

變態二酸化 망간의 分析化學的 研究(第一報).
 α, β, γ 및 δ -MnO₂ 의 示差熱曲線에 對한 考察

金 燦 浩
釜山稅關 分析室

(1971. 4. 7 접수)

The Study of Analytical Chemistry of the Modification
of Manganese Dioxide (Report one).

The Study of α, β, γ and δ -MnO₂ by Differential Heating Curves

Kim Chan Ho

Pusan Custom House Laboratory

(Received April 7, 1970)

要 約 示差熱曲線으로 二酸化망간의 各變態를 分析化學的인 面에서 檢討하였다.

各變態의 轉移溫度는 α, β -MnO₂ 인 경우 580°C~650°C였고, γ -MnO₂ 인 경우 405°C~605°C, δ -MnO₂ 인 경우 860°C~875°C였으며 吸熱 peak 를 나타냈다.

轉移가 完結되는 회복點의 溫度는 試料의 量에 따라서 달랐으나 T_{max} 點의 溫度는 거의 一定하였다. peak 의 모양은 α, β -MnO₂ 및 δ -MnO₂ 는 작고 완만하였으며 γ -MnO₂ 는 크고 예민하였다.

Abstract Various modifications of manganese dioxide have been discussed in terms of the chemical analysis by differential heating curve. The transformation temperatures of the modifications were observed as follows; α - and β -MnO₂ are both 580~650°C, γ -MnO₂ is 405°C~605°C and δ -MnO₂ is 860~875°C, respectively. Endothermic peaks appeared at the transformation temperatures mentioned above. The restoration temperatures of transformation is completed depending on the amounts of the given samples, but the temperatures of the top of endothermic peaks are nearly constant.

The curves of α -, β -MnO₂ and δ -MnO₂ show small peaks while that of γ -MnO₂ shows a sharp and broad peak.

序 論

二酸化망간의 變態와 構造 및 性質에 對해서 는 中島一郎氏¹⁾가 解說한 것이 있고 變態別 示差熱曲線을 그려보거나²⁾ X線廻折線圖³⁾에 對해서 앞서 研究한 學者가 많다. 그러나 궁극적으로는 構造 및 性質의 把握에 그 目的이 있었고 分析化學的인 立場에서는 다루어지지 않았다. 二酸

化망간은 大體로 結晶度가 나빠서 化學量論的으로 一定한 組成을 갖지 않으며 따라서 極히 複雜한 相的關係가 있기 때문에 報告된 變態만도 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \epsilon, \rho$ 및 Ramstelite 등 7種에 이르러 있다.

그러나 一般적으로 알려진 것은 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 및 Ramstelite 등 5種이고 이中에서 Ramstelite는 β -MnO₂의 偽安定相으로 天然에서만이 產出되고 合成하지 못한다⁴⁾.

그리하여 本實驗에서는 α, β, γ 및 δ -MnO₂를 合成하고 分析化學的 再現性을 目的으로 示差熱曲線 即 試料의 加熱에 依한 構造의 轉移過程을 究明하여 보았다.

一次的으로 示差熱曲線에서 轉移溫度를 把握하면 그 溫度에서 一定時間동안 試料를 熱處理하고 다시 그 試料를 X線廻折線圖로서 構造를 確認하여 結論을 얻었는데 實際 示差熱曲線의 peak는 昇溫中 一순간에 일어난 熱變化量으로서 一定時間 同一溫度에서 熱處理한것과 完全히 一致하지는 않는다.

그러나 轉移過程과 轉移反應의 樣相把握을 爲해서는 無妨할것으로 생각된다.

實 驗

試料 α -MnO₂; MnSO₄ 溶液을 끓이면서 KClO₃로서 酸化處理하여 調製하고⁴ X線廻折로 α -type (A. S. T. M. Index card 5-673)⁵임을 확인하였고 蓆酸分解法⁶으로 MnO₂의 純度 82.66%임을 定量한 뒤에 試料로 하였다.

β -MnO₂; Mn(NO₃)₂·6H₂O를 150°C~160°C에서 熱分解시켜 調製하고⁴ X線廻折法으로 β -type (A. S. T. M. Index card 12~716)⁵임을 확인하였고 蓆酸分解法⁶으로 MnO₂의 純도가 78.83%임을 定量하여서 試料로 하였다.

γ -MnO₂; 電解二酸化망간을 X線廻折法으로 γ -type (A. S. T. M. Index card 14-644)⁵임을 確認하고 蓆酸分解法⁶으로 MnO₂의 純도가 91.47%임을 定量하여서 試料로 하였다.

δ -MnO₂; 끓인 KMnO₄ 溶液을 염산으로 환원함성⁴하고 X線廻折法으로 다른 變態와 對比하여 그 peak 位置의 特異性을 확인하고 δ -type (A. S. T. M. Index card 없음)임을 推定하였으며 蓆酸分解法⁶으로 MnO₂를 定量하여 92.3%의 것을 試料로 하였다.

α -Al₂O₃; D. T. A. 昇溫曲線의 標準物質이며 D. T. A. Standard Simadzu의 것을 사용하였다.

機器 Thermal analyzer, DT-2B, Simadzu. X-Ray diffractometer; Rigaku geiger flex.

Goniometer; wide angle, Model SG-7.

Target; Copper

Filter; Nickel

條件檢討 1. 加熱速度; Speil⁷에 依하면

$$M \cdot \Delta H = \Delta T dt / gK$$

$$\Delta T_{max} = (dH/dt)_{max} \cdot Mg/K$$

M ; 反應物質의 量, ΔH ; 反應熱, g ; 機器의 形狀因子, K ; 試料의 熱傳導率, ΔT ; 示差溫度 加熱速度가 크면 같은 時間內의 反應하는 量이 增加하는 것으로 dH/dt 가 크면 ΔT_{max} 가 커진다.

故로 peak의 크기에 기준하면 dH/dt 를 크게 함이 확실성이 있지만 T_{max} 도 上昇하게 되어서 轉移溫度의 上昇이 豫想된다. 그리하여 本實驗에서는 dT/dt 를 사용빈도가 많은 10°C/min으로 하였다.

2. 試料粒子的 크기; Norton⁹과 Grimshaw⁸에 의해서 各各 44micron 以下를 粒徑과 T_{max} 와의 關係를 研究한 結果 T_{max} 에는 無關係함이 밝혀졌다.

本實驗에서는 A. S. T. M. 325mesh (44micron에 해당) shieve를 通過한것을 試料로 하였다.

3. Cell; 材質 白金, Cylindrical type, 直徑 6mm, 높이 18mm, 熱電對挿入高 9mm, 熱電對挿入孔의 直徑 1mm

4. 熱電對; Pt-Rh.

5. Cell內의 試料의 充填位置; 試料 cell內의 試料位置에 따른 感度和 T_{max} 에 미치는 影響에 對해서 Katsuya Sato, Susumu Yamazaki, Kozo Senju에 의해서 研究¹⁰한바 있다.

그 結果에 依하면 底部分에서 5mm 以下에 充填한 試料는 10mm 程度에 充填한 경우보다 peak 面積이 2倍以上이었다. 故로 本實驗에서는 試料를 cell의 最下部로부터 充填하고 實驗하였다.

6. 試料가 MnO₂에 限定되기 때문에 熱傳導率, 熱容量, 膨창, 수축等은 거의 類似할것으로 假定하여서 條件檢討를 省略하였다. 其他 장치 및 試料에 따르는 여러가지 影響因子가 있으나 本實驗自體가 定性的 傾向을 把握함에 있기때문에 省略하였다.

操作 및 實驗 試料 一定量을 cell에 自然스럼게(人爲的으로 壓縮하지 않고)取하고 標準物質 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 別途의 cell에 取하여 爐內에 넣고 熱電對와의 完全接觸을 確認한다.

昇溫速度 $10^\circ\text{C}/\text{min}$, chart speed $2.5\text{mm}\sim 5\text{mm}/\text{min}$, 感度(range) $\pm 50\text{mA}\sim\pm 100\text{mA}$, 初期電壓 $42\sim 45\text{V}$ (Thermal Analyzer DT-2B의 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 일때의 初期電壓임)로 調整後 加熱을 始作한다.

이렇게하여 얻어진 示差熱曲線의 peak의 始點 變曲點, T_{max} 點, 회복點의 溫度를 把握하고 別途試料를 電氣爐를 使用해서 各點의 溫度에서 1時間동안 熱處理한뒤 X線廻折모서 各試料의 結晶轉移의 形狀을 調査한다.

全試料는 各變態에 가장 뚜렷한 結晶面의 廻折 peak를 使用하여서 D. T. A. 曲線과 對比하였다.

結果 및 考察

$\alpha\text{-MnO}_2$ 의 示差熱曲線은 Fig. 1-(1)과 같았다. 吸熱 peak의 始點과 T_{max} 및 회복點을 測定

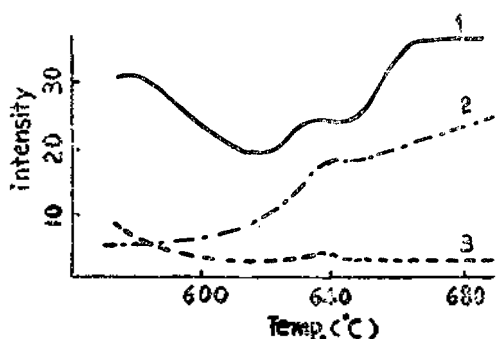


Fig. 1. The curves of D. T. A. and the intensity of X-Ray diffraction vs Temp. from $\alpha\text{-MnO}_2$ to $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$.

- (1) D. T. A. curve of $\alpha\text{-MnO}_2$ Sample weight; 200mg Heating rate; $10^\circ\text{C}/\text{min}$
- (2) The intensity (wave height) of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ (miller index (222))
- (3) The intensity (wave height) of $\alpha\text{-MnO}_2$ and $\beta\text{-MnO}_2$ (miller index (003) and (101))

한 結果 584°C , 615°C , 635°C , 642°C , 652°C 의 2단계 peak가 나타났다. 그리하여 別途의 試料를 各別히 위의 5個點에 가까운 溫度인 580°C , 620°C , 635°C , 645°C , 660°C , 700°C 에서 各各 1시간씩 定溫熱處理 하여서 $\alpha\text{-MnO}_2$, $\beta\text{-MnO}_2$, $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의 溫度에 따른 變化率을 測定하기 爲해서 X線廻折線圖을 그렸다.

相對積分強度가 가장 強함 面인 $\alpha\text{-MnO}_2$ 에서는 Miller Index (003), $\beta\text{-MnO}_2$ 에서는 (101), $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 에서는 (222)의 廻折強度를 測定해서 $\alpha\text{-MnO}_2\rightarrow\beta\text{-MnO}_2\rightarrow\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의 變化量을 圖示하였다 (Fig. 1-(2), (3)).

正方晶系의 $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 (003) (2.39\AA)와 立方晶系의 $\beta\text{-MnO}_2$ 의 (101) (2.41\AA)은 그 peak가 極히 接近되어 있어서 區分測定이 不可能하였다. 그리하여 結局은 Fig. 1-(3)은 $\alpha\text{-MnO}_2+\beta\text{-MnO}_2$ 의 綜合測定에 不週하였고 Fig. 1-(2)의 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의 生成傾向(slope)은 傾지함-. 比해서 Fig. 1-(3)은 $\alpha\text{-MnO}_2$ 의 감소와 $\beta\text{-MnO}_2$ 의 增加가 加重된 結果로 極히 完滿하였으며 徐徐히 감소하면서 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 가 增加하였다.

$\beta\text{-MnO}_2$ 의 示差熱曲線과 위의같은 方法으로 測定한 X線廻折線의 強度의 對比는 Fig. 2와 같았다.

580°C 에서 $\beta\text{-MnO}_2$ 轉移가 始作하여 600°C , 625°C 에서 T_{max} 點이 完滿하게 나타났으며 645°C 에서 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 에의 轉移가 完結되었다. 그리하여 570°C , 600°C , 630°C , 650°C 에서 試料를 各別히 1시간씩 定溫熱處理한뒤 X線廻折線을 그려서 $\beta\text{-MnO}_2$ 의 (101)와 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의 (222)面의 強度를 測定해서 $\beta\text{-MnO}_2\rightarrow\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의 轉移率을 圖示한 結果 Fig. 2-(2), (3)과 같았다. 昇溫에 따른 $\beta\text{-MnO}_2$ 의 감소율은 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의 增加率과 大體로 一致하였으며 645°C 에서 $\alpha\text{-MnO}_2$ 는 完全히 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 로 轉移하였다.

$\gamma\text{-MnO}_2$ 는 $\gamma\text{-MnO}_2\rightarrow\alpha\text{-MnO}_2\rightarrow\beta\text{-MnO}_2\rightarrow\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 로 轉移될 것이며 他變態보다도 複雑할것으로 豫想되었다.

α , $\beta\text{-MnO}_2$ 의 경우와 같은 方法으로 爲先은 轉移點을 測定하고 그溫度에서 別途로 試料를 熱

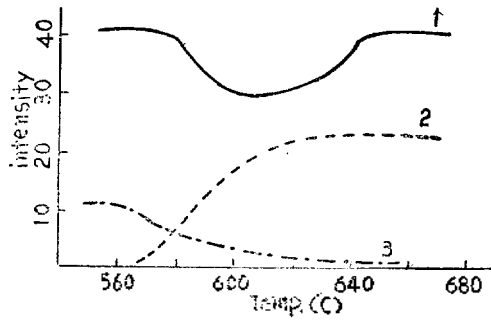


Fig. 2. The curves of D. T. A. and the intensity of x-ray diffraction vs Temp. from β - MnO_2 to α - Mn_2O_3 .

- (1) D. T. A. curve of β - MnO_2 Sample weight; 200mg Temp. rate; $10^\circ C/min$.
- (2) The intensity (wave height) of α - Mn_2O_3
- (3) The intensity (wave height) of β - MnO_2 [miller index (110)]

處理하였으며 熱處理된 試料을 使用해서 X線廻折線圖를 그려서 各點의 轉移率을 圖示하여 보았다(Fig. 3).

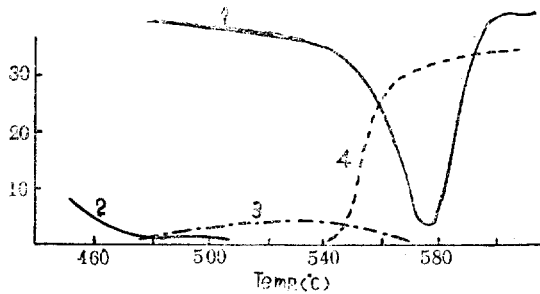


Fig. 3. The curves of D. T. A. and the intensity of x-ray diffraction vs temp. from γ - MnO_2 to α - Mn_2O_3 .

- (1) D. T. A. curve of γ - MnO_2 sample weight; 100mg temp. rate; $10^\circ C/min$
- (2) The intensity (wave height) of γ - MnO_2 (X-ray diff. A. S. T. M. index 2.42)
- (3) The intensity (wave height) of α - MnO_3 and β - MnO_2 [miller index(003) and (110)]
- (4) The intensity (wave height) of α - Mn_2O_3 [miller index (222)]

結果 465°C에서 γ - MnO_2 轉移가 始作해서 完만한 曲線을 維持하드니 550°C에서 peak는 急降下하기 始作하였다.

γ - MnO_2 는 結晶이 몹시 不定하나 A. S. T. M.

Card Index에 나타나 있는 바와 같이 2.42Å에서廻折濃度를 測定하였다.

그리하여 γ - MnO_2 의 2.42Å과 α - MnO_2 및 β - MnO_2 의 (003), (101) 그리고 α - Mn_2O_3 의 (222)의 強度를 對比하여 보았다. γ - MnO_2 는 465°C에서 轉移를 일으켜 peak의 急降下點인 550°C附近에서 거기가 α - MnO_2 + β - MnO_2 도 同時間에 α - Mn_2O_3 가 그 點에서 生成되기 始作하였고 α - MnO_2 + β - MnO_2 는 465°C에서 增加現象을 일으키다가 550°C附近에서 減少하기 始作해서 T_{max} 點인 575°C에서 거기 全量이 α - Mn_2O_3 로 轉移한 結果로 나타났다. α - Mn_2O_3 로 轉移하는 點이 다른 어느것보다도 T_{max} 點이 低溫하고 轉移溫度도 相異하여서 쉽게 定性的인 檢認이 可能하였다. δ - MnO_2 는 860°C, 875°C에서 轉移가 始作하여 T_{max} 點이 나타났으며 X線廻折에서 3.10Å의 peak를 取하여 α - Mn_2O_3 의 (222)面과 對比해서 圖示하였다. (Fig. 4)

δ - MnO_2 → α - Mn_2O_3 의 轉移點은 前記한 3種보다도 훨씬 高溫이었음을 알수 있었다.

以上 4個 試料의 α - Mn_2O_3 에의 轉移點은 Table I과 같았으며 α, β - MnO_2 는 580°C~650°C인테 比하여 γ - MnO_2 는 405°C~605°C였고 δ - MnO_2 는 860°C~875°C에서 α - Mn_2O_3 로 轉移가 完結되었다. γ - MnO_2 는 α, β - MnO_2 에 比하여 低溫에서 完結되었고 δ - MnO_2 는 훨씬 高溫에서 끝났다.

Fig. 5는 實驗操作條件에 따라서 濃度간격이 생기는 것인가 아닌가를 確認하기 爲하여 γ - MnO_2 와 β - MnO_2 를 混合하여 示差熱曲線을 그린것이다. 萬若에 γ - MnO_2 → α - MnO_2 → β - MnO_2 過程에서 생기는 β - MnO_2 가 混合試料中の β - MnO_2 와 함께 β - MnO_2 → α - Mn_2O_3 轉移된다면 peak는 2個가 아니고 한개로 나타나야 할것임에도 不拘하고 두개의 peak가 따로 따로 나타났다.

이는 α - Mn_2O_3 에의 轉移가 初期試料條件에 따라서 달라진다는것을 알수 있었다. 그리고 β - MnO_2 의 天然産인 pyrolusite의 α - Mn_2O_3 에의 轉移點이 720~760°C임에 比하여 本實驗에서는 580°C~650°C로서 140°C~110°C程度의 差異가

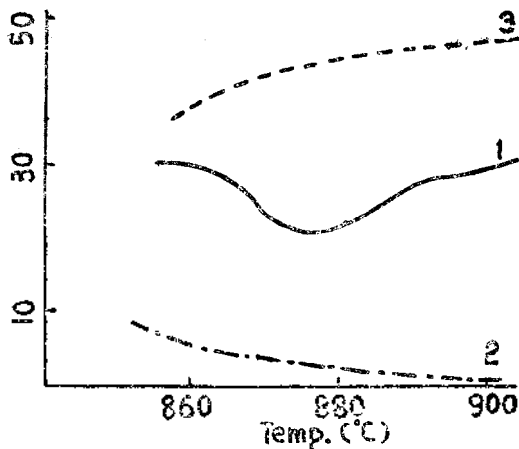


Fig. 4. The curves of D. T. A. and the intensity of x-ray diffraction from δ - MnO_2 to α - Mn_2O_3 .
 (1) D. T. A. curve of δ - MnO_2 , sample weight; 200mg heating rate; $10^\circ C/min$
 (2) The intensity (wave height) of δ - MnO_2 (A. S. T. M. index 3.10)
 (3) The intensity (wave height) of α - Mn_2O_3 [miller index (222)]

Table 1. Transformation temp. of manganese dioxide

Samples	Trans. temp. ($^\circ C$)	Phase
α - MnO_2	580-650	α - $MnO_2 \rightarrow \alpha$ - Mn_2O_3
β - MnO_2	580-645	β - $MnO \rightarrow \alpha$ - Mn_2O_3
γ - MnO_2	465-605	γ - $MnO \rightarrow \alpha$ - Mn_2O_3
δ - MnO_2	860-875	δ - $MnO \rightarrow \alpha$ - Mn_2O_3

있었다. 이러한 점으로 보면 α , β , γ 및 δ - MnO_2 의 α - Mn_2O_3 에의轉移溫度 간격은 試料調製 및 成因의 條件에 起因하는 것으로 생각된다⁴. 그리고 試料 15mg~200mg를 各別히 取하여 轉移가 完結되는 회복點 (restoration point)의 溫度를 調査한 結果(γ - MnO_2 의 경우) $573^\circ C \sim 608^\circ C$ 로서 約 $35^\circ C$ 의 差가 생겼다. 即 反應試料의 量에 따라서 轉移가 完結되는 회복點의 溫度도 移動하였다.

그리고 $MnO_2 \rightarrow \alpha$ - Mn_2O_3 에의 전이 간격이 $15^\circ C \sim 70^\circ C$ 로서 大體로 1.5~7분이 所要되었는데 이는 2~3초에 轉移가 完結되는 高低型轉移가 아니고 構造의 파괴와 新構造의 生成을 일으키는 遲鈍型 (sluggish type) 轉移로서 原子의 再配列에

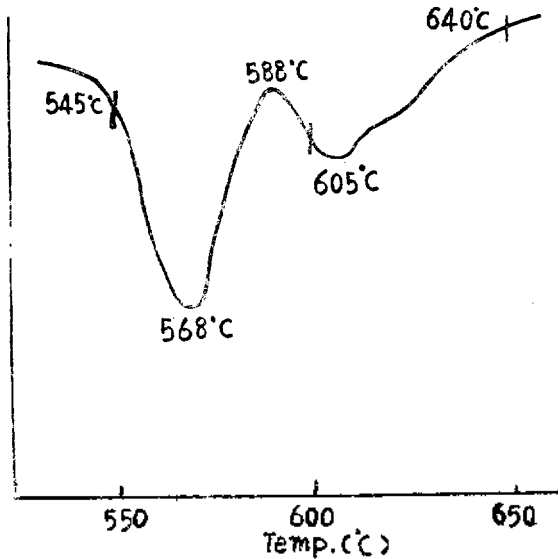


Fig. 5. D. T. A. curve of mixed samples. γ - MnO_2 ; 100mg β - MnO_2 ; 100mg heating rate; $10^\circ C/min$. chart speed; 5mm/min.

起因된 것으로 推定이 된다.

結 論

本實驗에서 $2MnO_2 \rightarrow \alpha$ - $Mn_2O_3 + O$ 의 脫酸素의 吸熱反應의 溫度는 α , β - MnO_2 가 $580^\circ C \sim 650^\circ C$ 였고, γ - MnO_2 는 $405^\circ C \sim 605^\circ C$ 였으며, δ - MnO_2 는 $860^\circ C \sim 875^\circ C$ 였었다.

試料의 成因條件에 따라서 轉移溫度는 各變態別로 相異하였으며 轉移가 完結되는 회복點의 溫度는 試料의 量에 따라 달라졌다. 그리고 轉移型은 遲鈍型 (sluggish type)으로 推定되었으며 示差熱曲線에 依한 變態別 定性이 可能하였다.

감 사

본 논문을 심사하여 주신 심사위원 甲의 노고에 대하여 깊이 감사할 드리는 바입니다.

Reference

1. 中島一郎, 電化 21, 367-375 (1953).
2. 鶴飼保郎, 西村新, 前田慈, 礦物 2, 431-446 (1956).
3. H. F. McMuride and E. Golovato *J. Res., Nat.*,

- Bur. Stand.*, 41 589—600 (1948).
4. 吉木文平, 鑛物工學, 技報堂 256 (1959).
5. A. S. T. M. X-Ray diffraction index card No. 5—673, 12—716, 14—644 (1968).
6. J. I. S.—K—8705 (1967).
7. Spiel, S., L. H. Berke Hamer, J. A. Pask, and B. Davis, *U. S. Bur. Mines, Tech. Papers* 664 (1945).
8. Grimshaw, R. W., E. Heaton, and A. L. Roberts, *Trans. Brit. Ceram. Soc.*, 44, 76 (1945).
9. Norton, F. H., *J. Am. Ceram. Soc.*, 22, 54 1031 (1939).
10. Katsuya Sato, Susumu Yamazaki and Kozo Senju, *Japan Anal. Chem.*, 1041, 10, (1967).

DAEHAN HWAHAK HWOJEE
(Journal of the Korean Chemical Society)
Vol. 15, Number 5, 1971
Printed in Republic of Korea

變態二酸化 망간의 分析化學的 研究(第二報).

示差熱曲線에 依한 γ -MnO₂ 의 定量法

金 燦 浩

釜山稅關 分析室

(1970. 4. 7 접수)

The Study of Analytical Chemistry of the Modification of

Manganese Dioxide (Report Two).

Quantitative Determination of γ -Manganese Dioxide by

Differential Heating Curves

Kim Chan Ho

Pusan Custom House Laboratory

(Received April 7, 1970)

要 約 γ -MnO₂ 는 示差熱曲線에서 結晶轉移의 吸熱 peak 가 明白하게 나타났으며 他變態의 轉移溫度와 相異하였다. 本 peak 를 利用하여 半面積法으로 γ -MnO₂ 만의 定量分析을 檢討하였다.

相對誤差 $\pm 5\%$ 範圍內에서 試料 50mg~300mg 까지 定量할수 있었다.

α , β -MnO₂ (pyrolusite) 가 妨害物質로서 約 75% 까지 混合될경우에도 相對誤差는 $\pm 10\%$ 程度였으며 約 50% 以內가 混合될경우에는 相對誤差 $\pm 5\%$ 以內로서 거의 영향이 없었다.

Abstract Endothermic peak of transformation of γ -MnO₂ was obviously shown by differential heating curve in the present study, and the transformation temperature was different from other modification.

γ -MnO₂ carried out to analyze exclusively, by means of the half area method in corresponding endothermic peak of differential heating curve.

α - and β -MnO₂ (Pyrolusite) containing in sample about 75% is interfered about $\pm 10\%$ of the relative error, and while those of below 50% is interfered about $\pm 5\%$.