

변태 이산화망간의 분석 화학적 연구(제 3 보)

시차 열곡선에 의한 Pyrolusite 의 정량

金 燦 浩

부산세관 분석실

(1972. 6. 20 접수)

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

Quantitative Determination of Pyrolusite by Differential Heating Curves

Chan-Ho Kim

Busan Custom House Laboratory, Busan, Korea

(Received June 26, 1972)

요약 시차열곡선에서 Pyrolusite (β - MnO_2)의 결정전이의 흡열 Peak 를 이용하여 분석화학적인 재현성을 검토한 결과 Pyrolusite 의 량이 50 mg~450 mg 까지는 정량적이었다.

α - MnO_2 는 흡열 Peak 가 중첩되어 파의 분리가 불가능하였으며, γ - MnO_2 (전해이산화망간)와 δ - MnO_2 는 오차범위 $\pm 5\% \sim \pm 10\%$ 이내에서 조제시료중 Pyrolusite 만을 정량할 수 있었다.

Abstract. A study on the endothermic peak of transformation of the pyrolusite was made by using differential thermal curves for analytical reproducibility, and it was done in quantity on range from 50 mg to 450 mg of pyrolusite species.

The separation of α - MnO_2 peak was impossible due to the overlapping between α and pyrolusite peaks, and the pyrolusite was determined among the species, γ - MnO_2 and δ - MnO_2 , with an error ranging from 5% to 10%.

1. 서 론

이산화망간의 각변태에 대하여 열적성질을 검토한 바 있고¹ 그중에서 전해이산화망간에 대해서는 이미 그 정량 방법이 발표되었다². 옥살산 분해법으로 이산화망간을 정량할 경우는 변태별로 분리정량이 불가능 하다.

본 실험에서는 Pyrolusite (β - MnO_2)에 대해서 정

량방법의 확립을 위해 재현성을 검토하였다. 실제 건진지 원료로 사용하는 Pyrolusite 는 약 75%의 것이며 전해이산화망간을 소량 혼합하여 사용하는 것으로 알고 있는데 이러한 경우 옥살산분해법등 습식분석에서 Pyrolusite 만의 분리정량이 불가능한 점을 충분히 보완할 수 있을 것이다.

2. 실험

2.1. 시료

α - MnO_2 : 황산망간 용액을 끓이면서 과열소산칼륨으로 산화처리하여³ 조제하고 옥살산분해법⁴으로 3회 정량하여 그 순도가 82.66%임을 확인한 뒤에 시료로 하였다.

Pyrolusite (β - MnO_2): E, Merck 시약 1급을 옥살산분해법⁴에 의거 3회 정량하여 91.9%임을 확인한뒤에 시료로 하였다.

γ - MnO_2 : 전해이산화망간을 옥살산분해법⁴으로 3회 정량하여 순도 92.6%임을 확인하여 시료로 하였다.

δ - MnO_2 : 끓인 과망간산칼륨 용액을 염산으로 환원처리하여 조제하고³ 옥살산분해법⁴으로 3회 정량하여 순도 64.5%임을 확인한 뒤에 시료로 하였다.

이상 4종 시료는 본연구 제일보에서 X-선 회절로 각변태를 확인 하였다.

α - Al_2O_3 : D. T. A. 용 표준물질을 사용 하였다.

2.2. 기기 및 조건

Thermal analyzer, DT-2B Simadzu.

Sample holder: Pt. Cylindrical, dia 6 mm, Height 18 mm, Thermocouple 삽입공의 높이 9mm, Thermocouple holder dia. /mm,

Thermocouple: Pt-Rh

Range: ± 50

Prog. Speed: $5^\circ C \sim 10^\circ C/min$

Chart Speed: 2.5 mm/min

2.3 실험조작

Pyrolusite 일정량을 가압하지 아니하고 자연스럽게 cell에 충전하고 다른 1개의 cell에는 표준물질인 Al_2O_3 를 취하여 노내 열전대상부 삽입공에 넣은 뒤에 열전대와의 완전접촉을 확인한다. 승온속도, range(sensitivity) 및 chart speed를 위와 같은 기기조건으로 조정하여서 시차열곡선을 그렸다. α , γ , δ , β - MnO_2 를 혼합한 시료를 사용할 때는 먼저 일정량씩을 취하여 잘 혼합한 뒤에 위와 같은 조작을 하였다. 얻어진

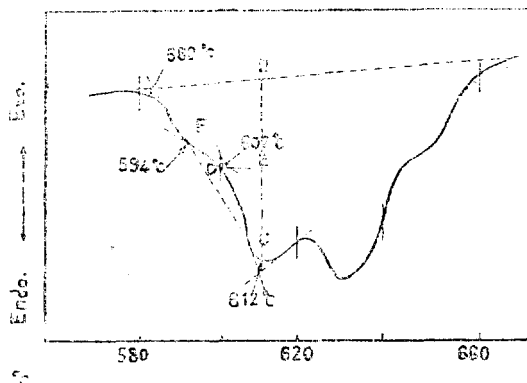


Fig. 1. The D. T. A curves of pyrolusite.

열곡선에서 각 변태점과 T_{max} 점을 측정하였고 검량선을 작성하기 위해서는 같은 방법으로 3회 이상의 실험을 되풀이 하였다.

3. 결과 및 고찰

Pyrolusite 200 mg의 시차 열곡선은 Fig. 1과 같다. 시차열곡선의 전면적은 전이열과 비례함은 제 2보²에서 언급한 바 있으며 전면적을 기준으로 할 때와 높이를 기준으로 할 때의 검량선이 심한 상향선 또는 하향선⁵이기 때문에 반면적법을 시도하여 거의 직선성임도 확인한 바 있다². Fig. 1에서 면적산출의 기준을

$$A_1 = \frac{(B-A) \times BC}{2} \text{인 경우와}$$

$$A_2 = \frac{(E-D) \times EC}{2} \text{인}$$

두가지 경우에 대해서 각 실험에서 얻은 결과를 도시하여 본 결과 Fig. 2와 같았다. A_1 인 경우는 실제 ΔFDC 의 면적이 기산된 결과이다. 시료의 양이 적을 때는 D 의 절점이 심히 모호하여서 오히려 A_1 인 경우가 편리하다. 두가지 경우 모두 시료량 200 mg를 전후하여서 검량선이 격어진 선으로 나타났는데 시료 holder의 열전대 삽입 높이가 9mm임에 반하여 시료의 충전 높이가 9mm 이상의 부분의 반응열이 일부 휘산된 것으로 생각된다. A , F , D 및 C 점의 측정은 두 절점의 교차점에서 2등분할 선과 peak와의 교차점의 온도를 기준으로 하였다. 시료량 200 mg~450 mg까지와 200 mg~50 mg까지의 검

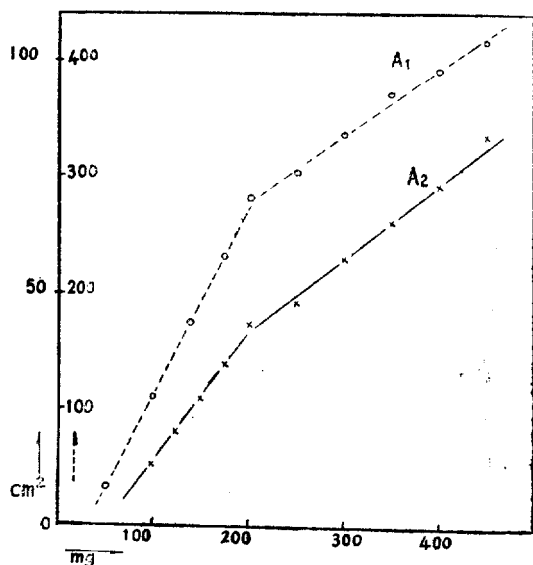


Fig. 2. The calibration curves of pyrolusite.

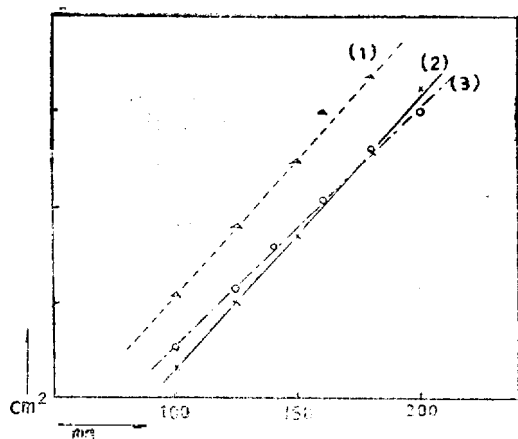


Fig. 3. The calibration curves of pyrolusite.

- (1) The area of ΔCDE (Fig. 1) of pyrolusite with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (down filling)
- (2) The area of ΔCDE (Fig. 1) of pyrolusite only
- (3) The area of ΔCDE (Fig. 1) of pyrolusite with $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (upper filling)

량선으로 나눌수가 있고 면적 ΔABC (Fig. 1) 과 ΔCDE (Fig. 1)의 경우 모두 정량적이였다.

$\beta\text{-MnO}_2 + \alpha\text{-Al}_2\text{O}_3 = 200\text{ mg}$ 되게끔 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 취하여 MnO_2 의 하부 또는 상부에 충전하고 그 충전 높이를 대체로 일정히 한 다음에 실험한 결과와 MnO_2 의 단독인 경우와를 비교하였

다. $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 를 위에 충전할 때와 MnO_2 단독인 경우는 peak 면적은 대체로 같았으며 하부충진인 경우는 peak 면적이 커졌다. 본 실험으로서 반응시료가 열전대의 끝부분에 있을때는 열전달이 확실 하여서 peak 면적이 커진 것으로 생각된다. 그리고 Fig. 3에서 (3)이 (2)보다가 slope가 약한 것은 $2\text{MnO}_2 \rightarrow \text{Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}\uparrow$ 의 반응에서 상부충진 물질인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 영향으로 gas분압에 의한 반응의 저해가 시료의 양의 증가에 따라 약간 일어나는 것으로 생각할 수가 있었다.

전해이산화망간 ($\gamma\text{-MnO}_2$) 및 $\delta\text{-MnO}_2$ 의 영향을 검토하기 위하여 전체 혼합 시료의 양을 200 mg 이내로 하고 Fig. 1의 ΔABC 에 해당하는 면적을 기준으로 정량한 결과 Table 1과 같았다.

$\alpha\text{-MnO}_2$ 는 $580^\circ\text{C} \sim 650^\circ\text{C}$ 에서 흡열이 일어나서¹ Pyrolusite와 그 전이온도가 중첩이 되므로 과분리가 불가능함을 제 1보에서¹ 확인하였다. $\gamma\text{-MnO}_2$ 와 조제된 pyrolusite는 대체로 10% 이내의 오차범위내에서 재현성이 있었는데 pyrolusite의 양이 적은 경우에는 오차범위가 커졌다. $\delta\text{-MnO}_2$ 의 영향은 pyrolusite의 전이온도 $580^\circ\text{C} \sim 645^\circ\text{C}$ 에 비하여 $860^\circ\text{C} \sim 875^\circ\text{C}$ 에서 영향이 없을 것으로 예상되었으며 시험 결과 오차범위 5% 이내로서 잘 일치 하였다.

4. 결 론

Pyrolusite ($\beta\text{-MnO}_2$) \rightarrow $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의 전이반응에

Table 1 Analytical Results of pyrolusite by proposed method.

No.	pyrolusite taken (mg)	$\gamma\text{-MnO}$ taken (mg)	$\delta\text{-MnO}$ taken (mg)	pyrolusite found (mg)	error (mg)
1	50	150	—	65	15
2	100	100	—	105	5
3	120	80	—	130	10
4	150	50	—	140	-10
5	170	30	—	175	5
6	50	—	150	60	10
7	100	—	100	105	5
8	120	—	80	125	5
9	150	—	50	150	0
10	170	—	30	165	-5

서 일어나는 흡열 Peak 를 반면적법을 사용하여 점량선을 작성한 결과 50 mg 이상에서 적선성이었다. 시료량 200 mg 부근에서 찍어진 선으로 나타났는데 이것은 thermocouple 의 끝부분이 상에 해당되는 시료의 충전 높이에서는 반응열이 일부 휘산되는 것으로 추정되었다. α - MnO_2 는 흡열 Peak 가 중첩되어 파분리가 불가능하며 전해이산화망간 (γ - MnO_2) 과 δ - MnO_2 는 Pyrolu-site 의 정량에 있어서 오차범위 5~10 % 로 거의 영향이 없었다.

Reference

- (1) C. H. Kim. *J. Korean. Chem. Soc.*, **15**, 236 (1971).
- (2) C. H. Kim, *ibid.*, **15**, 241 (Report two) 1971
- (3) 吉本文平著 “鑛物工學” p. 256. 技報堂, 1956.
- (4) J. I. S-K-8705 (1967).
- (5) Katsuya Sato, Susumu Yamazaki and Kozo Senju, *Japan Anal. Chem.*, **1041**, 10 (1967).
- (6) Wesley W. M. Wendlandt, *Thermal methods of Analysis*, published by John Wiley and Son's Inc, New York, 1964.