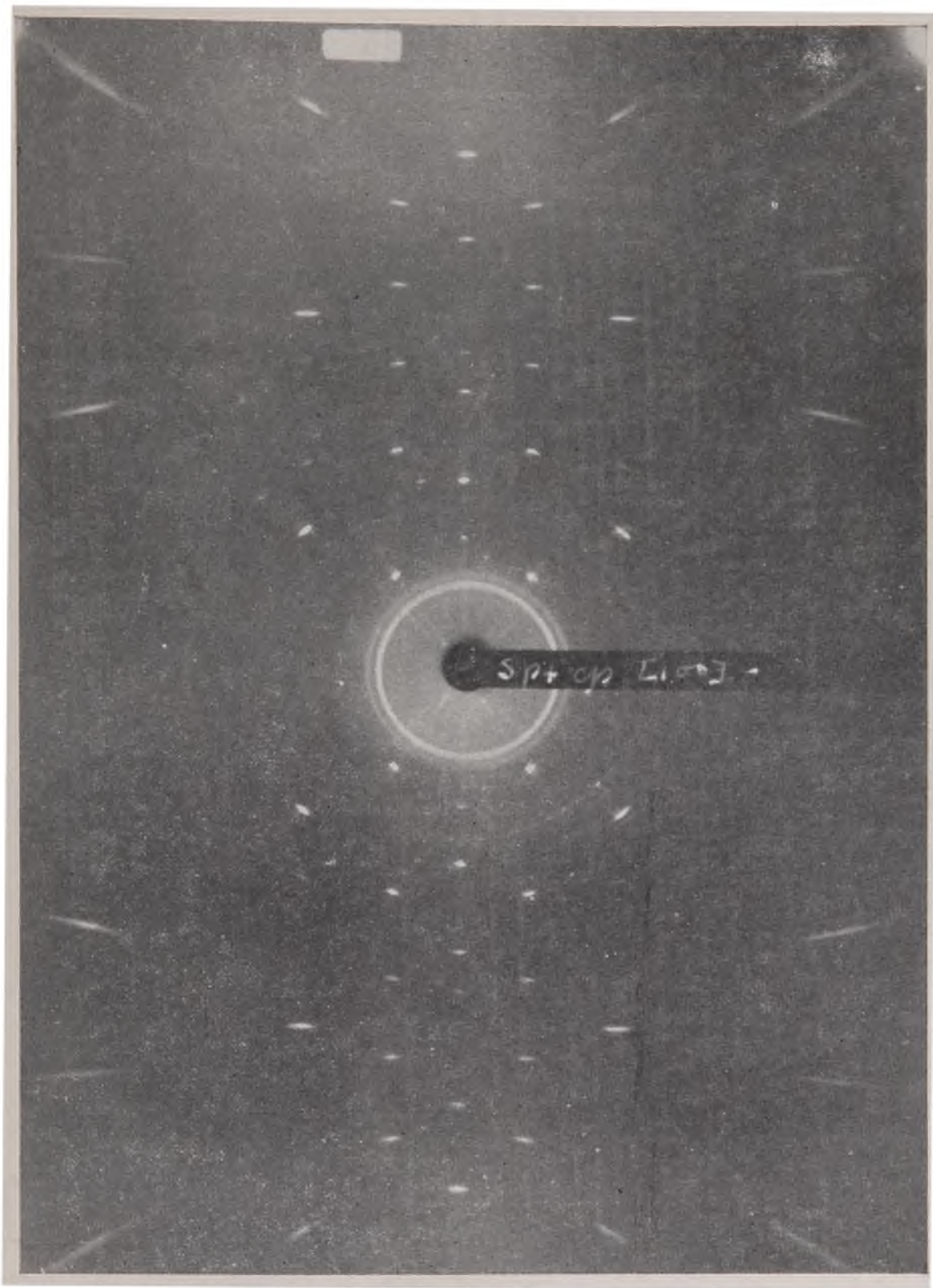
The fact that the chalcopyrite spots are not coinciding with the sphalerite spots in the same layer-lines, shows that there is not a perfect parallel orientation of the structures of the two minerals. However, the alignment of the chalcopyrite spots is an evidence that the chalcopyrite inclusions are parallel themselves in orientation. A random orientation would produce an irregular pattern of spots, distributed throughout the film, and only two spots would coincide on each layer-line. It must be pointed out that the chalcopyrite spots all fall exactly on the calculated layer-lines (fig. 26 A)

The identity period of the chalcopyrite along the [100] axis of sphalerite, according to the photograph 2, is nearly equal to $16,58 \text{ \AA}$. This figure corresponds to the [130] direction of chalcopyrite, where $t = 16,57 \text{ \AA}$ (see accompanying table). Therefore, it must be concluded that the [130] direction of chalcopyrite inclusions is parallel to the [100] direction of sphalerite.

However, that this appears to be true for the Cananea specimens, should not be taken as indicating a general rule for all the occurrences of the sphalerite-chalcopyrite intergrowths. Although similar results were obtained in a number of photographs of Cananea sphalerite, there is a possibility that these relations would not be necessarily hold true for every Cananea specimen. Formed by exsolution or replacement, the only condition that the chalcopyrite inclusions require is that some axis



Photograph 1 — X-ray rotation picture along [100] direction of sphalerite (with-out chalcopyrite inclusions). Ouray, Colo.



Photograph 2 — X-ray rotation picture along the [100] direction of sphalerite, of the intergrowth sphalerite-chalcopyrite (with about 6% chalcopyrite). Cananea, Mexico.

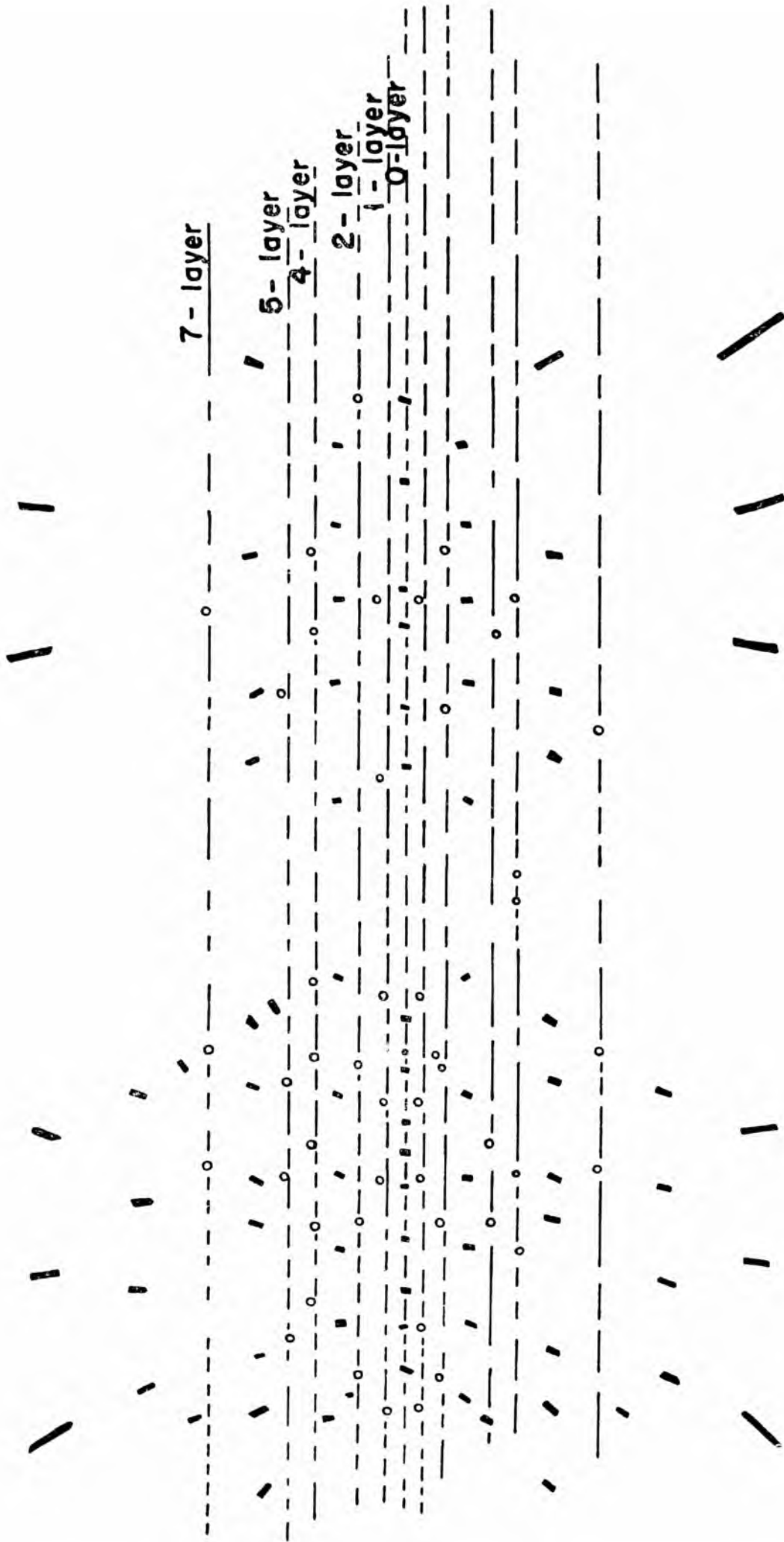


FIG. 26 A — Drawing of the X-ray rotation picture of the intergrowth sphaerite-chalcopyrite. Alignment of the chalcopyrite spots. Missing of the 3rd and 6th chalcopyrite layers.

/ **sphaerite**
o **chalcopyrite**

Spacings of chalcopyrite layer-lines from the X-ray photograph 2, along the [100] axis of sphalerite.

Layer lines	Spacings (in mm)	Identity periods (t) (in Å)
0	0.00	—
1	2.55	17.35
2	5.55	16.10
3	missing	—
4	11.70	16.20
5	14.90	16.70
6	missing	—

Average identity period — 16,58 Å

Identity period along

[130] (calculated) — 16,67 Å

be parallel to some other axis of sphalerite. This could be any direction that satisfies the equilibrium of the crystal structure of both minerals.

V Sphalerite inclusions in chalcopyrite

While the presence of chalcopyrite inclusions in sphalerite is extremely common, and found very frequently when sphalerite and chalcopyrite occur together in the same ore, inclusions of sphalerite in chalcopyrite are extremely rare, and have been reported from only a few mineral deposits. Schneiderhöhn (15,16) mentions this intergrowth. In this study only one specimen from Cananea has shown such inclusions.

The sphalerite inclusions occur as dendritic crystals throughout the chalcopyrite (figs. 27, 28, 29). They vary in size, being usually smaller than the described chalcopyrite inclusions in sphalerite. They have a definite orientation, which seems to be sphalerite (100) parallel to chalcopyrite (100) or (001).

Frequently, the dendrites develop into square or rectangular crystals, the corners corresponding to the branches of the dendrites. Often these square crystals contain tiny blebs of chalcopyrite.

Zonal distribution of the sphalerite in the chalcopyrite has been likewise noticed. At the periphery of the chalcopyrite grains the dendrites are much smaller in size and fewer in number.

The occurrence of these sphalerite inclusions in chalcopyrite together with the inclusions of chalcopyrite in sphalerite suggest that there must represent a reciprocal solubility of sphalerite and chalcopyrite. The small percentages of inclusions in each example leads to the idea that it is a case of partial solid solution. Furthermore, the fact of exsolution,

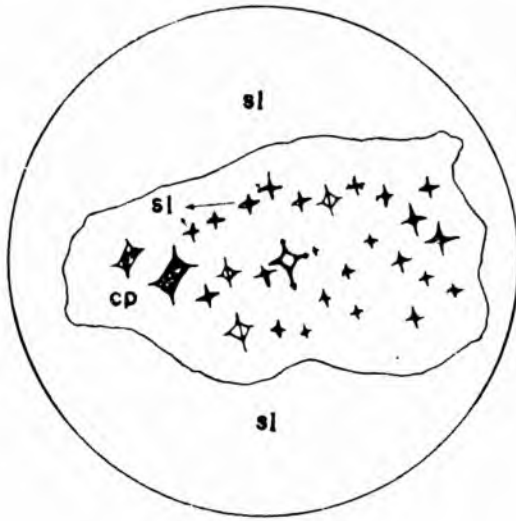


FIG. 27 — Sphalerite dendritic inclusions in chalcopyrite. Orientation of the dendrites. Section normal to $[100]$ direction of sphalerite. (Cananea 1229 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

FIG. 28 -- Same sphalerite dendrites, through a section perpendicular to $[111]$ direction of sphalerite. (Cananea 1229 — Harvard collection). Approximate magnification: 140 X.

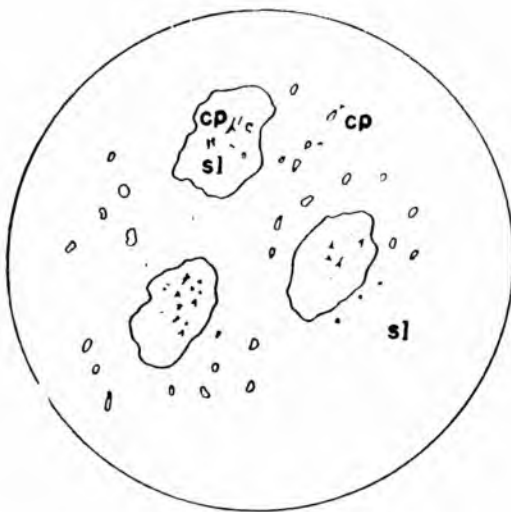
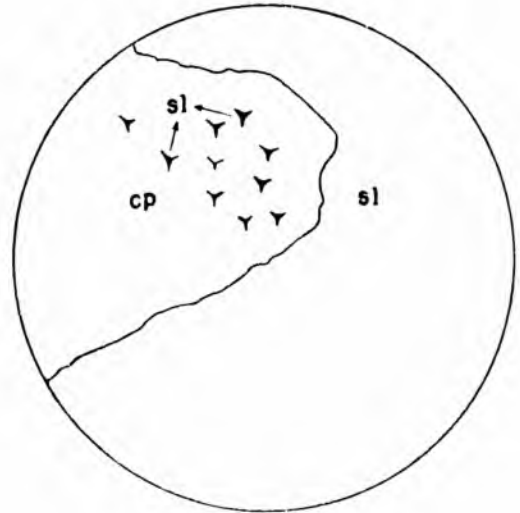


FIG. 29 — Relation between sphalerite dendrites and chalcopyrite inclusions in sphalerite. (Cananea 1229 — Harvard collection). Approximate magnification: 50 X.

itself, suggests that the equilibrium between the two phases is not perfect at all temperatures, which is the reason for the breakdown at lower temperatures.

VI. Summary and conclusions

In the introduction to this paper mention was made of the controversy which exists over the problem whether the chalcopryrite inclusions in sphalerite are due to exsolution or to replacement. The data from this paper suggest the possibility of both processes, for the formation of such inclusions in some cases. However, the inclusions and some grain boundary areas seem very likely to be derived by exsolution, while the outer chalcopryrite is rather derived by replacement.

In the great majority of studied cases, exsolution seems to be the dominant process for the formation of chalcopryrite inclusions. Below are listed the evidences for exsolution:

a. Very similar textures to some already observed in metallurgy and known to be due to exsolution. A very common example of this is the exsolution of cementite from iron to form pearlite.

b. Similarity of crystal structure of both minerals. Sphalerite is isometric with $a_0 = 5.41 \text{ \AA}$ (Niggli, 11). Chalcopryrite is tetragonal, but can be considered isometric in terms of substitution, for the unit cell constants are very close to the sphalerite constants. The chalcopryrite constants are $a_0 = 5.24 \text{ \AA}$ and $\frac{c_0}{2} = 5.15 \text{ \AA}$ (Pauling and Brockway, 13).

c. Very slight difference in the atomic diameters of the metallic elements involved, copper, iron, and zinc. These elements substitute for each other and this is proved by the several varieties of sphalerite. Also, spectrographical analysis (Graton and Harcourt, 6) (Stoiber, 22) of sphalerite proves that this mineral can have copper and iron atoms in solid solution. Chemical analysis report as much as 26% iron in some sphalerites.

d. Small percentage of chalcopryrite inclusions in sphalerite. The figures are not over 13% even the high-temperature deposits.

e. Variability of the percentage of chalcopryrite inclusions according to the intensity of the deposits, and according to the variety of sphalerite.

f. Variability of the size of the chalcopryrite inclusions according to intensity and location in the sphalerite grain.

g. Arrangement of the chalcopryrite inclusions according to zones in the sphalerite crystals.

h. Variability of the percentage of chalcopryrite inclusions within the sphalerite crystals: usually higher at the center.

i. Non-connection of the chalcopryrite inclusions with the outer parts of sphalerite crystals, which favors the view that they were derived from somewhere inside.

j. Two generations of chalcopyrite: exsolved? and non-exsolved? The latter type seems to be later.

k. Ordered arrangement of the chalcopyrite inclusions in the sphalerite structure, determined both by X-ray and polarized light.

l. Dendritic inclusions of sphalerite in chalcopyrite suggested by Schneiderhöhn as having been derived from exsolution.

m. Absence of chalcopyrite in some varieties of sphalerite, chiefly the light-colored ones.

Those facts all reinforce the exsolution hypothesis. Assuming, therefore, that exsolution is the right explanation for the chalcopyrite inclusions in sphalerite, there is no sequence for both minerals, sphalerite and chalcopyrite, and they should be considered simultaneous in deposition. But, when the "replacing" or "non-exsolved" chalcopyrite is present as veinlets and adjacent outer fields, that seems to be later than the "exsolved" chalcopyrite. Therefore, the sequence would be: 1. sphalerite — "exsolved" chalcopyrite; 2. "replacing" or "non-exsolved" chalcopyrite.

According to the physical chemical principles, exsolution would be complete only at absolute zero. So, it seems logical to think that the inclusions should contain a small amount of the sphalerite-building elements, not only zinc, but other minor elements that usually are present in sphalerite in the form of solid solution (Stoiber, 22). However, only careful spectrographical analysis of many samples of the chalcopyrite inclusions could solve the problem, and give a good contribution to the problem. There is, however, a material obstacle to this undertaking, which is the extremely small size of the inclusions, that would invalidate any effort to obtain pure specimens as true representatives of the inclusions. On the other hand, many successive micro-drillings would be required, in order to obtain sufficient amount to make a complete spectrographical analysis, reporting all the minor elements, for these elements would be the main key of the problem.

VII. References

1. Bray, (J. M.) — Ilmenite-hematite-magnetite relations in some emery ores — *Am. Min.* 24, 1930, pp. 162-170.
2. Buerger, (M. W.) — Unmixing of chalcopyrite from sphalerite — *An. Min.* 19, 1934, pp. 525-530.
3. Frondel, (C.) — Exsolution growths of zincite in manganosite in periclase — *Am. Min.* 25, 1940, pp. 534-538.
4. Gebhardt, (T.) — Uber Zinkblende — *Jb. Min. Beil. Bd.* 67, 1933, pp. 1-52.

5. Geisler, (A. H.), Barrett, (C. S.), & Mehl, (R. F.) — Mechanism of precipitation from solid solution of zinc in aluminum, magnesium in aluminum, and of some magnesium base alloys — Carnegie Institute of Technology — Cont. 160, 1943.
6. Graton, (L. C.) & Harcourt, (G. A.) — Spectrographic evidence of origin of the Mississippi Valley type of sphalerite — *Ec. Geol.* 30, 1935, pp. 800-824.
7. Gross, (R.) & Gross, (N.) — Die Atomordnung des Kupferkieses und die Struktur der Berührungsflächen gesetzmässig verwachsener Kristalle — *N. Jahrbuch Beil. Bad.* 48, 1923, pp. 128-134.
8. Gruner, (J. W.) — Structural reasons for oriented intergrowths in some minerals — *Am. Min.* 14, 1929, pp. 230-231.
9. Newhouse, (W. H.) — An examination of the intergrowth of certain minerals — *Ec. Geol.* 21, 1926, pp. 68-69.
10. Newhouse, (W. H.) — Pentlandite and pyrrhotite, the equilibrium diagram and their relations in natural occurrences — *Ec. Geol.* 22, 1927, pp. 288-299.
11. Niggli, (P.) — The structure of sphalerite — *Zs. Kr.* 63, 1926, pp. 49-95.
12. Palache, (C.) Berman, (H.) & Frondel, (C.) — Dana's System of Mineralogy — 7th edition, 1944, pg. 209 & 219.
13. Pauling, (L.) & Brockway, (L. O.) — Structure of chalcopyrite — *Zs. Kr.* 82, 1932, pg. 182.
14. Ramdohr, (P.) — Beobachtungen an Magnetit, Ilmenit, Eisenglanz und überlegungen das System $\text{FeO-Fe}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ *N. Jahrbuch f. Min. Beil. Bd.* 54, 1926, pp. 320-376.
15. Schneiderhöhn, (H.) — Entmischungen inner halb von Erzmischkristallen, etc. — *Metall u. Erz*, 19, 1922, pp. 517-529.
16. Schneiderhöhn, (H.) & Ramdohr, (P.) — Erzmikroskopie, Lehrbuch — 1931, pg. 106 and pg. 349.
17. Schwartz, (G. M.) — Textures due to unmixing of solid solution — *Ec. Geol.*, 26, 1931, pp. 739-763.
18. Schwartz, (G. M.) — Experiments with sphalerite-chalcopyrite intergrowths — *Bull. Geol. Soc. Am.* 42, 1931, pp. 187-188.
19. Schwartz, (G. M.) — Exsolution textures — *Ec. Geol.* 37 1942, pp. 345-364.
20. Shenon, (P. J.) — Chalcopyrite and pyrrhotite inclusions in sphalerite — *Am. Min.* 17 1932, pp. 514-518.
21. Short, (M. N.) — Microscopic determination of the ore minerals — *Bull. U.S.G.S.* 914.
22. Singewald, (J. I.) — The microstructure of titaniferous magnetites — *Ec. Geol.* 8, 1913, pp. 207-214.
23. Stoiber, (R. E.) — Minor elements in sphalerite — *Ec. Geol.* 35, 1940, pp. 501-519.
24. Teas, (L. P.) — The relation of sphalerite to other sulphides in ores — *TAIME*, 59, 1918, pp. 68-82.

25. Thomson, (E.) — A qualitative and quantitative determination of ores of Cobalt, Ont. — *Ec. Geol.* 25, 1930, pp. 470-505.
26. Van der Veen, (R. W.) — *Mineragraphy and ore deposition* — The Hague, 1925, pg. 46.
27. Warren, C. H. — On the microstructure of certain titanitic iron ores — *Ec. Geol.* 13, 1918, pp. 419-446.

VIII. Acknowledgements

The writer wishes to express his indebtedness to Professor L. C. Graton, under whose direction the present work has been done, and whose invaluable assistance in the laboratory researches and in the preparation of the manuscript has made possible the accomplishment of this work.

Deep thanks are due to Professor C. Frondel for his help and fruitful suggestions, mainly in the X-ray part of this work.

Dr. J. M. Axelrod made valuable suggestions on the X-ray part. To Mr. Arthur Montgomery many thanks are due for correcting and revising the manuscript. Mr. Charles Fletcher kindly made the polished sections.

To Dr. R. R. Franco the author is much grateful for assisting in the drawings.

The present work has been done during the writer's fellowship appointment at the Geological Sciences Division of Harvard University, Cambridge, Mass., U.S.A. The fellowship was sponsored by The Rockefeller Foundation. The author is much indebted to both institutions.

To Dr. Harry Miller, Jr., Associate Director of the Natural Sciences Division of The Rockefeller Foundation, the author is much grateful for all the arrangements for the granting of the fellowship, which made possible the investigations of the present paper.

R E S U M O

Uma das finalidades do presente trabalho foi medir as porcentagens de inclusões de calcopirita em cristais de esfalerita, que formam concrecimento de ocorrência relativamente frequente nas jazidas hidrotermais. Parece existir uma relação entre porcentagens de inclusões e intensidade hidrotermal dos depósitos, como também entre porcentagens de inclusões e variedades de esfalerita. Depósitos de baixa temperatura mostram porcentagens de 1-2%, enquanto aqueles de alta temperatura apresentam 5-6%.

As inclusões de calcopirita geralmente ocorrem: a) nos planos de clivagem (110) da esfalerita; b) nas superfícies de contáto dos gemi-

ON THE CHALCOPYRITE INCLUSIONS IN SPHALERITE

nados de esfalerita; c) nos contornos dos cristais de esfalerita; e d) nas fraturas subsequentes da esfalerita.

Experiências de corrosão das secções polidas com ácidos (etching) revelaram a textura dos agregados de esfalerita. As mesmas experiências tiveram pequeno efeito sobre a calcopirita. Água régia e ácido nítrico se mostraram como os melhores e mais satisfatórios reagentes.

As investigações por meio de raios X foram levadas a efeito principalmente pelo método de rotação. As roentgeno-fotografias revelaram a orientação das inclusões de calcopirita em relação à estrutura reticular interna da esfalerita. Nas amostras estudadas a direção [100] da esfalerita parece ser paralela à direção [130] da calcopirita.

Foram observadas inclusões de cristais dendríticos de esfalerita em alguns espécimes de calcopirita.

O fenômeno da exsolução parece ser a explicação mais provável para as inclusões de calcopirita. As diversas evidências que serão indicadas abaixo comprovam este fato.

Na introdução deste trabalho foi mencionada a controvérsia que existe entre Autores e estudiosos do assunto, sobre o problema das inclusões de calcopirita em esfalerita, isto é, se elas constituem o resultado de um processo de exsolução ou de substituição. Os dados obtidos para a elaboração do trabalho, sugerem a possibilidade da existência dos dois processos. Entretanto, a maioria das inclusões e grânulos de calcopirita situados no contorno de cristais de esfalerita parecem ser produtos de exsolução, enquanto a calcopirita "exterior" provavelmente se originou por substituição.

Na grande maioria dos casos estudados a exsolução constitui o processo dominante. São enumeradas a seguir várias provas que falam em favor do fenômeno da exsolução:

a. Texturas muito semelhantes observadas em ligas metálicas e conhecidas como produtos de exsolução. Exemplo comum é a exsolução de cementita de ferro metaálico, afim de formar pearlita.

b. Semelhança de estrutura cristalina dos dois minerais: a esfalerita é monométrica com $a_0 = 5,41 \text{ \AA}$ e a calcopirita é tetragonal. Entretanto, esta pode ser considerada monométrica, em termos de substituição, pois as constantes de sua cela unitária são muito semelhantes às da esfalerita. As constantes reticulares da calcopirita são segundo Pauling e Brockway $a_0 = 5,24 \text{ \AA}$ e $c_0/2 = 5,15 \text{ \AA}$.

c. Pequena diferença entre os diâmetros atômicos dos elementos metálicos considerados: cobre, ferro e zinco. Estes elementos se substituem reciprocamente, o que é evidenciado pela ocorrência de diversas variedades de esfalerita. Também, análises espectrográficas de esfalerita, provam que este mineral pode conter átomos de ferro e cobre em forma de solução sólida. Análises químicas revelam até 26% de Fe em algumas variedades de esfalerita.

WILLIAM G. R. DE CAMARGO

- d. Pequena porcentagem de inclusões na esfalerita. As porcentagens nunca excedem 13%, mesmo nos depósitos de alta temperatura.
- e. Variabilidade das porcentagens de inclusões de calcopirita de acordo com a intensidade dos depósitos hidrotermais e de acordo com a variedade de esfalerita.
- f. Variabilidade do tamanho das partículas de calcopirita incluídas, de acordo com a intensidade do depósito e de acordo com a localização das inclusões no cristal de esfalerita.
- g. Zoneamento das inclusões nos cristais de esfalerita.
- h. Variabilidade das porcentagens dentro de cada cristal de esfalerita, pois frequentemente é maior no centro do cristal.
- i. Não conexão das inclusões de calcopirita com as partes exteriores do cristal, o que favorece a hipótese de que elas provavelmente se originaram no interior do próprio cristal de esfalerita.
- j. Duas gerações de calcopirita.
- k. Arranjo ordenado das inclusões de calcopirita dentro da estrutura reticular da esfalerita, determinada com auxílio de raios X.
- l. Inclusões dendríticas de esfalerita em calcopirita.
- m. Ausência de calcopirita em algumas variedades de esfalerita, principalmente nas variedades claras.

**ESTUDOS SÔBRE AS PROPRIEDADES QUÍMICAS DOS MINE-
RAIS DE ZIRCONIO DA REGIÃO DE POÇOS DE CALDAS
— MINAS GERAIS (1)**

por

Walter Loewenstein (2)

-
- (1) — De uma tese de doutoramento apresentada à Fac. Fil., C. e L. da U. S. P. e defendida em 1948, orientada pelo Prof. Dr. Heinrich Rheinboldt. Parte experimental executada em 1946-47. nos Laboratórios do Departamento de Mineralogia da Faculdade, dirigido pelo Prof. Dr. Reynaldo Ramos de Saldanha da Gama.
- (2) — Licenciado em Química pela Fac. Fil., C. e L. da U. S. P., atualmente junto a Max Loewenstein & Cia.

ÍNDICE

	Pág.
1 — Introdução	41
2 — Solubilização dos Minerais Zirconíferos	42
ção	47
3 — Precipitação do Zircônio e Háfnio — Método de separação	62
HfO ₂	62
4 — Determinação de Densidade de Misturas de ZrO ₂ com Química	66
5 — Determinações Analíticas de Háfnio nos Minerais por via	67
6 — Conteúdos em Háfnio de Diversas Amostras	69
7 — O Erro das Determinações	71
8 — Análises Totais — Determinações de Manganês	73
9 — Possibilidades Industriais	74
10 — Conclusões	74
11 — Agradecimentos	74

Abstract.

Zircon and baddeleyite from the region of Poços de Caldas were reexamined as to their chemical properties, special attention being dedicated to the hafnium content. This was found to be low, of the order of 1,8% of the total zirconia and hafnia present. The differences in hafnium content of diverse samples are larger than the probable experimental error. Fractionation of zirconium and hafnium is easily accomplished by precipitation of phosphates in presence of large excess of sodium sulfate or bisulfate. Precipitates thus obtained are well flocculated, easily filtered, free from iron and titanium, and contain the larger fraction of the hafnia, while zirconia nearly free from hafnia remains in solution. With only a few fractional precipitations, a solution of zirconia completely free from hafnia can be obtained. By analysis of the pyrophosphates prepared from the fraction richer in hafnium by precipitation with sodium pyrophosphate in hydrochloric acid solution, a good approximation to the total hafnia content of the samples can be found.

INTRODUÇÃO

Zirconitas da região de Poços de Caldas, na proximidade da divisa dos Estados de Minas Gerais e São Paulo, foram pela primeira vez assinaladas e estudadas morfológicamente por Sachsen-Coburg(3). Hussak(4) descreveu a seguir favas de óxido de zircônio da mesma região. O primeiro estudo químico analítico detalhado foi feito por Hussak e Reitinger(5). Outros estudos analíticos químicos foram feitos por Weiss(6) e por Wedekind(7). Mais recentemente, Teixeira(8) relata resultados de maior número de análises químicas. Franco(9), em estudo morfológico e de mineralogênese, discute outros trabalhos anteriores.

-
- (3) — Dom Pedro Augusto von Sachsen-Coburg, *Tschermak's Mitt., N. F.*, **10**, 453-55 (1889).
(4) — Eugen Hussak, *Tschermak's Mitt., N. F.*, **18**, 339-341 (1899).
(5) — E. Hussak e J. Reitinger, *Z. Krist.* **37**, 566-574 (1903).
(6) — Ludwig Weiss, *Z. anorg. Allg. Chem.* **65**, 178-227 (1900; *N. Jahrb. f. Min.*, **1911 I.** 346).
(7) — E. Weedekind, *Ber.*, **43**, 290-297 (1910).
(8) — Emilio Alves Teixeira. *D.N.P.M. Bol.* **55**, (1943).
(9) — Rui Ribeiro Franco, *U. S. P., Fac. Fil., C. e L., Bol. XLIX Min. n.º 7-28* (1945).

Háfênio foi pela primeira vez identificado e determinado nêsse material por Hevesy e Jantzen(10). pouco depois da descoberta do elemento por Coster e Hevesy(11). Outras determinações foram feitas por Hevesy e Würstlin(12).

Sôbre desenvolvimentos recentes na química de zircônio e háfnio, Larsen(13) apresentou extenso resumo à "American Association for the Advancement of Science" dando amplas indicações bibliográficas.

SOLUBILIZAÇÃO DOS MINERAIS ZIRCONIFEROS

Do ponto de vista químico, o material zirconífero contém, essencialmente duas substâncias: óxido de zircônio, ZrO_2 (baddeleyita). e silicato de zircônio, $ZrSiO_4$ (zirconita).

A baddeleyita é facilmente solubilizada por fusão com bissulfato de sódio. A melhor técnica para evitar pêrdas por efervescência, formação de espuma e transbordamento da massa fundida achamos ser a seguinte: mistura-se o material finamente pulverizado com uma quantidade cinco a dez vezes maior de sulfato de sódio anidro num cadinho de platina ou de boa porcelana (Coors ou Rosenthal) e aquece-se moderadamente sôbre a chama de um bico de Bunsen. A seguir funde-se em cápsula de platina ou de porcelana bissulfato de sódio até à desidratação. Pode-se usar bissulfato comercial, ou, na falta dêste, juntar, a ácido sulfúrico concentrado (1cm³ para cada 100mg de substância). sulfato de sódio anidro até que se forma u a massa cristalina sêca. Terminada a efervescência, despeja-se a mistura fundida de pirossulfato e sulfato, cuidadosamente, no cadinho. Com mais alguns minutos de aquecimento, elevando-se a temperatura gradualmente até ao rubro escuro, o ataque ao óxido é, em geral, completo. O excesso de sulfato de sódio reduz a pressão de trióxido de enxôfre do sistema, ao mesmo tempo que possivelmente sulfato e pirossulfato formam uma mistura eutética. Dissolve-se a massa esfriada em ácido sulfúrico diluído. O resíduo inatacado consiste de sílica e zirconita quasi inalterada.

A zirconita é dificilmente atacada pelos agentes químicos comumente usados no ataque aos ortossilicatos. Não é perceptivelmente

-
- (10) — Georg von Hevesy e Waldemar Thal Jantzen, J. Chem. Soc. **123**, 3218-23 (1923). Os mesmos; Z. anorg. allg. Chem. **133**, 113-118 (1924); N. Jahrb. Min. **1925**, II, A, 193-195.
- (11) — D. Coster e G. V. Hevesy, Nature **111**, 78; Chem. Centr. 1923. I. 1005. Os mesmos, Nature **111**, 252; Chem. Centr., 1923. I. 1069. Os mesmos. Naturwissenschaften, **11**, 133 (1922); Chem. Centr. 1923. I. 1069. D. Coster, Chem Weekblad **20**, 122-23; Chem. Centr. **1923**. I. 1068.
- (12) — G. v. Hevesy e K. Würstlin. Z. physik. Chem., **A-138**, 608 (1928); G. v. Hevesy, "Chemical Analysis by X Rays and its Applications" Mc Graw Hill, N. Y. 1923, p. 217.
- (13) — E. M. Larsen — J. Chem. Education **28** 529 (1951).

atacada por ácidos, mesmo ácido fluorídrico. A fusão ácida a ataca muito lentamente. É provável que essa dificuldade de ataque tenha razões estruturais.

Na estrutura da zirconita(14) cada átomo de zircônio se encontra ligado a cada um de dois grupos SiO_4 por dois átomos de oxigênio deste grupo, formando-se anéis de quatro átomos, numa estrutura de verdadeiro chelato, e, pela repetição, cadeias até aos limites do cristal (Fig. 1).

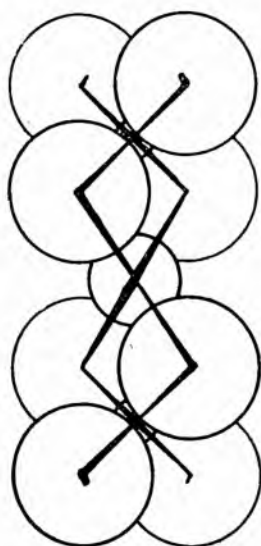


Fig. 1.

Cadeias $(\text{Zr}_2\text{Si}_2\text{O}_4)_n$
na estrutura da
zirconita

A existência destes complexos internos polinucleares pode ser responsabilizada pela grande estabilidade química da zirconita; ao mesmo tempo, explica ela a clivagem segundo $\{110\}$. De fato, a juxtaposição das cadeias do complexo sílico-zirconico segundo as direções dos planos determina camadas que satisfazem as condições necessárias para serem elas destacáveis, por clivagem, das camadas idênticas consecutivas: apresentam grande densidade reticular, e contém os átomos (ions) de silício e zircônio com os centros distribuídos sobre um só plano equidistante dos possíveis planos de clivagem mais próximos, sendo que os átomos (ions) de oxigênio estão com os seus centros dispostos sobre outros planos, equidistantes de ambos os lados do plano central da camada. Dois pares de planos possíveis de clivagem, paralelos dois a dois, de menor equidistância interplanar, e perpendiculares entre si, determinam um prisma que contém uma só cadeia do complexo polinuclear.

Para dissolução da zirconita é necessária a destruição do complexo sílico-zircônico. Isto é possível por fusão com peróxido de sódio(15) por fusão com hidrogenofluoreto de potássio(16) ou por fusão com borax(17) Durante este trabalho, achámos ser preferível a borax anidro fundido, a "mistura de fusão" (metaborato de sódio), já em uso na técnica. Em vez de preparar o metaborato por fusão do borax e soda, pode-se obter este sal facilmente por fusão, em cadinho de platina, de carbonato de sódio, e junção, à massa fundida, aos poucos, de quantidade estequiométrica de ácido bórico em pó. O sal fundido é despejado numa

- (14) — O. Hessel. Z. Krist., **63**, 247-254 (1926). R. W. G. Wyckoff e S. B. Hendricks, Z. Krist. **66**, 73, 102 (1927). L. Vegard. Z. Krist. **67**, 482-485 (1928). P. P. Ewald e C. Hermann, Strukturbericht, 1913-1926, Z. Krist. Ergänzungsband (1931), 345.
- (15) — N. W. Scott, "Standard Methods of Chemical Analysis" 5.^a Ed. D. van Nostrand Company, Inc. New York 1939, p. 1095.
- (16) — Smith e James, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1764 (1920); N. W. Scott, loc. cit.
- (17) — Lundell e Knowles, J. Am. Chem. Soc. **42**, 1439 (1920); N. W. Scott, loc. cit.

cápsula de platina, de onde, solidificado, pode ser facilmente removido e triturado a pó fino num almofariz. Guarda-se-o em lugar sêco. Para solubilizar zirconita, mistura-se-a com ligeiro excesso de metaborato em pó, e funde-se em cadinho de platina. A fusão é completa em dez a quinze minutos. A dissolução da massa solidificada e esfriada em ácido clorídrico é rápida, não demorando em geral mais de vinte a vinte e cinco minutos. A economia de tempo em relação aos métodos usuais é considerável. O metaborato de sódio pode também ser formado diretamente no mesmo cadinho em que se coloca o material a ser desintegrado; para tal, basta fundir ou desintegrar êste, primeiro, com pouco mais do seu próprio pêso de carbonato de sódio anidro, e juntar, a seguir, aos poucos, quantidade estequiométrica de ácido bórico em pó, continuando a aquecer até à fusão completa.

A solubilização da massa solidificada consegue-se, sem ser pelo tratamento com ácido clorídrico, também por ligeiro aquecimento com partes iguais de ácido sulfúrico concentrado e álcool metílico, eliminando-se assim a maior parte do ácido bórico. Para trabalho muito rápido e menos exato, a massa solidificada pode ser fundida, no mesmo cadinho, com pirossulfato de sódio preparado à parte até que a sílica formada se desprenda do fundo do cadinho e flutue sôbre a massa fundida. Aquece-se esta durante mais algum tempo, deixa-se esfriar e dissolve-se em ácido sulfúrico diluído, ficando a sílica insolúvel e evitando-se secagens posteriores. É possível solubilizar zirconita satisfatoriamente para fins qualitativos ou preparativos, sinterizando-a primeiro com quantidade estequiométrica de carbonato de sódio, e juntando, à massa esfriada, pirossulfato de sódio, aquecendo-se a seguir até que a sílica flutue sôbre a massa fundida. Formam-se primeiro, se quantidades convenientes de carbonato de sódio forem usadas, zirconato de sódio, Na_2ZrO_3 , e metassilicato de sódio, Na_2SiO_3 . Ligeiro excesso ou ligeira falta de carbonato de sódio não prejudicam, pois, a sílica pode reagir com mais carbonato de sódio formando eventualmente o ortossilicato, e na falta de carbonato, formam-se zirconossilicatos de sódio, $\text{Na}_2\text{ZrSiO}_5$ ou $\text{Na}_4\text{Zr}_2\text{Si}_3\text{O}_{12}$ (18).

Para fins quantitativos é preciso repetir o tratamento, depois de extração da massa, filtração e incineração do filtro que ainda contém quantidades apreciáveis de zircônia.

Uma solução de cloreto de zirconilo, usada nêste trabalho, foi preparada de caldasito finamente triturado por tratamento prolongado — 12 horas — com ácido sulfúrico e sulfato de sódio, em copo de vidro Pyrex, sôbre bico de Teclu e tela de amianto, extração da massa fundida, depois de solidificada e esfriada, em água, e, filtrada do resíduo, precipitação com fosfato de sódio em excesso na presença de ácido sulfúrico e água oxigenada, filtração e lavagem, dissolução do conteúdo do filtro em água oxigenada e hidróxido de sódio, junção de cloreto de

(18) — d'Ans e Loffler, *Z. anorg. Chem.* **191**, 1 (1930); Paul Pascal, *Traité de Chimie Minerale*, Masson et Cie., Paris 1932, vol. V. p. 735.

amônio e aquecimento até à precipitação quantitativa, e dissolução em ácido clorídrico. Desta solução o háfnio foi eliminado por duas precipitações fracionadas com fosfato de sódio, e da solução restante o zircônio precipitado com amônia. Redissolvido em ácido clorídrico, a solução de cloreto de zirconilo foi purificada por extração dos restos de Fe-III com éter. Verificou-se nesta ocasião que éter, saturado com HCl, provoca, em solução de cloreto de zirconilo contendo ácido clorídrico em excesso, a formação de um precipitado branco cristalino, facilmente filtrável, muito apropriado para uma purificação última de sais de zircônio. A precipitação não é quantitativa, como foi verificado juntando ácido fenilarsônico ao filtrado: houve precipitação. O conteúdo do filtro, lavado com éter contendo HCl, foi dissolvido em água, a solução evaporada a pequeno volume, e o zircônio reprecipitado com éter, contendo HCl. Do precipitado foi obtida a solução final de oxiclreto de zircônio por filtração, lavagem com éter contendo HCl, dissolução em água, e aquecimento até à eliminação do éter.

Foram trituradas amostras de caldasito, e dos grãos maiores foram separados mecânicamente, sob a lupa e com o auxílio de uma pinça, os fragmentos de zirconita, facilmente reconhecíveis. Alguns dos fragmentos de zirconita verde mais puros, assim separados, foram submetidos a tratamento durante 12 horas, com ácido sulfúrico concentrado e sulfato de sódio em copo de vidro Pyrex, sôbre bico Téclu e tela de amianto. O extrato aquoso da massa solidificada e esfriada não se turvou ao juntar ácido fenilarsônico. Do caldasito triturado, submetido ao mesmo tratamento, foi obtida uma solução que com ácido fenilarsônico formou precipitado volumoso característico. Já depois de 45 minutos o ataque ao material era quasi completo, ficando como resíduo somente sílica branca e zirconita verde.

Fusão com pirossulfato de sódio resultou em ataque ainda mais rápido, produzindo os mesmos resultados. Num dos ensaios de solubilização com ácido sulfúrico foi obtida uma solução sulfúrica violácea, de côr semelhante à côr de permanganato, e que se tornou castanha e finalmente amarela com aquecimento prolongado. Não foi possível identificar a matéria responsável pela côr.

Solubilização da zirconita verde, separada do caldasito, foi tentada:

1. — por tratamento prolongado — 24 horas — com mistura de ácido fluorídrico e sulfúrico, sem êxito.
2. — por fusão com peróxido de sódio, em cadinho de níquel protegido por uma camada de carbonato de sódio. Verificou-se que, embora o ataque seja rápido e quasi completo, geralmente uma pequena parte do pó penetra na camada do carbonato, ficando incompletamente atacada. Além disso, mesmo com a proteção, sempre houve ataque apreciável aos cadinhos de níquel.
3. — por fusão prolongada com pirossulfato de sódio; o ataque era incompleto.

4. — por fusão com borax, segundo Lundell e Knowles (17) Houve dissolução completa, mas era demorada a fusão — 30 minutos a uma hora — e a dissolução — 12 horas ou mais (deixado durante a noite).
- 5.º — por fusão com metaborato de sódio. A fusão era completa em dez a quinze minutos, e a massa solidificada pode ser dissolvida em ácido clorídrico diluído em menos de meia hora.

A massa solidificada da fusão com metaborato foi, em outras experiências, tratada com mistura de volumes iguais de ácido sulfúrico concentrado e metanol. A reação se inicia depois de ligeiro aquecimento e leva geralmente com rapidez à desintegração completa da massa, ficando como resíduo somente sílica gelatinosa. Às vezes ficavam, porém, grânulos quasi inatacados mesmo depois de tratamento prolongado.

A dissolução prévia em ácido clorídrico foi, por isso, preferida. As soluções obtidas foram levadas à secagem e a seguir aquecidas com a mistura metanol-ácido sulfúrico, eliminando-se assim ao mesmo tempo o ácido clorídrico e o ácido bórico, sem perigo de perda por calefação. Elevando-se gradualmente a temperatura, eram as soluções levadas até formação de névoas de SO_3 . Tendo-se formado um pouco de matéria orgânica carbonizada, dando coloração castanha às soluções, juntou-se, às gotas, esperando depois de cada gota o fim da reação, mistura nitrosulfúrica até à eliminação da matéria orgânica, continuando o aquecimento. As soluções frias eram diluídas com água e filtradas. Os filtros, lavados, incinerados e calcinados em cadinho de platina, continham invariavelmente pequenas quantidades de óxidos de zircônio e háfnio, razão pela qual foram tratados em cadinho de platina com ácido fluorídrico e sulfúrico, levados à secagem, e calcinados. O resíduo era solubilizado ou com ácido fluorídrico e sulfúrico, da maneira acima descrita, ou por fusão com pirossulfato de sódio, e a solução juntada ao filtrado da sílica.

Foi verificado que a fusão com metaborato não desintegra completamente a baddeleyita. Esta era, porém, facilmente dissolvida quando a massa fundida se juntava, aos poucos, ácido bórico finamente pulverizado, até a homogeneidade, evitando-se um excesso, que tornava lenta a dissolução posterior.

Onde não se pretendia a separação de zirconita e baddeleyita, foi usada como método geral para solubilização de minérios de zircônio a fusão, em cadinhos de platina, com carbonato de sódio e junção cuidadosa, à massa fundida ou sinterizada, de ácido bórico até à homogeneização. A perda por formação de espuma é desprezível. Em nenhum caso houve ataque aos cadinhos de platina. Assim, um dos cadinhos manteve o seu peso, 21,2795g, durante quatro fusões consecutivas, ao décimo de miligrama.

PRECIPITAÇÃO DO ZIRCÔNIO E HÁFNIO – MÉTODOS DE SEPARAÇÃO

Agentes clássicos para a precipitação de zircônio e sua separação dos outros elementos são os fosfatos de sódio ou de amônio(19) A precipitação é feita na presença de grande excesso de sal de fósforo, de fosfato de sódio ou fosfato de amônio, em solução fortemente ácida clorídrica ou sulfúrica, introduzindo-se, de preferência, a solução que contém o sal de zirconilo gradualmente no excesso do precipitante. Forma-se nestas condições um precipitado que, sêco a 80°C, tem a composição $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$. Na presença de excesso de sal de zirconilo ou excesso insuficiente de fosfatos, formam-se precipitados mais ricos em zircônia, mais fortemente hidratados. Repetindo as determinações, com sais de zirconilo e hafnilo, encontramos que:

1) — Os precipitados formados na falta de excesso suficiente de ácido fosfórico são gelatinosos, dificilmente filtráveis.

2) — Grande excesso de sais de zirconilo ou hafnilo (mais de quatro vezes a quantidade teórica) dissolve os precipitados inicialmente formados ou evita a precipitação; da solução formada precipita lentamente, durante diversos dias, um fosfato básico dificilmente filtrável.

3) — Da solução formada, o precipitado de fosfato básico pode ser obtido rapidamente, juntando grande excesso de sulfato de magnésio, sulfato de sódio ou cloreto de sódio. Forma-se assim um precipitado de flocos finos, facilmente filtrável, especialmente depois de um aquecimento. O conteúdo do filtro obtido é pouco volumoso, translúcido, e, depois de drenagem completa, facilmente lavável. Filtração e lavagem de um precipitado contendo cêrca de 80mg de P_2O_5 podem ser feitas, em filtro "Whatman s" n. 40, de 11cm de diâmetro, em meia hora a quarenta e cinco minutos, sem aplicar sucção.

4) — Em soluções ácidas de sal de zirconilo, saturadas com sulfato de magnésio, bissulfato de sódio ou cloreto de sódio, mesmo pequenas quantidades de ácido fosfórico já produzem precipitação semelhante, facilmente filtrável.

5) — A composição dêstes precipitados varia entre amplos limites, tendendo os fosfatos básicos de háfnio a conter mais equivalentes de EO_2 do que os de zirconio. São isentos de Fe-III e titânio, quando obtidos na presença dêstes.

(19) — W. F. Hillebrand, U. S. Geol. Survey Bull. 176 (1900); W. W. Scott, op. cit., p. 1100. G. E. F. Lundell e H. V. Knowles, J. Am. Chem. Soc. **41**, 1801-1808 (1919). Mais bibliografia anterior a 1922 em Francis P. Venable, Zirconium and its compounds, (Am. Chem. Soc. Monograph), The Chemical Catalog Co., Inc., New York 1922, p. 90-91. G. v. Hevesy e K. Kimura, J. Am. Chem. Soc. **47**, 2540 (1925). A. Claassen e U. Visser, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **61**, 103-119 (1942); Lab. N. V. Philips'Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Sep. 1594.

6) — Os filtros são facilmente incineráveis, quando lavados com solução de nitrato de amônio, contendo ácido nítrico diluído, até à ausência de ions SO_4 ou Cl^- na água de lavagem. Obtém-se sem dificuldade um pó de um branco brilhante, isento de carbono, se a incineração for iniciada com chama pequena e terminada ao maçarico. A duração da incineração é de cerca de oito horas.

7) — Junção de $\text{Mg SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, Na_2SO_4 (anidro ou hidratado) $\text{NaHSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ou NaCl em excesso melhora também consideravelmente a qualidade dos precipitados obtidos com excesso de fosfatos. Nestas condições, pode-se usar como agente precipitante um excesso não demasiado de ácido fosfórico. A solução geralmente usada para a precipitação, contendo grande quantidade de ácido sulfúrico ou clorídrico ao lado de grande excesso de fosfato de sódio ou amônio, de fato nada mais é do que solução de bissulfato de sódio ou amônio contendo ácido fosfórico. Ao contrário do que geralmente aceita, o essencial para obtenção de um bom precipitado não é tanto o grande excesso de fosfato — acima de certa concentração o ácido fosfórico começa a exercer um efeito solvente — e sim o excesso de bissulfato de sódio ou amônio.

8) — O precipitado obtido nestas condições é facilmente filtrável e lavável, da mesma forma como o obtido segundo 3) ou 4). Não é isento de ferro quando obtido na presença de sais de Fe-III.

9) — A incineração precisa ser feita com mais cuidado e mais lentamente. Eliminação completa de carbono, é, porém, possível, se os filtros, antes do uso, forem tratados com ácido nítrico contendo ácido sulfúrico ou nitrato de amônio. A mistura nitrossulfúrica deve ser convenientemente diluída. Bons resultados são obtidos usando uma mistura contendo, em volumes, $\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{SO}_4:\text{H}_2\text{O}-1:1:2$. Prepara-se primeiro o filtro da maneira usual, umedece-se-o a seguir com a mistura nitrificante e aquece-se o filtro, dentro do funil invertido, ligeiramente durante alguns minutos, colocando-se-o sobre um triângulo sobre tela de amianto. Filtra-se no funil ainda quente a suspensão, também quente. É necessário que o funil seja de vidro Pyrex ou Jena. Lavando e incinerando-o segundo 6) obtém-se assim, depois de aquecimento a 1100° ao maçarico, pirofosfato de zircônio ou háfnio branco(20).

10) — Na presença de excesso de sal de zirconilo e/ou háfnilo, o precipitado, obtido segundo 3) ou 4), de soluções contendo misturas de sais de ambos, é muito mais rico em háfnio do que a solução restante, estando a razão entre as percentagens em háfnio do óxido total de zircônio e háfnio contido na solução e no precipitado compreendida entre 1:4 e 1:9 conforme determinação das solubilidades dos fosfatos por Hevesy e Kimura(21).

11) — Os precipitados, filtrados depois de uma hora de aquecimento e secos a 110° examinados com raios X (radiação MoK, filtração pelo próprio material) pelo método do pó não mostraram sinal de

(20) — Vide, porém, abaixo, p. 15.

(21) — G. v. Hevesy e K. Kimura, loc. cit.

cristalinidade nas mesmas condições em que pirofosfatos de zircônio, preparado segundo Hautefeuille e Margottet(22) mostrou nítida cristalinidade, apresentando o diagrama de pó seis raías, das quais quatro correspondentes a equidistâncias entre planos reticulares calculados por Levy e Peyronel(23)

Trata-se, pois, de precipitados amorfos ou muito imperfeitamente cristalizados, em forma de géis liófilos, que tendem a formar soluções coloidais. Os solutos coloidais formados podem ser destruídos pela junção de sulfato de magnésio ou outros sais, de acôrdo com a série liotrópica(24). A aproximação à fórmula $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$ se dá, provavelmente, por adsorção de ácido fosfórico a um precipitado de composição ligeiramente diferente; isto é, pelo menos, indicado pela oclusão de Fe-III. Êste forma um complexo com ácido fosfórico, sendo que o ácido complexo formado parece poder substituir parte do ácido fosfórico do gel. No meio fortemente ácido em que se dá a precipitação, não é provável que se trate de uma hidrólise do sal de Fe-III e adsorção de ácido fosfórico a um gel de hidróxido de Fe-III. Também a hidrólise fácil do precipitado se explicaria pela dissociação do composto de adsorção. Esta hidrólise é responsável pela dificuldade de incineração dos filtros, pois o ácido fosfórico formado torna a celulose dificilmente combustível, fosfatando-a parcialmente. Por uma nitração parcial prévia, isto pode ser evitado. Ácido arsênico não é tão acentuadamente adsorvido, em excesso, ao precipitado análogo com êle formado; daí não corresponder o precipitado à fórmula $(Zr,Hf)O_2 \cdot As_2O_5 \cdot 2H_2O$ (25), e ser êle isento de ferro na presença de sais de Fe-III(26). Na presença de excesso de sal de zirconilo ou hafnilo, seria adsorvida parte do hidróxido ou oxidhidrato, formada por hidrólise e contida no líquido em forma de colóide. Adsorção seletiva pode ser responsabilizada pela ausência de ferro e titânio no precipitado assim formado e pela sua maior riqueza em háfnio, quando obtido de mistura. Apesar da bôa aproximação à fórmula $(Zr,Hf)O_2 \cdot P_2O_5 \cdot 2H_2O$, uma incerteza de composição persiste mesmo nas condições estipuladas por Claassen e Visser(27), dada a natureza amorfa dos precipitados. O aquecimento a 1150° por êles proposto, serviria não somente para eliminar o carbono, mas também eventual excesso de ácido fosfórico, dada a volatilidade do

-
- (22) — Hautefeuille e Margottet, Ccmpt. rend. **102**, 1017 (1886); Venable, loc. cit.
 (23) — G. R. Levi e G. Peyronel. Z. Krist. (A) **92**, 190-209 (1935). G. Gottfried e F. Schossberger, Strukturbericht III, Z. Krist., Leipzig 1937. p. 140.
 (24) — Samuel Glasstone, Text-Book of Physical Chemistry, 6.^a impr., D. van Nostrand Company Inc., N. Y. 1940, pp. 1228, 1233.
 (25) — Paykull, Bull. Soc. Chem. (2) **20**, 65 (1873); Venable, loc. cit., p. 93. Kulka, Diss. Bern (1902); Venable, loc. cit.
 (26) — A. Claassen e J. Visser, Rec. trav. chim. Pays-Bas, **62**, 172-176 (1943); Lab. N. V Philips'Gloeilampenfabrieken, Eindhoven, Sep. 1654, p. 175.
 (27) — A. Claassen e J. Visser, loc. cit. (1942).

ácido metafosfórico(28) nestas condições. A determinação da solubilidade dos fosfatos de zircônio e háfnio por Hevesy e Kimura (29) apesar de dar boa idéia da concentração em háfnio nos géis, apresenta falhas: não foi feita a análise do resíduo depois da evaporação, sendo perfeitamente possível que tenha contido um excesso de ácido fosfórico; e os pesos dos resíduos relatados não estão de acôrdo com as relações numéricas de solubilidade, 1:4 e 1:9, indicadas.

Willard e Freund(30) mostraram que a precipitação de fosfato de zircônio e háfnio e a separação por precipitação fracionada dêstes, podem ser levadas a efeito por formação do ácido fosfórico em solução pela hidrólise de fosfato trietilico ou trimetilico, obtendo-se assim também precipitados bem filtráveis. Os tempos prolongados de ebulição tornam o método demorado, embora os resultados sejam bons. O nosso método permite uma separação mais rápida. A alegação dêstes autores que a solubilidade diferente dos fosfatos não possa ser responsabilizada pela separação dado o grande excesso de zircônio, não procede, pois, sendo zircônio e háfnio isomorfógenos em tôdos os compostos conhecidos, o precipitado constitui uma só fase, sendo, pois a de se esperar, em primeira aproximação, um fator de distribuição entre as duas fases, qualquer que seja o excesso de um ou outro componente. Sômente no caso da existência possível de três fases, grande excesso de um componente poderia fazer desaparecer uma delas. No sistema bifásico, enquanto existirem ambas as fases os componentes distribuir-se-ão por elas, qualquer que seja a proporção dêstes componentes; e, se os fatores de distribuição favorecerem, como favorecem, o aumento da razão Hf:Zr no precipitado, isto acontecerá em solução rica em zircônio como em solução rica em háfnio.

Uma primeira aproximação matemática no problema de tal precipitação fracionada pode ser conseguida com as seguintes considerações:

1) — A equação de distribuição deve ser simétrica em relação a zircônio e háfnio, isto é, deve ser possível permutar zircônio e háfnio, sem que isto afete senão constantes.

2) — Deve ser possível relacionar a eficiência da precipitação com as solubilidades dos precipitados.

A equação empírica que passamos a propor,

$$\frac{x_{\text{Hf}}}{x_{\text{Zr}}} \cdot \frac{X_{\text{Zr}}}{X_{\text{Hf}}} = \frac{S_{\text{Zr}}}{S_{\text{Hf}}} \quad (\text{fig. 2})$$

onde x_{Hf} e x_{Zr} são as frações atômicas de háfnio e de zircônio da solução, X_{Hf} e X_{Zr} no precipitado, e s_{Zr} e s_{Hf} as solubilidades

(28) — Paul Pascal, op. cit., vol. III, p. 449.

(29) — G. v. Hevesy e K. Kimura, loc. cit.

(30) — H. H. Willard e Harry Freund. Ind. and Eng.; Chem. Anal. Ed., 18, 195-197 (1946).

molares dos precipitados, satisfaz estas condições. A razão $\frac{S_{Zr}}{S_{Hf}}$ não é, porém, constante, mas varia com a acidês(31). A fração do lado esquerdo varia aparentemente, segundo observações de Larsen, Fernelius e Quill(32), que fizeram a precipitação fracionada em meio clorídrico diluído, com a razão zircônio : háfnio da solução. Também o anion do sal de zirconilo e/ou hafnilo, segundo Willard e Freund(33) exerce uma influência, tendo êles obtido melhores resultados em meio sulfúrico, o que atribuem a diferente estabilidade dos complexos com êste ácido. Recentemente, Stumper e Mettelock (34) mostraram que os precipitados formados em meio sulfúrico contém sulfato, não dando, por aquecimento, pirofosfatos, mas "sulfofosfatos" (mais corretamente: sulfato-fosfatos) de composição variável, a que atribuem a fórmula $2ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot SO_3(x SO_3)$. Os precipitados obtidos por Willard e Freund e por nós seriam, pois, tais sulfato-fosfatos hidratados, o que explicaria a maior eficiência da precipitação em meio sulfúrico. Possivelmente também o anion exerça uma influência sôbre a capacidade de adsorção do precipitado.

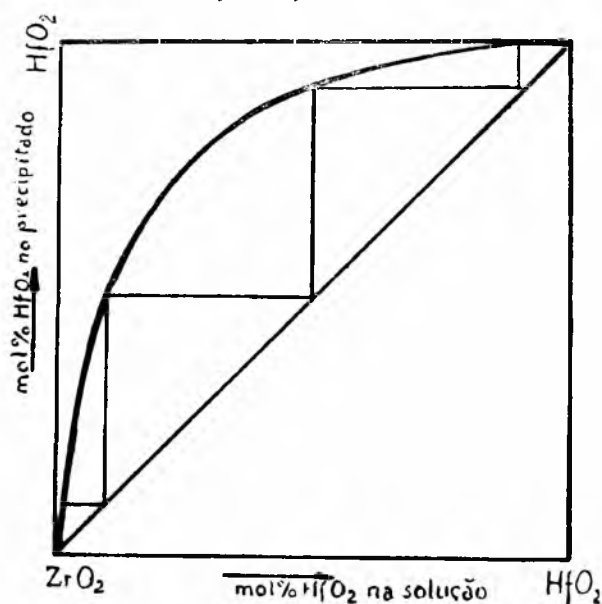


Fig. 2

Separação do zircônio e háfnio por precipitação fracionada dos fosfatos em solução sulfúrica, presumindo que valha a função

$$\frac{x_{Hf}}{x_{Zr}} \cdot \frac{X_{Zr}}{X_{Hf}} = \frac{S_{Zr}}{S_{Hf}} = \frac{1}{9}$$

(31) — G. v. Hevesy e K. Kimura, loc. cit.

(32) — Edwin M. Larsen, W. Conrad Fernelius e Laurence L. Quill, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 15, 512-15 (1943).

(33) — H. H. Willard e Harry Freund, loc. cit.

(34) — Robert Stumper e Paul Mettelock, Compt. rend. 224, 654-5 (1947); C. A., 41, 5004 (1947).

Para a análise dos precipitados, ou para fins preparativos, podem eles ser solubilizados sem incineração dos filtros, ou depois de efetuada a incineração.

Os fosfatos recém-precipitados, úmidos, podem ser solubilizados:

1) — Em ácido sulfúrico, contendo onze volumes do ácido concentrado e sete volumes de água. Nesta concentração, achada por ensaios em série, o ácido desintegra o papel de filtro, sem, porém, dissolver ou carboniza-lo, e dissolve completamente os fosfatos precipitados. Ao diluir reprecipita o fosfato, quantitativamente, se forem juntados fosfato e sulfato de sódio em excesso. Tal reprecipitação é útil para separar titânio quantitativamente de zircônio, na presença de água oxigenada, pois, segundo observação de Claassen e Visser(26), confirmada neste trabalho, tal separação não é completa numa só precipitação quando as quantidades de precipitado são grandes.

2) — Em ácido oxálico (solução saturada ou quasi saturada) (35) a dissolução é rápida, especialmente na presença de oxalato de amônio. Da solução obtida é possível separar quantitativamente zircônio e háfnio de fosfato, juntando, à solução ácida, ácido tartárico, e a seguir amônia em excesso. A quantidade de ácido tartárico necessária e suficiente para manter o zircônio e háfnio em solução, é, como foi mostrado por ensaios em série, de uma molécula-grama para cada fórmula-grama de $(Zr,Hf)O_2$. Isto indica que o tartarato-complexo de zircônio, em solução alcalina diluída, contém um só anion tartárico, à semelhança do que já mostraram Bobtelsky e Jordan(36) para os complexos de cations bivalentes. Da solução tartárica amoniacal, zircônio e háfnio podem ser precipitados quantitativamente e isentos de fosfato por meio de tanino em solução amoniacal recém-preparada(37), ou por meio de solução amoniacal de 8-oxiquinolina(38). O precipitado com tanino é branco amarelado na ausência de ferro e titânio. Na presença de titânio, é alaranjado e na presença de ferro-III, de uma côr suja, pouco definida. O precipitado com 8-oxiquinolina é amarelo claro na ausência de ferro e titânio, amarelo-alaranjado na presença de titânio, e esverdeado na presença de Fe-III. Separação de ferro contido no fosfato pode ser efetuada por redução, em meio ácido, por H_2S ou SO_2 e introdução da solução ácida, contendo tartarato, em excesso de solução alcalina de cianeto de sódio. O Fe-III forma quantitativamente ferro-cianeto está-

(35) — J. H. de Boer e A. E. von Arkel, *A. anorg. allg. Chem.* **148**, 84 (1925).

(36) — M. Bobtelsky e J. Jordan, *J. Am. Chem. Soc.* **676**, 1824-31 (1945).

(37) — Powell e Schoeller, *Analust.* **52**, 504 (1927), **54** 709 (1929), **57**, 550 (1932), **58**, 143 (1933), Schoeller e Webb, *ibid.* **54**, 709 (1929); F. P. Treadwell e William T. Hall, *Analytical Chemistry*, 8th. Ed., John Wiley & Sons, Inc. New York, 1935, Vol. II, p. 175-76.

(38) — Richard Berg, *Die Analytische Verwendung von o-Oxychinolin ("Oxin") und seiner Derivate*, Stuttgart, Enke, 1938.

vel. Junta-se excesso de cloreto de amônio, e efetua-se a precipitação como tanino. Obtêm-se assim precipitados brancos na ausência de titânio.

3) — Segundo Larsen, Fernelius e Quill(39) pelo tratamento em solução alcalina, com água oxigenada ou peróxido de sódio. O zircônio entra em solução na forma de um perzirconato ou peroxozirconato(40) do qual, ao aquecer prolongadamente, precipita um óxido-peróxido de zircônio. Esta precipitação é quantitativa em solução tornada amoniacal por junção de excesso de cloreto ou sulfato de amônio. O óxido-peróxido hidratado formado dissolve-se em ácido clorídrico com desprendimento de cloro, em ácido sulfúrico diluído com formação de água oxigenada. A dissolução do fosfato e reprecipitação, sem filtração intermediária, depois de acidular com ácido sulfúrico e juntar mais fosfato de sódio, foi usada neste trabalho para separar quantitativamente titânio de zircônio. Usando grandes quantidades de precipitado, a separação só é quantitativa depois de duas precipitações, como se verifica pelo desaparecimento da cor amarela dos filtrados na filtração dos fosfatos. A solução, para esta operação, não deve ser aquecida muito acima de 50. Segundo Schwarz(41) o óxido-peróxido hidratado de háfnio é pouco solúvel em solução alcalina de água oxigenada, ao contrário do composto análogo de zircônio.

4) — Em ácido fluorídrico(42). A solução fluorídrica é, a seguir, introduzida em excesso de solução alcalina. Precipita oxidhidrato de zircônio, facilmente solúvel em ácidos clorídricos ou sulfúrico.

5) — Em solução concentrada de bicarbonato de sódio ou carbonato de amônio. Ao acidular, reprecipita o fosfato. É necessário juntar ácido fosfórico ou fosfato de sódio para que a reprecipitação seja quantitativa. Introdução da solução em excesso de álcali dá o oxidhidrato, como em 4).

Os fosfatos ou pirofosfatos obtidos por calcinação dos precipitados podem ser solubilizados:

a) — como aquêles, em 4).

b) — por fusão com carbonato de sódio(43). Neste trabalho foi achado conveniente juntar, ao carbonato, cloreto de sódio, o que permite trabalhar a uma temperatura mais baixa, aumenta a mobilidade do líquido, facilita a dissolução posterior e evita que o óxido de zircônio formado grude às paredes e ao fundo do cadinho de platina. Extrai-se a

(39) — Edwin M. Larsen, W. Conrad Fernelius e Laurence L. Quill, loc. cit.

(40) — Pissarjewsky. Z. anorg. Chem. **31**, 359 (1902); F. P. Venable, op. cit., p. 107.

(41) — R. Schwarz Z. anorg. allgem. Chem. **175**, 209 (1930); G. v. Hevesy, op. cit. p. 196.

(42) — J. H. de Boer e A. E. von Arkel, Z. anorg. allgem. Chem. **144**, 190-196 (1923); Chem. Centr. 1925, II, 713.

(43) — Hautefeuille e Margottet, loc. cit.

massa fundida e esfriada com água contendo amônia, para evitar que zirconato de sódio se dissolva e que o óxido de zircônio grude ao copo. Filtra-se em filtro Whatman s 42, e lava-se com solução de nitrato de amônio contendo amônia até à ausência de ions de cloro na água de lavagem. Evita-se assim a passagem do óxido de zircônio finamente dividido pelo filtro, e a sua tendência de subir dentro deste, e pelas paredes do funil. O filtro incinerado e calcinado é isento de álcali, como foi mostrado por dissolução em ácido fluorídrico, eliminação deste com ácido sulfúrico, dissolução em água, dupla precipitação com amônia, filtração, incineração e calcinação até à constância de peso. Essa observação tem duas explicações possíveis: ou o zirconato de sódio só se forma a temperaturas mais elevadas, não sendo estável a temperaturas baixas, ou se dá, no tratamento com excesso de sal de amônio, uma permuta de ions, sendo os ions alcalinos substituídos por ions de amônio.

Ácido fenilarsônico é um dos reagentes mais sensíveis para zircônio(44) podendo mesmo ser usado para separar zircônio de pequenas quantidade de ácido fosfórico. Este reagente foi usado para verificar qual a quantidade de ácido fosfórico necessária para precipitar quantitativamente zircônio de soluções ácidas contendo grande concentração de sulfato de sódio. Nos ensaios em série, as soluções foram filtradas, e uma prova dos filtrados examinadas com ácido fenilarsônico, outra com solução nítrica de molibdato de amônio. Verificou-se que, sendo a razão $ZrO_2:P_2O_5$ menor do que 1, o filtrado dava reação de fosfato, e não de zircônio; sendo igual a 1, havia formação de precipitados com ambos os reagentes; e sendo maior do que 1, só resultava em precipitação a reação com ácido fenilarsônico.

São agentes precipitantes de zircônio e háfnio em meio ácido os ácidos que contém os grupos $-PO_3H_2$ e $-AsO_3H_2$. Assim também o ácido pirofosfórico, ao qual se pode atribuir a estrutura $H_2O_3P-O-PO_3H_2$, precipita o zircônio de soluções ácidas. A composição do precipitado é muito mais aproximadamente constante do que a daquele formado por ácido fosfórico; ele é menos hidratado(45). facilmente filtrável e lavável. Verificou-se, tratando os filtrados com ácido fenilarsônico, que a precipitação é quantitativa em solução ácida clorídrica, mas não em soluções fortemente sulfúricas. Em solução neutra (ácida por hidrólise), excesso de pirofosfato não causa precipitação, possivelmente devido à formação de um complexo. Um excesso exagerado de pirofosfato deve, porisso, ser evitado, sendo a quantidade ótima duas a quatro vezes a teórica. Os filtros, lavados com solução nítrica de nitrato de amônio até à isenção de cloro, são facilmente incinerados, obtendo-se pirofosfato de zircônio (ou háfnio) de um branco brilhante já bem abaixo de 900°. A composição do pirofosfato calcinado é teórica quando obtido

(44) — A. C. Rice, H. C. Fogg e C. James, J. Am. Chem. Soc. **48**, 895-902 (1926).

(45) — Weibull, Acta Univ. Lund. II **18V**, 34 (1881); Francis P. Venable, op. cit., p. 90.

com ligeiro excesso de ácido pirofosfórico. Ácido metafosfórico exerce um efeito solvente sôbre os precipitados; não se deve, pois, usar para a precipitação ácido pirofosfórico, obtido por desidratação de ácido fosfórico, pois tal ácido quasi sempre contém ácido metafosfórico.

Dada a sua composição constante, os pirofosfatos de zircônio e háfnio assim obtidos se prestam bem para a determinação indireta da razão zircônio:háfnio em misturas de sais dêstes elementos, pela transformação em óxidos, e para tal, foram usados neste trabalho. Tal método já foi sugerido por Hevesy e Kimura(46), que, porém, recomendaram usar os pirofosfatos obtidos pela calcinação dos fosfatos precipitados. Possivelmente devido à incerteza que persiste quanto à composição dêstes, essa proposta não teve grande repercussão.

Em meio neutro (ácido por hidrólise), zircônio e háfnio são precipitados pelo dióxido de enxôfre e de selênio, quantitativamente(47)

O selênio, tratado a 60° com excesso de ácido selenioso, se torna cristalino, e a sua composição corresponde então à fórmula $Zr(SeO_3)_2$, tendo um ótimo fator para ZrO_2 . Isto foi usado por Claassen(48) para a determinação volumétrica de zircônio, e, pela transformação em óxido, para a determinação do conteúdo em háfnio de misturas de zircônio e háfnio. Um método gravimétrico análogo foi usado por Schumb e Pittman(49). O método usado neste trabalho foi elaborado porquê não dispunhamos, no seu início, de ácido selenioso em quantidade suficiente. Comparámos, porém, mais tarde os dois métodos, obtendo valores concordantes dentro dos limites do êrro experimental.

Assim, foram obtidos, de aliquotas de 25ml de uma solução de cloretos de zirconio e hafnido, obtida por fracionamento de uma amostra de caldasito:

1 — por precipitação com pirofosfato de sódio, filtração, lavagem, incineração e calcinação, 0,0632g de pirofosfatos.

2.) — por precipitação com kupferron, filtração, lavagem, incineração e calcinação, 0,0298g de óxidos.

3) — por precipitação com ácido selenioso, aquecimento prolongado com excesso dêste, filtração em cadinho de Gooch, lavagem e secagem, 0,0814g de selenitos.

(46) — G. v. Hevesy e K. Kimura, loc. cit.

(47) — Nilson, Selenites. Salts of selenious acid. Upsala. 1875; F. P. Venable, op. cit., p. 85.

(48) — A. Claassen, Z. anal. Chem. **117**, 252 (1939); A. Claassen e J. Visser, loc. cit., (1942).

(49) — Walter C. Schumb e Frank K. Pittman, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. **14**, 512-515, (1942).

Para computar o conteúdo em háfnio, calcula-se primeiro a partir dos pesos conhecidos dos selenitos e dos óxidos respectivamente dos pirofosfatos e dos óxidos, o peso molecular (peso fórmula) aparente do óxido, partindo das fórmulas $(Zr,Hf)(SeO_3)_2$, respectivamente $(Zr,Hf)P_2O_7$. Subtraindo, do peso molecular aparente obtido, o peso molecular do óxido de zircônio isento de háfnio, 123,22, e dividindo pela diferença dos pesos atômicos de háfnio e zircônio, 87,4, obtem-se a fração molar de óxido de háfnio nos óxidos totais, a partir da qual se calcula facilmente a percentagem em peso.

Levando-se em consideração que o conteúdo em óxidos das frações aliquotas é dado pelo peso do óxido obtido por incineração do precipitado com kupferron, obtém-se assim, dos valores acima:

de pirofosfato, um peso molecular aparente do óxido de 127, correspondente a 5mol% de HfO_2 no $(Zr,Hf)O_2$ total,

de selenito, um peso molecular aparente do óxido de 128, correspondente a 6mol% de HfO_2 no $(Zr,Hf)O_2$ total.

De uma amostra de caldasito, da qual se separaram os óxidos de zircônio, sem, porém, fracioná-los, foram obtidos, depois de preparada uma solução clorídrica, de maneira análoga:

selenitos: : 0,0771g
 óxidos : 0,0275g

Os pirofosfatos foram precipitados de uma fração de volume diferente, e analisados; foram obtidos:

pirofosfatos : 0,0571g
 óxidos : 0,0265g

Em ambos os casos, o peso molecular aparente do óxido é 123, o que representa o peso molecular teórico de óxido de zircônio, isento de háfnio dentro dos limites do erro.

Foi determinado por ensaios em série a quantidade de ácido fosfórico necessária para precipitar quantitativamente o zircônio de uma solução saturada em bissulfato de sódio, juntou-se ácido fosfórico de título conhecido a cinco provas, contendo quantidades conhecidas de sal de zirconilo, até que as proporções $ZrO_2:P_2O_5$ eram, em fórmulas gramas, de 3:2 na primeira, de 4:3 na segunda, de 5:4 na terceira, de 1:1 na quarta e de 4:5 na quinta. As suspensões obtidas foram filtradas, e, de cada um dos filtrados, uma prova foi examinada com ácido fenilarsônico, outra com molibdato de amônio em solução nítrica. Foram os seguintes os resultados:

razão molar $ZrO_2:P_2O_5$:	3:2	4:3	5:4	1:1	4:5
prova de zircônio	:	+	+	+	+	-
prova de fosfato	:	-	-	-	+	+

Precipitado, de uma solução de cloreto de zirconilo, o zircônio por meio de ligeiro excesso de ácido pirofosfórico, (pirofosfato de sódio) em meio ácido clorídrico, e filtrada a suspensão, o filtrado não forma precipitado com ácido fenilarsônico.

De uma solução de cloreto de zirconilo foram obtidas de aliquotas de 25ml:

a) — por precipitação com amônia, filtração, lavagem até à isenção de ions de cloro com solução amoniacal de nitrato de amônio, incineração e calcinação a 1100,

I. 0,0675g de ZrO_2 II. 0,0675g de ZrO_2

b) — por precipitação com excesso de solução de pirofosfato de sódio, introduzida na solução quente, diluída,

I. a 100ml. II. a 200ml.

e acidulada com HCl, filtração, lavagem com solução de nitrato de amônio e ácido nítrico até à isenção de Cl' incineração lenta e calcinação a 1100:

I. 0,1456g de ZrP_2O_7 II. 0,1452g de ZrP_2O_7 .

A razão $ZrO_2 : P_2O_5$ é de 0,0675g para 0,0781g, respetivamente 0,0777g; dividindo pelas respetivas fórmulas-gramas, a razão é de 0,000546 para 0,000550 respetivamente 0,000547. o que corresponde à fórmula ZrP_2O_7 .

De uma solução de cloreto de hafnilo preparada de nitrato de hafnilo, foram obtidos análogamente:

a) I. 0,0337g HfO_2 II. 0,0336g HfO_2
b) I. 0,0562g HfP_2O_7 II. 0,0560g HfP_2O_7

A razão molar $HfO_2 : P_2O_5$ é de 0,000160 para 0,000159, o que corresponde à fórmula HfP_2O_7 .

Pelo método de Hautefeuille e Margottet(22) foi obtido pirofosfato de zircônio, partindo do pirofosfato obtido por precipitação, que, depois de filtrado e incinerado, foi dissolvido em ácido fluorídrico, ao qual foi juntado ácido fosfórico e ácido sulfúrico, aquecendo-se a seguir até à eliminação do ácido fluorídrico e sulfúrico. Recebendo em água, filtrando, incinerando e pesando, foram reobtidas, de 0,1305g de pirofosfato obtidos por precipitação, 0,1319g. Possivelmente o erro resulta da adição de mais P_2O_5 por aquecimento excessivo.

A uma prova de solução de cloreto de zirconilo foi juntado ácido arsênico em excesso, e a suspensão resultante filtrada. O filtrado não se turvou ao juntar ácido fenilarsônico. A experiência foi repetida na presença de ácido sulfúrico e água oxigenada: ao juntar ácido fenilarsônico ao filtrado, este se turvou.

Foi determinada por ensaios em série a quantidade de ácido tartárico necessária para manter zircônio em solução em meio alcalino. O procedimento foi análogo ao usado na precipitação com ácido fosfórico. Às soluções ácidas foram juntadas quantidades crescentes de ácido tartárico, e a seguir, amônia em excesso. Foram os seguintes os resultados:

razão moiar	ZrO ₂ :H ₂ C ₄ O ₆ H ₂	3:2	4:3	5:4	1:1	4:5
precipitação com	NH ₄ OH	+	+	+	-	-

Foram pipetadas duas frações iguais de uma solução de cloreto de zirconilo. De uma foi feita dupla precipitação de ZrO₂aq. com amônia, pelo que se obtiveram 0,0369g de (Zr,Hf)O₂. À outra, foi juntada uma gota de solução de cloreto de Fe-III. A seguir, o ferro foi reduzido em meio ácido, a Fe-II, usando-se como indicador sulfocianato de amônio. Juntou-se à solução ácido tartárico, introduziu-se-a em excesso de solução alcalina de cianeto de sódio, aquecida. Formou-se uma solução perfeitamente clara. A esta, juntou-se excesso de cloreto, de amônio, e, à temperatura de ebulição, solução amoniacal recém-preparada de tanino. Formou-se um precipitado. Este foi filtrado e lavado, e sêco com o filtro num pesa-filtros colocado em estufa a 100, pesado, e subtraído o pêso do papel de filtro ("Whatman s 40, 11cm) sêco nas mesmas condições; a seguir o filtro com o precipitado sêco foi incinerado e pesado. De 0,8600g de precipitado sêco foram obtidos 0,0370g de ZrO₂, 0,1005g de óxidos de zircônio e háfnio, obtidos por fusão de 0,1749g de pirofosfatos com carbonato e cloreto de sódio, extração da massa fundida com amônia, filtração, lavagem com solução amoniacal de nitrato de amônio até à ausência de ions de cloro na água de lavagem, incineração e calcinação, foram dissolvidos em ácido fluorídrico e este eliminado por evaporação repetida com ácido sulfúrico. Para evitar pêrdas pela condensação de ácido sulfúrico nas paredes do cadinho de platina e consequente transbordar da solução, tais evaporações foram feitas sôbre um radiador cônico feito de tela de amianto (fig. 3). Colocando-se o cadinho

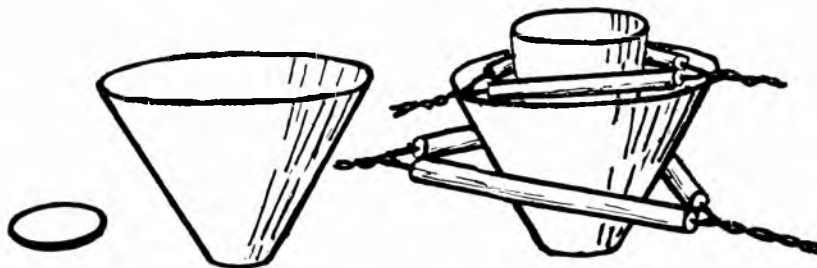


Fig. 3

Radiador de tela de amianto para evaporação rápida e segura.

em triângulo de porcelana ou vitreosil sôbre o radiador e aquecendo-se este pela base, consegue-se uma evaporação rápida do ácido. É conveniente para eliminação completa do ácido fluorídrico, a evaporação até à secagem. O sulfato obtido foi dissolvido na água, e da solução, por

dupla precipitação com amônia, foram obtidos 0,1006g de óxidos. Analogamente 0,0745g de óxidos obtidos por fusão, deram 0,0745g de óxidos por dissolução e precipitação.

Separação de zircônio e háfnio foi tentada:

1) — pela precipitação fracionada dos tanino-complexos em solução tartárica amoniacal. Verificou-se que a quantidade de tanino que precipita com determinada quantidade de zircônio na presença de excesso de tanino é suficiente para precipitar quasi a quantidade dupla de zircônio na presença de excesso dêste. A técnica usada foi de precipitação quantitativa de zircônio de uma alíquota da solução com excesso de tanino, filtração do precipitado, lavagem, dissolução em ácido oxálico, junção de ácido tartárico, junção ao filtrado acidulado com ácido oxálico, alcalinização com amônia, filtração: sendo a alíquota de 1/2, o último filtrado quasi não continha zircônio; sendo de 1/3, formava-se um precipitado ao juntar mais tanino. Filtradas duas frações obtidas de uma mistura de sais de zircônio e háfnio, destruída a matéria orgânica por dissolução em excesso de ácido sulfúrico concentrado e junção à solução aquecida, de mistura nitrossulfúrica às gôtas, foi determinada em ambas as soluções sulfúricas o conteúdo percentual em óxido de háfnio pela transformação dos pirofosfatos nos óxidos. Foram obtidos:

	1. fração	2. fração
pirofosfatos	0,1720g	0,0540g
óxidos	0,0901g	0,0283g
mol% HfO ₂	39	44.

2) — pela precipitação fracionada dos fosfatos em solução sulfúrica na presença de excesso de sulfato de magnésio ou bissulfato de sódio. Partindo de 0,2320g de uma mistura de óxidos de zircônio e háfnio, solubilizada por tratamento com HF e H₂SO₄, precipitada uma fração com H₃PO₄ diluído, foram obtidos, depois da incineração e fusão com Na₂CO₃ e NaCl, 0,0995g de óxidos e dêstes, 0,1864g de pirofosfatos, o que corresponde a 44mol% de HfO₂ nos óxidos totais. Do filtrado foram obtidos 0,2638g de pirofosfatos, e dêstes, 0,1324g de óxidos, o que corresponde a 23mol% de HfO₂. As razões atômicas Hf:Zr são respetivamente 0,795:1 e 0,30:1 o que daria um quociente de 2,6. Tornando a fracionar a primeira fração, foram obtidas duas frações, uma contendo 86mol% HfO₂, outra contendo 17mol% HfO₂; da segunda fração duas frações, uma com 46mol% de HfO₂, outra com 12,5mol% de HfO₂ equivalente a quociente de 30 e de 6, respetivamente. Em outra experiência, foram obtidos, de uma mistura, duas frações, uma com 89mol% de HfO₂, outra com 23mol% de HfO₂, equivalente a um quociente de 26. Em outra experiência as duas frações continham 89mol% e 54mol% o que dá um quociente de 7. Foram preparadas uma solu-

ção contendo Zr, Hf, Ti, Fe, Al e Mn por tratamento com NaHSO_4 e H_2SO_4 , de 2g de minério finamente triturado e uma solução diluída de ácido fosfórico. O título desta foi determinado gravimetricamente por precipitação com mistura magnésiana e pesagem como MgP_2O_7 : em duas alíquotas de 10ml, foram obtidos 0,0674g respectivamente 0,0672g com uma média de 0,0673g que corresponde a 0,0430g de P_2O_5 . Foram precipitadas da solução sulfúrica frações consecutivas com alíquotas de 10ml de ácido fosfórico diluído. Os precipitados foram lavados, incinerados e pesados. Foram obtidas seis frações com os seguintes pesos:

- 1) — 0,0706g
- 2) — 0,0940g
- 3) — 0,1026g
- 4) — 0,0927g
- 5) — 0,0922g
- 6) — 0,0928g

Outras frações foram obtidas com alíquotas de 20ml, pesando respectivamente:

- 7) — 0,2114g
- 8) — 0,2038g
- 9) — 0,2004g

Outra fração foi seca em estufa a 110° , e examinada com raios X, radiação MoK , exposição 3 horas. Não foi obtido nenhum sinal de cristalinidade.

Outra fração foi solubilizada, uma prova da solução sulfúrica obtida examinada com água oxigenada e outra com sulfocianeto de amônio. Não houve coloração. As primeiras duas frações foram analisadas obtendo-se na primeira, 47,9% de P_2O_5 e na segunda, 50,5% de P_2O_5 . Parte dos óxidos obtidos na análise destas frações foi transferida para um cadinho e solubilizada; da solução clorídrica, obtidos os pirofosfatos e destes, de novo, os óxidos: de 0,1301g de pirofosfatos foram obtidos 0,0610g de óxidos, o que corresponde a 2,5mol% de HfO_2 .

De 10ml da solução sulfúrica foi precipitado todo o zircônio e háfnio com fosfato de sódio em excesso em presença de água oxigenada. Dos fosfatos foram obtidos 0,3241g de óxidos de zircônio e háfnio, que foram solubilizados e fracionados. Das duas frações, foram obtidos os pirofosfatos, que foram retransformados em óxidos. Na primeira fração, 0,1582g de pirofosfatos corresponderam a 0,0792g de óxidos, o que equivale a um conteúdo de 3mol% de HfO_2 , isto é, 5% de HfO_2 ou 0,0040g HfO_2 . A segunda fração deu, em duas alíquotas, o fator teórico para óxido de zircônio isento de háfnio. Não considerando o erro das determinações, isto equivale a um conteúdo total na prova de 0,0040g de HfO_2 ou seja, 1,2% ou 0,7mol%. A determinação na segunda fração, dado o erro que contém, pouca informação adicional pode dar quanto ao conteúdo total em háfnio da amostra.

Determinações de háfnio em onze outras amostras diferentes foram executadas de maneira análoga.

3) — pela precipitação fracionada dos pirofosfatos. De uma mistura de soluções de sulfatos de zirconilo e hafnilo foram obtidas, por precipitação com alíquotas de 10ml de uma solução de pirofosfato de sódio em meio sulfúrico na presença de sulfato de sódio, filtração, lavagem e repetição da operação com o filtrado, seis frações, que, filtradas, incineradas e calcinadas, tinham os pêsos:

1)	—	0,0631g
2.)	—	0,0697g
3)	—	0,0635g
4.)	—	0,0627g
5)	—	0,0621g
6.)	—	0,0508g

Delas foram obtidas as quantidades de óxidos:

1)	—	0,0358g	56,6%
2.)	—	0,0394g	56,4%
3.)	—	0,0355g	56,0%
4.)	—	0,0350g	55,8%
5.)	—	0,0320g	51,5%
6.)	—	0,0257g	50,6%.

De uma mistura de soluções de sulfato de zirconilo e hafnilo foram obtidas analogamente duas frações.

Os filtros das precipitações com pirofosfato, lavados, incinerados e calcinados, pesavam:

1)	—	0,0851g	2.)	—	0,0801g
-----	---	---------	-----	---	---------

deles foram obtidos os seguintes pesos de óxidos:

1)	—	0,0539g	2.)	—	0,0455g
-----	---	---------	-----	---	---------

Uma alíquota da mesma solução deu, por precipitação com excesso de pirofosfato de sódio, 0,1743g de pirofosfato contra 0,1652g da soma de pêsos dos pirofosfatos obtidos das frações. Corresponde isto a 73mol% de óxido de háfnio nos óxidos totais e 73mol% de óxidos de háfnio na segunda fração, e, daí, também na primeira fração. O pêsos de pirofosfato obtido na presença de excesso de sal de zirconilo e hafnilo, era, pois, baixo, contendo excesso de óxido de zircônio e háfnio, o que explica os resultados altos das primeiras frações da experiência anterior. Não havia diferença perceptível no conteúdo percentual de háfnio.

4) — pelo tratamento com excesso de álcalis cáusticos. De 0,0805g de ZrO_2 , impuras (côr amarela), foram obtidos, por fusão com piro-

sulfato de sódio, dissolução, redução do Fe à bivalência, e introdução em excesso de solução de cianeto de sódio e hidróxido de sódio, filtração e lavagem, dissolução, redução do Fe à bivalência, e introdução em excesso de solução de cianeto de sódio e hidróxido de sódio, filtração, lavagem, dissolução em ácido clorídrico e dupla precipitação com amônia, 0,0804g de depósito de filtro lavado e incinerado, branco. Numa tentativa de purificação análoga com solução de oxiclreto de háfnio houve perda considerável. Foi, por isso, tentada a separação da mistura dos oxidhidratos de zircônio e háfnio pelo tratamento com excesso de álcalis cáusticos. Não foram obtidos assim, porém, concentrados de háfnio.

Foram encontrados em análises de fosfatos precipitados na presença de excesso de sais de zirconilo e hafnilo, depois de secos e calcinados, os seguintes teores em óxido de zircônio e háfnio, calculados para uma unidade de P_2O_5 :

mol% HfO_2 nos óxidos totais	Razão molar $(Zr,Hf)O_2:P_2O_5$
3,2	1,94 : 1
4,3	1,46 : 1
4,3	1,60 : 1
4,3	1,07 : 1
4,5	1,21 : 1
4,8	1,15 : 1
5,4	1,06 : 1
5,5	1,12 : 1
8,0	1,08 : 1
79,0	2,47 : 1
89,0	2,46 : 1
89,0	1,13 : 1

Tendo Willard e Freund(30) atribuído a grande eficiência da precipitação fracionada dos fosfatos de zircônio e háfnio na separação destes elementos à formação de complexos com ácido sulfúrico, resolvemos efetuar tal separação na presença de grande excesso de sulfato de sódio. Nesta ocasião verificamos o efeito favorável de grandes concentrações de sais sobre a qualidade dos precipitados.

DETERMINAÇÕES DA DENSIDADE DE MISTURAS DE ZrO_2 COM HfO_2

Hevesy e Berglund(50) sugeriram usar, para a determinação da razão zircônio para háfnio, as densidades das misturas dos óxidos. Estes deveriam ser preparados por aquecimento dos sulfatos. Sendo d_{ZrO_2} e d_{HfO_2} as densidades de óxido de zircônio e óxido de háfnio e d

(50) — Georg v. Hevesy e Viggo Berglund, J. Chem. Soc. 125, 2372-75 (1924).

a densidade da mistura, as percentagens, em volume e pêso respectivamente, de óxido de háfnio, seriam

$$X_v = \frac{d - d_{ZrO_2}}{d_{HfO_2} - d_{ZrO_2}} 100$$

$$X_p = X_v \frac{d_{HfO_2}}{d}$$

Observam os Autores, como já tinha sido comunicado por Weiss (51) que a densidade do óxido de zircônio varia muito com o modo de sua preparação, mas alegam ter encontrado valores concordantes com o método por eles proposto. Determinaram as densidades com método macro-pícnométrico, usando água como líquido de referência. Os valores dados para as densidades dos óxidos encontram-se mais tarde (52) corrigidos para 5,73 e 9,74, respectivamente. Schumb e Pittman (53) experimentaram o método e o rejeitaram. Larsen, Fernelius e Quill (54) usaram-no de novo, determinando, porém, as densidades dos óxidos obtidos dos hidróxidos.

Também Willard e Freund (55) lançam mão da determinação da densidade dos óxidos para avaliar a razão Zr:Hf. Em todos estes casos parece que foram usados exclusivamente macro-métodos.

Sendo nossa intenção estender a determinação de háfnio às quantidades de óxidos obtidos em análises comuns de minerais, escolhemos um micro-método para a determinação. Entre os micro-métodos nos pareceu mais fácil e mais seguro o de Syromyatnikov (56), que evita os erros de menisco. O método de Hauptmann e Schulze que seria o mais seguro para evitar êrros causados por inclusões de gás,

(51) — Ludwig Weiss, loc. cit.

(52) — G. v. Hevesy, op. cit., p. 214.

(53) — Walter C. Schumb e Frank k. Pittman, loc. cit.

(54) — Edwin M. Larsen, W. Conrad Fernelius e Laurence L. Quill, loc. cit.

(55) — H. H. Willard e Harry Freund, loc. cit.

(56) — F V Syromyatnikov, Am. Min. 20, 364 70 (1935).

(57) — Heinrich Hauptmann e Gustav e R. Schulze, Z. Physik. Chem., A 171, 36-40 (1934).

nos pareceu excessivamente demorado e trabalhoso para ser aplicado a análises comuns. As determinações foram feitas em picnômetros conforme fig. 4. Como líquido de imersão foi usado bromofórmio.

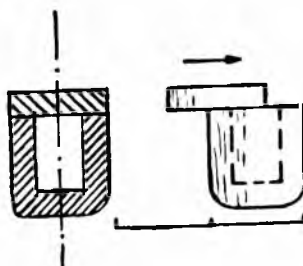


Fig. 4. 1 cm
Picnômetro especial

Para contrôlê dos picnômetros foi feita a determinação das densidades de duas amostras do material examinado, pesando-se primeiro as amostras compactas na balança hidrostática, pulverizando-as a seguir até passarem pela peneira Tyler 150mesh e determinando as densidades de 80-100mg dos pós obtidos. Os resultados foram:

1. — fava escura, compacta,	2,880g	— d:5,18
pó	0,0885g	— d:5,17
2. — fava clara, compacta,	2,751g	— d:4,66
pó	0,1054g	— d:4,68

Os valores eram reproduzíveis dentro de 0,5%.

Aplicando o método a óxido de zircônio e óxido de háfnio puros, foram achados, para o primeiro, conforme o método de obtenção, valores entre 5,4 e 5,7; e para o segundo, entre 9 e 10. Havia mesmo variação apreciável quando o mesmo método era usado duas vezes consecutivas confirmando-se assim as conclusões de Schumb e Pittman (49). A densidade do óxido de zircônio cristalizado monoclinico (baddeleyita natural) calculada dos dados roentgenográficos de Yardley (58) usando $N=6,03,10^{23}$ e $M=123,2$ seria 5,63 para zircônia monoclinica isenta de háfnia. Como a estrutura é bem compacta, não é de se esperar densidade muito maior para outras variedades de zircônia. As determinações que dão valores mais altos contêm, pois, provavelmente erros, entre os quais não pode ser excluída a possível oclusão de platina dos cadinhos, seja por adsorção, seja por precipitação de traços de platina, dissolvidos pelo tratamento anterior com ácido fluorídrico e sulfúrico, sobre a zircônia. O método das densidades, da forma proposta, só pode, pois, ser utilizado para a verificação de grandes diferenças na

(58) — Kathleen Yardley, Min. Mag. **21**, 169-75 (1926).

(59) — St. v. Naray-Szabó, Z. Krist. **94**, 414-416 (1936).

razão Zr:Hf. Foi usado neste trabalho para o controle da eficiência de separação pela precipitação fracionada dos fosfatos (ou sulfato-fosfatos) de zircônio e háfnio, não concordando os resultados, senão em ordem de grandeza, com os obtidos pela análise dos pirofosfatos.

Verificado que do material examinado, triturado, não podia ser separada nenhuma fração de densidade menor do que 3,02, com solução de Thoulet, procedeu-se a uma série de determinações de densidade, na balança hidrostática. Em favas do Campo do Serrote, foram encontrados os resultados seguintes:

- 1.º) — fava cinzenta clara, fratura terrosa; pêsos em ar, 34,511g; pêsos em água, 27,095g;
d=4,65.
- 2.º) — fava escura, mamelonar: pêsos em ar, 29,825g; em água, 24,000g;
d=5,12.
- 3.º) — fava cinzenta clara: em ar, 4,544g; em água, 3,538g;
d=4,65.
- 4.º) — fava cinzenta clara: em ar, 2,751g; em água, 2,160g;
d=4,66.
- 5.º) — fava escura: em ar, 6,863g; em água, 5,502g;
d=5,05.
- 6.º) — fava escura: em ar, 6,317g; em água, 5,065g;
d=5,06.
- 7.º) — fava escura: em ar, 2,880g; em água, 2,325g;
d=5,18.
- 8.º) — fava de côr intermediária: em ar, 4,711g; em água, 3,750g;
d=4,90.

Outras determinações foram feitas pelo método micropicnométrico de *S y r o m y a t n i k o v*, com pó obtido por trituração do material até à passagem completa do mesmo pela peneira Tyler 150mesh, usando como líquido de imersão, bromofórmio, d=2,88 determinada no mesmo micropicnômetro por comparação com água. Pêso do picnômetro vazio: 0,6994g; com bromofórmio: 1,5276g. Resultados encontrados, usando quantidades da ordem de 80-100mg de material:

- 9.º) — caldasito:
d=4,30.
- 10.º) — fava escura (a mesma examinada em 7.º):
d=5,17

- 11.º) — fava clara (a mesma examinada em 4.º):
d=4,68.
- 12.º) — fava escura:
d=5,35.
- 13.º) — fava escura:
d=5,02.
- 14.º) — fava escura:
d=5,26.

As determinações confirmam a observação, já feita por Husak (5) que a densidade das favas escuras é maior do que a das favas claras, concordando os valores obtidos com os daquele Autor.

DETERMINAÇÕES ANALÍTICAS DE HÁFNIO NOS MINERAIS POR VIA QUÍMICA

Sendo o conteúdo em háfnio dos minerais zirconíferos comuns da ordem de 1 a 3% de HfO_2 no total de ZrO_2 HfO_2 presente (60), o erro dos métodos químicos de determinação indireta é excessivo para as determinações. A determinação pode, porém, ser feita com boa aproximação se dos óxidos de zircônio e háfnio presentes forem obtidas duas frações com razões Zr:Hf diferentes, e o método indireto aplicado à mais rica em háfnio. Conhecidos os limites do quociente entre razões atômicas Zr:Hf nas duas frações, isto permite estabelecer limites máximos e mínimos para o conteúdo em háfnio da fração mais pobre nesse elemento, e com isto um intervalo dentro do qual está contida a percentagem em háfnio da amostra examinada.

Dos métodos de fracionamento conhecidos, a precipitação fracionada dos fosfatos, da maneira acima descrita, nos pareceu mais conveniente por duas razões:

- 1.º — é entre todos os métodos conhecidos, o que maior rendimento permite numa só operação.
- 2.º — fornece uma fração que, além de enriquecida em háfnio, só contém sal de zircônio e háfnio.

A precipitação fracionada dos ferrocianetos, proposta por Schumb e Pittman (61), embora dê, também, bom rendimento, tem a desvantagem de não fornecer um precipitado livre de Fe-III na presença deste.

Outras separações foram tentadas, assim por precipitação fracionada com tanino, em meio tartárico amoniacal, por tratamento com excesso de solução de soda cáustica, e por precipitação fracionada dos pirofosfatos com solução de pirofosfato de sódio. Em nenhum caso, porém,

(60) — G. v. Hevesy, op. cit., p. 217.

(61) — Walter C. Schumb e Frank K. Pittman, loc. cit.

foram alcançados bons resultados. O método elaborado consiste essencialmente de:

- 1) — obtenção de uma solução sulfúrica que contenha todo o zircônio e háfnio da amostra.
- 2) — precipitação de todo o zircônio e háfnio.
- 3) — transformação do precipitado em óxidos e pesagem destes.
- 4) — obtenção de uma solução sulfúrica, com excesso de sulfato de sódio ou de magnésio, que contenha todo o zircônio e háfnio, quasi isenta de outros cátions. (Em geral conterà, porém, um pouco de Fe-III)
- 5) — precipitação de uma fração ótima para determinação de háfnio.
- 6) — transformação do precipitado em óxido.
- 7) — obtenção de uma solução clorídrica contendo este óxido.
- 8) — precipitação com pirofosfato de sódio.
- 9) — análise do pirofosfato.

A quantidade de partida deve ser, no mínimo, de 200-250mg, no caso de material rico em zircônio, e, em geral, tal que se obtenha no mínimo, 100-200mg de óxidos totais. A fração ótima de óxido rico em háfnio é a menor possível que ainda permite uma análise suficientemente exata do pirofosfato com a balança usada. Como décimo passo poder-se-ia acrescentar a determinação micropicnométrica da densidade do óxido obtido na análise do pirofosfato. Com isso, porém, ganha-se pouca informação complementar, como verificamos em diversas tentativas. A concordância com o método químico é má. Cada passo envolve diversas operações, delineadas acima. A concordância de duplas determinações pelo método químico é boa. Em material que contenha mais de 2mol% de háfnio, o fracionamento prévio é desnecessário, podendo o pirofosfato ser obtido de uma parte do óxido obtido em 3), evitando-se os passos 4) 5) 6)

CONTEÚDOS EM HÁFNIO DE DIVERSAS AMOSTRAS

1. — Fava comercial(62). cor cinzenta.
Quantidade pesada: 5,0351g.

Os óxidos livres foram extraídos por fusão com pirossulfato de sódio, e o extrato examinado separadamente. O resíduo foi solubilizado por fusão com metaborato de sódio. Consistia de 37,25% de SiO_2 e 62,75% de $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ (calculado para 100%) isto é, essencialmente de zirconita, e perfazia 53,80% do total. O extrato continha 2,0138g de $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$.

(62) — De uma amostra média de minério cedida pela firma J. Botelho de Augustinis, São Paulo.

Foi obtida do resíduo uma fração de 0,0889g de óxido de P.M. aparente 128, correspondendo a 5,4mol% de HfO_2 , e do extrato uma fração de 0,0598g de P.M. aparente 124, correspondendo a 0,9mol% de HfO_2 . Assumindo que a razão atômica Hf:Zr nos fosfatos seja 9 vezes maior do que nas soluções residuais(63) estas conteriam, respetivamente, no $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$, 0,6mol% e 0,1mol%. No $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ total, isto representa:

no extrato: 0,1mol%, no resíduo: 0,8mol%.

A zirconita, neste caso, apresenta teor bastante mais elevado de háfnio do que o óxido de zircônio com ela associado. Fato semelhante, embora com diferença menos acentuada, já foi notado por Hevesy e Jantzen(64) que examinaram na variedade fibro-radiada do material, separadamente o núcleo de baddeleyita fibro-radiada e o envólucro que, pelo baixo teor em óxido de zircônio deve ter consistido de zirconita, e encontram teor mais alto de háfnio na zirconita. A diferença por eles encontrada é, porém menor.

2. — Zirconita verde, mecânicamente separada do caldasito moido(65) na alupa.

O óxido de zircônio ainda associado aos fragmentos de cristal foi afastado por fusão com pirossulfato de sódio. A densidade do pó restante era de 4,35 e não mudou depois de aquecimento durante trinta minutos, a 1350. De 0,9989g de $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ obtidos por solubilização deste pó, depois de finamente triturado, por fusão com metaborato de sódio, foi obtida uma fração de 0,0814g de P.M. aparente 127, correspondendo a 4,3mol% de HfO_2 , ou seja, 0,8mol% no $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ total.

- 3.º — Zirconita verde, outra prova analogamente preparada. $(\text{Zr,HfO}_2$ total: 0,2533g. Fração obtida: 0,0328g. P.M. aparente 127 correspondendo a 4,3mol% de HfO_2 , ou seja 1,0mol% no $(\text{Zr,Hf})\text{O}_2$ total.
- 4.º — Caldasito, parte solubilizada por fusão rápida com pirossulfato de sódio. Oxido total: 0,3979g. Fração obtida: 0,0737g. P.M. aparente 128, correspondendo a 4,8mol% de HfO_2 , ou seja, 1,3mol% no total.

(63) — De acôrdo com o fator de distribuição máximo indicado por Hevesy e Kimura (loc. cit.); as nossas tentativas de fracionamento indicam um valor ainda mais alto, o que tornaria o teor em háfnio calculado mais baixo.

(64) — G. v. Hevesy e V. T. Jantzen, loc. cit.

(65) — Esta e as seguintes amostras do Dep. Miner. Petr. Fac. Fil., C. e L., pertencentes ao material colhido por Franco.

Neste caso, pois, a zirconita apresenta um teor mais baixo do que o material associado, sendo relativamente elevado o teor de ambos. Por mais um fracionamento dos óxidos de 3) e 4) foram obtidos 0,0386g de óxido de P.M. aparente 133,5 ou seja, 11,7mol% de HfO₂.

5. — Fava, contendo 14,5% de SiO₂
(Zr,Hf)O₂ total: 0,1547g.
Fração obtida: 0,0557g.
P.M. aparente 126, correspondendo a 3,2mol% de HfO₂, ou seja 1,4mol% no (Zr,Hf)O₂ total.
6. — Caldasito, contendo 12,8% de SiO₂, determinação sem fracionamento anterior.
(Zr,Hf)O₂ total: 0,1260g.
P.M. aparente 125, correspondendo a 2,0mol% de (Zr,Hf)O₂.
7. — Caldasito, contendo 22,8% de SiO₂.
(Zr,Hf)O₂ total: 0,1328g.
Fração obtida: 0,0685g.
P.M. aparente 127 correspondendo a 4,3mol% de HfO₂, ou seja 2,4mol% no (Zr,Hf)O₂ total.
8. — Zirconita verde, outra amostra, determinação sem fracionamento anterior.
(Zr,Hf)O₂, total: 0,1092g.
P.M. aparente 124,0, ou seja, 1,0mol%.
9. — Zirconita, resíduo de fusão de fava cinzenta clara com pirossulfato de sódio, determinação sem fracionamento anterior.
(Zr,Hf)O₂, total: 0,0475g.
P.M. aparente 123,2, correspondendo a 0% de HfO₂.

O fracionamento não pode ser feito, dada a quantidade pequena de material.

O ERRO DAS DETERMINAÇÕES

Fontes de erro sistemático nestas determinações são essencialmente:

- 1) — A incerteza existente quanto ao fator de distribuição da razão Zr:Hf entre as duas fases.
- 2) — O erro na análise dos pirofosfatos.
- 3) — Os erros de pesagem das frações de óxidos.

Destas fontes de erro, a última é a menos relevante, se as frações foram escolhidas convenientemente. A segunda pode ser avaliada facilmente. O conteúdo em háfnio é calculado a partir do peso molecular aparente do óxido, que por sua vez é calculado da razão (Zr,Hf)O₂ : F₂O₅. Seja o limite de erro na determinação de cada um destes óxidos, 0,3%. O quociente acima poderá então ser determinado com um erro compreendido entre ±0,6%, o que determina um intervalo de 1,2% na

determinação do peso molecular aparente da mistura de ZrO_2 e HfO_2 . Dêste peso molecular aparente, calcula-se a percentagem molar de HfO_2 pela fórmula:

$$x_{HfO_2} = \frac{M - M_{ZrO_2}}{M_{HfO_2} - M_{ZrO_2}} \cdot 100 = \frac{M - 123,2}{87,4} \cdot 100$$

$$\text{o que dá um erro } dx_{HfO_2} = \frac{dM}{87,4} \cdot 100 = 1,4 \text{ mol}\%$$

na determinação da percentagem molar, ou seja $\pm 0,7\%$.

A importância da primeira das fontes de erro citadas depende de grandeza relativa da fração mais pobre em háfnio obtida no fracionamento, tornando-se nula nas determinações não precedidas de fracionamento. Dado o grande erro de tais determinações, o fracionamento prévio torna-se, porém, necessário para razões atômicas Zr:Hf menores do que 100:2. De maneira geral, o fracionamento deve ser feito de maneira tal que os erros provenientes de ambas as fontes tenham grandeza aproximadamente igual, devendo êsse ser o critério pelo qual deve ser calculada a fração ótima a ser precipitada.

Comparando o método ao das determinações pela densidade dos óxidos verifica-se imediatamente que, sendo o erro em tais determinações de densidade da ordem $\pm 1,0\%$ quando se trabalha com as quantidades pequenas em questão, e existindo ainda, como outra fonte, a dificuldade de reprodução os valores de densidade, o método químico é mais exato. Fica, no entanto, em exatidão bastante aquém dos métodos físicos baseados em espectrografia comum ou de raios X, permitindo apenas dar uma idéia da ordem de grandeza do conteúdo em háfnio de amostras que contenham menos de 1% ou mais de 99% de HfO_2 no $ZrO_2 - HfO_2$ total presente.

As determinações feitas com o material de Poços de Caldas revelam porém diferenças de concentração que estão além dos limites do erro, concordando nisto com as já feitas por Hevesy e Jantzen e Hevesy e Würstlin(66).

A tabela seguinte reúne os resultados das determinações de háfnio feitas, dando também o erro provável e uma média, embora esta não possa ser considerada significativa dada a heterogeneidade do material.

(66) -- G. v. Hevesy e V. T. Jantzen, loc. cit., G. v. Hevesy e K. Würstlin, loc. cit.

Material	no total do $ZrO_2 - HfO_2$ presente,	
	mol% HfO_2	% HfO_2
Fava, óxido	0,1 ± 0,0	0,2 ± 0,14
Fava, silicato	0,8 ± 0,2	1,4 ± 0,3
Zirconita	0,8 ± 0,2	1,4 ± 0,3
Zirconita	1,0 ± 0,2	1,7 ± 0,3
Caldasito, óxido	1,3 ± 0,2	2,2 ± 0,3
Fava	1,4 ± 0,2	2,4 ± 0,3
Caldasito, total	2,0 ± 0,7	3,4 ± 1,2
Caldasito, total	2,4 ± 0,2	4,1 ± 0,3
Zirconita	1,06 ± 0,7	1,7 ± 1,2
Fava, silicato	0,0 ± 0,7	0,0 ± 1,2
Média	1,08	1,84

ANÁLISES TOTAIS – DETERMINAÇÃO DE MANGANÊS

Análises espectrais(67) de diversas amostras do material revelaram a presença de zircônio, silício, alumínio, ferro, titânio, magnésio, zinco e manganês. Não foram encontrados elementos das terras raras, nem tório, nem nióbio ou tantaló, nem metais alcalinos. Também não foi possível determinar o elemento responsável pela radioatividade mencionada por *Wedekind*(68) Alega-se, segundo *Venable*(69) que urânio está sempre presente na zirconita. Provocando a presença de urânio segundo *Haberlandt e Hernegger*(70), fluorescência à luz ultravioleta proporcionalmente à quantidade de urânio presente, e sendo fluorescente a zirconita, mas não a baddeleyita fibro-radiada encontrada no material examinado por *Franco*(71) o urânio eventualmente presente só se poderia encontrar na zirconita, sendo a baddeleyita com certeza isenta deste elemento.

O material foi reexaminado à luz ultravioleta. O caldasito apresenta inclusões com viva fluorescência amarelo ouro, que nem sempre podem, porém ser identificadas com as inclusões de zirconita verde; fluorescência semelhante, um pouco mais clara e ainda mais viva, é apresentada pelas favas claras, especialmente nas superfícies de fraturas; as favas escuras não reagem. Também os grandes cristais de zirconita marrom, descritos por *Franco*, não reagem a não ser fracamente, em alguns pontos, com cor amarelada bastante menos características.

(67) — Análises feitas no IPT pela gentileza da Srta. Yolanda Monteux.

(68) — E. Wedekind, loc. cit., p. 98.

(69) — Francis P. Venable, op. cit., p. 98.

(70) — Herbert Haberlandt e Friedrich Hernegger, Ans. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Klasse **13**, 116 (1946, A. **41**, 54 12 (1947)

(71) — Rui Ribeiro Franco, loc. cit.

Não foi possível determinar magnésio nem zinco por via química.

A determinação do manganês foi feita em duas favas, uma da variedade cinzenta clara, outra da variedade escura, mamelonar, por oxidação a permanganato com persulfato de amônio na presença de nitrato de prata. Verificou-se ser conveniente juntar à solução sulfúrica, obtida depois da fusão com pirossulfato, excesso de Na_2HPO_4 , e filtrar. Evita-se assim a interferência da cor devida a Fe-III, eliminam-se zircônio e titânio, cuja hidrólise pode dificultar o controle da acidês, e obtém-se um p_{H} ótimo para a estabilidade do permanganato formado. A cor obtida, usando-se quantidade pequena de nitrato de prata e excesso de persulfato, se conserva inalterada durante horas. Foram encontradas por comparação colorimétrica, usando para obtenção do padrão volumes medidos de solução centi-normal de permanganato de potássio: fava clara: 0,05 MnO, fava escura: 0,07% MnO. Das mesmas favas foram feitas análises totais, que em nada diferem das análises já conhecidas. Para separação de alumínio e zircônio foi achado conveniente o seguinte método, semelhante ao já usado por Wedekind para separações: da solução sulfúrica obtém-se primeiro uma solução clorídrica por precipitação com amônia e dissolução em ácido clorídrico. O grande poder de absorção do oxidhidrato de zircônio evita perdas de alumínio pela presença de sulfato(72) À solução clorídrica quase neutralizada com amônia, junta-se excesso de bicarbonato de sódio ou carbonato de amônio, e digere-se durante algum tempo a 50°-60°C. Filtra-se; o filtro contém todo o alumínio em forma de hidróxido, impurificado ainda com ferro, zircônio e titânio. A maior parte destes fica, porém no filtrado. Repetição da operação leva finalmente a um precipitado que só contém hidróxido de alumínio impurificado com hidróxido de zircônio; deste, dissolvido em ácido clorídrico, o resto de zircônio é afastado por precipitação com ácido arsênico, o excesso deste é eliminado por precipitação com H_2S , e o alumínio determinado por dupla precipitação com amônia. São os seguintes os resultados das análises totais:

fava clara,	d: 4,64	fava escura,	d: 5,17
ZrO ₂	73,2 %		92,1 %
HfO ₂	1,1 %		1,4 %
SiO ₂	15,42%		1,13%
TiO ₂	1,44%		1,90%
Fe ₂ O ₃	2,24%		1,79%
Al ₂ O ₃	3,78%		0,57%
MnO	0,05%		0,07%
H ₂ O (pêrda ao fogo)	2,16%		1,92%
	<hr/>		<hr/>
	99,4 %		100,9 %

(72) — Sobre adsorção por oxidhidrato de zircônio, vide E. Wedekind e H. Rheinboldt, Ber. 47, 2142-50 (1914); Chem. Zentr. 1914, II, 687.

Não foi possível separar Fe-II e Fe-III, mas o total alto da segunda análise indica, possivelmente, que pelo menos em parte o ferro na fava escura tenha estado contido na forma de Fe-II, combinado ao titânio e formando ilmenita. De fato, pelo tratamento com ácido sulfúrico e sulfato de sódio, foi obtida uma solução contendo Fe-II. Assim o titânio poderia ser responsabilizado pela côr do material, como já supunha *Wedekind*(7). Uma influência do manganês sôbre a côr é possível, mas não é indicada pelas quantidades.

A densidade do pó obtido da fava clara aumentou consideravelmente pelo aquecimento, atingindo 5,16, enquanto a densidade da fava escura ficou quasi inalterada. Examinado com raios X, radiação MoK, pó obtido de outra amostra de fava cinzenta clara não mostrou sinal de cristalinidade em 3 horas de exposição. Trata-se, pois, nas favas claras de material amorfo ou só parcialmente cristalizado que apresenta densidade menor do que as fases cristalizadas correspondentes. O material fibro-radiado das favas escuras mamelonares já foi identificado com a baddeleyita por *Yardley*(73).

POSSIBILIDADES INDUSTRIAIS

O uso principal do óxido de zircônio é para a fabricação de refratários. Mostraram *Ebert e Cohn*(74) que é essencial para a obtenção de um material térmicamente inalterável, de estrutura cristalina cúbica, um teor em óxido de magnésio até 35mol%, formando-se uma série de cristais mistos entre ZrO_2 e o composto $Mg_2Zr_3O_8$. Cadinhos e objetos preparados com tal material ficam inalterados a temperaturas muito acima do ponto de fusão da sílica.

Outro uso importante é a obtenção de zircônio metálico, usado, por exemplo em aços especiais. Zircônio metálico é fabricado pela *N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken*, Eindhoven, Holanda e pela *Foot Mineral Company*, Estados Unidos da América. Háfnio e sais de háfnio eram fabricados pela *Deutsche Gasglühlicht Auer G.m.b.H.*, e pela *Philips*. Fomos, porém, informados pela secção de compras dessa firma, em Eindhoven, que háfnio não é mais fabricado industrialmente.

Outros usos industriais e de laboratório seriam possíveis, dependendo das possibilidades de obtenção do produto a baixo preço; assim, do cloreto de zircônio em substituição ao cloreto de alumínio, como catalizador em sínteses orgânicas; e, possivelmente, do oxidhidrato em cromatografia.

Recentemente aumentou muito o interesse na obtenção de zircônio isento de háfnio, pois êsse material parece oferecer as melhores possibilidades para as futuras construções de instalações nucleares.

(73) — Kathleen Yardley, loc. cit.

(74) — F Ebert e E. Cohn, *Z. anorg. allg. Chem.* **213**, 213-332 (1933); C. Gottfried e F Schossberger, *Strukturbericht Bd., III*, 1933-35, *Z. Krist.*, 1937, p. 301-2.

CONCLUSÕES

O conteúdo em háfnio dos minérios de zircônio da região de Poços de Caldas é baixo, em média aproximadamente 1,8% no total de zircônio e háfnio presentes. Em algumas zirconitas é, porém, menor, e parece que algumas amostras apresentam teor mais elevado. As diferenças observadas são maiores do que o erro experimental provável. É possível obter frações mais ricas em háfnio por precipitação fracionada dos fosfatos em meio ácido sulfúrico na presença de bissulfato de sódio; obtém-se assim precipitados bem filtráveis, isentos de ferro e titânio. Embora seja reduzido o interesse da indústria na obtenção de háfnio, este método tem possibilidades de êxito comercial uma vez que permite com algumas precipitações fracionadas obter-se uma solução rica em zircônio e praticamente isenta de háfnio. É, todavia, apropriado para a determinação analítica do háfnio em amostras que contêm pequenas quantidades deste elemento. A determinação qualitativa pode ser efetuada, com aproximação aceitável, pela precipitação dos pirofosfatos de zircônio e háfnio, em meio ácido clorídrico, por pirofosfatos de sódio e análise dos precipitados obtidos, depois de secos e calcinados.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Heinrich Rheinboldt agradeço a sábia orientação e o interesse que, desde a escolha do assunto até a redação final, dispensou a este trabalho;

à Srta. Yolanda Monteux e ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas, a execução das análises espectrais que orientaram a parte analítica do presente trabalho;

ao Prof. Dr. Reynaldo Ramos de Saldanha da Gama e ao Departamento de Mineralogia da Faculdade de Filosofia, a generosidade com que me foi permitido usar laboratórios e materiais;

ao Dr. Ruy Ribeiro Franco, as magníficas amostras que pôs à minha disposição;

aos Fundos Universitários de Pesquisas, o auxílio prestado pela "Bolsa de Minerais Estratégicos"

INDÚSTRIA GRÁFICA
JOSÉ MAGALHÃES LTDA
Rua Spartaco, 215
SÃO PAULO — BRASIL

