

No. 38

137-1

地質調査所化学分析法

二 酸 化 マ ン ガ ン

分 析 法

地 質 調 査 所

昭和42年3月

正誤表

地質調査所視学分析法 = 酸化反応分析法

| 頁    | 行    | 誤            | 正            |
|------|------|--------------|--------------|
| ✓ 13 | 下から3 | 25 ~ 30 ml の | 25 ~ 35 ml の |
| ✓ 14 | 下から1 | 0.4347       | 0.4347       |

543.24.062 : 546.714

# 地質調査所化学分析法

所長 佐藤光之助

## 二酸化マンガン 分析法

通商産業技官 磯野 清



# 目 次

|                  |    |
|------------------|----|
| 1. 総 論           | 1  |
| (1) しゅう酸法        | 1  |
| (2) 亜ひ酸法         | 1  |
| (3) 硫酸第一鉄法       | 2  |
| (4) チオ硫酸ナトリウム滴定法 | 2  |
| (5) よう素酸カリウム滴定法  | 2  |
| 2. 分析 方法         | 3  |
| 2.1 しゅう酸法        | 3  |
| 2.1.1 要 旨        | 3  |
| 2.1.2 試薬とその調製法   | 3  |
| 2.1.3 操 作        | 4  |
| 2.2 亜ひ酸法         | 4  |
| 2.2.1 要 旨        | 4  |
| 2.2.2 試薬とその調製法   | 4  |
| 2.2.3 操 作        | 5  |
| 2.3 硫酸第一鉄法       | 5  |
| 2.3.1 要 旨        | 5  |
| 2.3.2 試薬とその調製法   | 5  |
| 2.3.3 装 置        | 6  |
| 2.3.4 操 作        | 8  |
| 2.4 チオ硫酸ナトリウム滴定法 | 9  |
| 2.4.1 要 旨        | 9  |
| 2.4.2 試薬とその調製法   | 9  |
| 2.4.3 装 置        | 10 |
| 2.4.4 操 作        | 10 |
| 2.5 よう素酸カリウム滴定法  | 11 |
| 2.5.1 要 旨        | 11 |

|                               |    |
|-------------------------------|----|
| 2.5.2 試薬とその調製法 .....          | 11 |
| 2.5.3 操 作 .....               | 11 |
| 「付」過マンガン酸カリウム溶液の標定法について ..... | 12 |
| 注 .....                       | 14 |
| 参 考 文 献 .....                 | 15 |

# 二酸化マンガ分析法

磯野 清

## 1. 総論

一般に二酸化マンガ分析法とは軟マンガ鉱 (Pyrolusite) を主成分とするマンガ鉱中の二酸化マンガ含有量 (有効酸素)\* を定量する方法である。

マンガ鉱中の二酸化マンガ定量法としては、つぎのような種々の方法があるがいずれも原理は、試料に一定量の還元剤を加えてじゆうぶん反応させて二酸化マンガを溶解させたのち、残留する過剰の還元剤、あるいは還元によつて生じた成分を適当な標準液を用いて滴定するものである。すなわち(1)しゆう酸法、(2)亜ひ酸法、(3)硫酸第一鉄法、(4)チオ硫酸ナトリウム滴定法、(5)よう素酸カリウム滴定法などである。

つぎにこれらの方法の概略とその特長、欠点などをのべる。

### (1) しゆう酸法

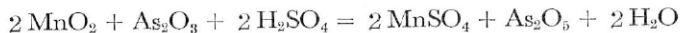
しゆう酸塩で還元し、過剰のしゆう酸を過マンガ酸カリウム標準液で滴定する。



本法は JIS 法<sup>文献(1)</sup>であり、操作が簡便で一般に最もよく知られている方法である。欠点としては煮沸ができないこと、および長時間加熱するときはしゆう酸は多少分解されるということである。それゆえ試料は迅速に溶解し易いように特に細紛にすることが必要である。筆者の実験ではしゆう酸法はバラツキが多く結果は亜ひ酸法あるいは硫酸第一鉄法より幾分高値に出がちの傾向である。すなわち過マンガ酸カリウム溶液としゆう酸間の反応が極めて複雑である<sup>文献(4)</sup>のと同様に二酸化マンガとしゆう酸間の反応も複雑らしく筆者はこれについて若干の実験を行なつているが温度、時間、酸濃度などの条件によつてはしゆう酸の分解に著しいバラツキのあることを認めた。そしてしばしば計算値以上のしゆう酸の分解が起るらしくなお検討中である。

### (2) 亜ひ酸法

本法は亜ひ酸溶液で還元し、過剰の亜ひ酸を過マンガ酸カリウム標準液で滴定する。



亜ひ酸溶液は空气中で安定であり操作は簡便で良法である。それゆえかく煮沸しながら黒色物のなくなるまで溶解することができる。なお溶解後過マンガ酸カリウム標準液で滴定のさいは反応を促進するため触媒として微量のよう化カリウムあるいはよう素酸カリウムを添加しかつ塩酸酸性とすることが必要である。

\* 注 (14頁)

### (3) 硫酸第一鉄法

硫酸第一鉄アンモニウム溶液で還元し、過剰の第一鉄を過マンガン酸カリウム標準液あるいは重クロム酸カリウム標準液で滴定する。



本法は良法であるが硫酸第一鉄アンモニウム溶液を用いるため  $\text{Fe}^{2+}$  の空気酸化を防止するために空気不存のふん囲気中（たとえば炭酸ガス気流中）で操作せねばならない不便が伴う。

### (4) チオ硫酸ナトリウム滴定法

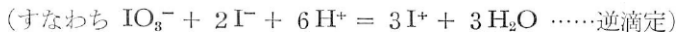
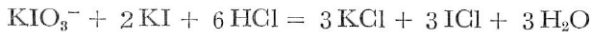
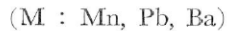
すべて重金属の高級酸化物に濃塩酸を作用させると塩素を発生し、この塩素を過剰のよう化カリウム溶液中に通ずれば当量のような素が遊離するので、このような素を N/10 チオ硫酸ナトリウム標準液または N/10 亜硫酸標準液で滴定する。いずれも試料の重金属に対する正確な容量法である。たとえばつぎの反応が起る。



本法は蒸留装置を用いねばならない不便がある。また空試験も必要であろう。

### (5) よう素酸カリウム滴定法

本法は 4N 以上の塩酸溶液中において試料とよう化カリウムを作用させ試料を溶解したのち、過剰のよう化カリウムをよう素酸カリウム標準液で滴定し全部安定な一塩化よう素 ( $\text{ICl}$ ) を生成させて終点とする方法で、マンガン、鉛、バリウムなどの過酸化物の定量に用いられる間接法である。



本滴定は有機物が共存しても妨害しないという。なお本法の溶解法は加熱することができないため、試料はなるべく細粉とすべきであり、また溶解に長時間放置する場合はふたを気密にする必要がある。なお試料に難溶性物質を混在するときは良結果が得られにくいようである。

以上各方法の概略的性格をのべたが二酸化マンガン分析法として全般的に注意すべき点をあげると、試料はなるべく迅速に溶解し易いように細粉とすることが必要でこれがこの分析法の急所である。また分析結果は 3 回位実験を繰り返しその平均をとるべきであろう。

なお二酸化マンガンの定量は、同時に第一鉄塩を含有する試料の場合は、相殺されるのでい

ずれの方法も適用できないわけである。

以上の諸方法のうち 筆者は精度と操作の点から亜硝酸法あるいは硫酸第一鉄法を推奨したい。

## 2. 分析方法

### 2.1 しゅう酸法

本法は JIS 法<sup>文献1)</sup>について筆者が試料採取量その他に多少の変更を加えたものである。

#### 2.1.1 要 旨

試料にしゅう酸ナトリウムおよび硫酸を加えて加温分解したのち、過剰のしゅう酸ナトリウムを N/10 過マンガン酸カリウム標準液で滴定し、二酸化マンガンを定量する。

#### 2.1.2 試薬とその調製法

(1) しゅう酸ナトリウム (標準試薬)。

(2) 温硫酸 (1 + 9)。

(3) N/10 過マンガン酸カリウム標準液の調製および力価標定: N/10 過マンガン酸カリウム溶液 (3.161g  $\text{KMnO}_4/\text{l}$ ) は過マンガン酸カリウム約 3.3g に水約 1050ml を加え 1~2 時間静かに煮沸する (フラスコ使用)。この溶液を 1 夜暗所に放置し、上澄み液をガラスフィルターでこす (前後に水洗しない)。この標準液は 30 分間蒸気洗浄したかつ色びんに入れ暗所にたくわえる。力価標定はつぎのように行なう。150~200°C で乾燥したしゅう酸ナトリウム (標準試薬) 2~2.5g を正しくはかりとり水を加えて溶解しメスフラスコ (250ml) にうつし定容とする。その 25ml を分取して水 200ml ついで硫酸 10ml を加え液温を 25~30°C とし、ゆるくかきまぜながら本品を滴定所要量の約 2ml 手前までビュレットのロックを全開にして注加し、紅色が消えるまで放置する。つぎに 55~60°C に加温し、さらに本液で 30 秒間微紅色を保つまで滴定する (終点前の 0.5~1 ml は 1 滴ずつ前に加えた過マンガン酸カリウムの色が消えてから加える)。別に水 200ml に硫酸 10ml を加え 55~60°C に加温したものについて空試験を行なつて補正する。

参考1. しゅう酸ナトリウムのはかり量を 0.0067 で除すれば、これに相当する N/10 基本溶液の ml 数をうる。たとえば、

$$\frac{0.25}{0.0067} = 37.313 \text{ (ml)}$$

もししゅう酸ナトリウムの純度 99.97% ならば 37.301 である。この基本溶液の ml 数を  $\text{KMnO}_4$  溶液の消費 ml 数で除しその係数を定める。

参考 2. 上記過マンガン酸カリウム標準液調製法ならびに標定法は JIS K8006—1961 試薬の含量試験中 滴定に関する基本事項 2 (22) 記載の通りである。なおこの標定法の操



作は NBS の推せんする Fowler-Bright 法とほとんど同じである（「付」過マンガン酸カリウム溶液の標定法について、参照）。

### 2.1.3 操 作

(1) 試料を三角フラスコ（容量 300ml）にはかりとり、これにしゅう酸ナトリウムを正確に 0.5g を加え、つぎに温希硫酸（1 + 9）を約 100ml 加える。

(2) 漏斗でおおいときどきふりまぜながら湯浴上で加温分解する（残分が無色となるまで行なう）。

(3) 温水で液量 200ml とし N/10 過マンガン酸カリウム標準液で滴定する。

(4) 別にしゅう酸ナトリウム 0.5g を三角フラスコにはかりとり、温希硫酸（1 + 9）約 100 ml を加え N/10 過マンガン酸カリウム標準液で滴定する。

$$\text{計算 } \text{MnO}_2(\%) = \frac{[v_1 - v_2] \times 0.4347}{s}$$

ここに  $v_1$  : (4) の N/10 過マンガン酸カリウム標準液の使用量 (ml)

$v_2$  : (3) の N/10 過マンガン酸カリウム標準液の使用量 (ml)

$s$  : 試料はかりとり量 (g)

である。

備考 1) 試料中に有機物、第一鉄塩などを含有する場合は、この方法は適用できない。

2) 試料は二酸化マンガンの含有量に応じ、つぎの表を標準としてはかりとる。

| 二酸化マンガン含有量 (%) | はかりとり量 (g) |
|----------------|------------|
| 30 以上          | 0.25       |
| 30 未満          | 0.5        |

## 2.2 亜ひ酸法

### 2.2.1 要 旨

試料に過剰の亜ひ酸溶液と硫酸を加え加熱して完全に溶解し、冷後残存する亜ひ酸を過マンガン酸カリウム標準液で滴定し、差引きして反応にあづかつた亜ひ酸を求め計算により二酸化マンガンを定量する。

### 2.2.2 試薬とその調製法

(1) N/10 亜ひ酸標準液の調製：純無水亜ひ酸〔JIS では標準試薬三酸化ひ素 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )、105 °C に 3 ~ 4 時間保つたのち硫酸デシケーター中に放冷する。と書かれてある〕 4.946g を正確にビーカーにはかりとり、温水酸化ナトリウム溶液 (20%) の少量に溶解させ、冷後適量の水を加えフェノールフタレインを指示薬とし硫酸 (1 + 5) を加えて微酸性とし、これに炭酸水素ナトリウム約 10g を加えて溶解させたのち冷後メスフラスコで 1 l とする。

(2) 硫酸 (1 + 1)。

(3) よう化カリウム溶液 (0.41gKI/l) (触媒)。

(4) N/10 過マンガン酸カリウム標準液の調製と力価標定：2.1.2, (3)参照。

力価標定は上記N/10 亜ひ酸標準液を用いてもよい。方法はつぎのように行なう。N/10 亜ひ酸標準液よりピペッターをはめたピペット (50ml) を用いて 50ml を三角フラスコにはかりとり、これに硫酸 (1+1) 約 20ml を加えふりまぜたのち、塩酸 (1+1) 約 10ml、ついで塩化ナトリウム約 1g および 0.0025M-よう化カリウム溶液 (0.41g KI/l) の 1 滴を加え水で全体を約 100ml とし必要なら水で冷却する。これを過マンガン酸カリウム標準液で滴定する。なお滴定のさいの触媒として 0.0025M-よう化カリウム溶液の代わりに 0.0025M-よう素酸カリウム溶液 (0.54gKIO<sub>3</sub>/l) を用いてもよい。

N/10 As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準液 = N/10 KMnO<sub>4</sub> 標準液

### 2.2.3 操 作

(1) 細粉試料 0.2g を 250~300ml の三角フラスコに正確にはかりとり、これに N/10 亜ひ酸標準液の 50ml をピペッターをはめたピペットを用いてはかりとつて加え、ついで硫酸 (1+1) 20ml を加えよくふりまぜる。

(2) 小漏斗をフラスコの口におき徐々に弱火で加熱しかるく煮沸させ完全に分解させる (かつ色または黒色粒子の存在は分解不十分である)。

(3) 水を加え約 100ml とし流水で冷却したのち塩酸 (1+1) 10ml、塩化ナトリウム 1g および 0.0025M-よう化カリウム溶液 (0.41gKI/l) の 1 滴を加え、残存する過剰量の亜ひ酸を N/10 過マンガン酸カリウム標準液で滴定する。微桃色が約 30 秒位持続する点を終点とする。

N/10KMnO<sub>4</sub> 標準液 1 ml = N/10As<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 標準液 1 ml

“ “ = 4.347mg MnO<sub>2</sub>

## 2.3 硫酸第一鉄法

### 2.3.1 要 旨

試料に過剰の硫酸第一鉄アンモニウム溶液を加え、炭酸ガス気流中で加熱して試料を完全に溶解し、冷後重クロム酸カリウム標準液を用いて残つた過剰の第一鉄を定量し、差引きして反応にあずかつた第一鉄量を求め、計算により二酸化マンガンを定量する。

### 2.3.2 試薬とその調製法

(1) 硫酸第一鉄アンモニウム溶液：硫酸第一鉄アンモニウム [Fe(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O] の 60g を硫酸 (1+7) の 1 l に溶解する。

(2) りん酸 [H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>] (1+1)。

(3) ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム指示薬 (0.25%)。

(4) N/10 重クロム酸カリウム標準液の調製：重クロム酸カリウム (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> 純度 99.9%)

以上、JIS に標準試薬あり) の結晶粉末を 140~150°C で 30~60 分間乾燥したのち、その 4.9032g を正しくはかり水に溶解して 1 l とする。標定不要。

$$1 \text{ ml} = 4.347 \text{ mg MnO}_2$$

(5) 炭酸ガス洗浄用濃硫酸および過マンガン酸カリウム混液 (5% 過マンガン酸カリウム溶液 1 + 10% 炭酸ナトリウム溶液 1)。

(6) 石灰石の小塊 (炭酸ガス発生用)。

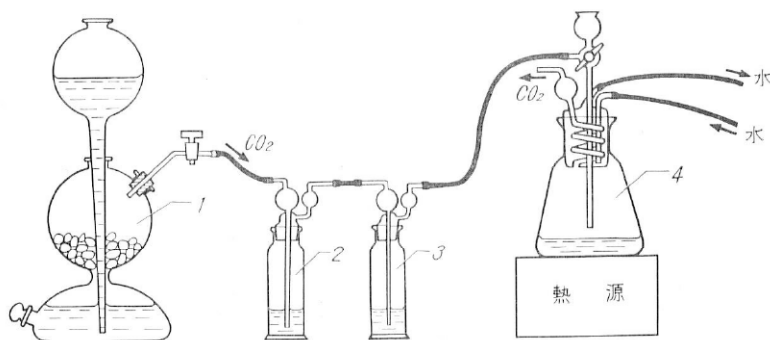
### 2.3.3 装置

全体的装置として第 1 図に示すものを標準とする。

(1) 試料分解用フラスコ：第 1 図中分解フラスコ (溶解びん) は JIS H 1141 すず地金分析方法における溶解びんを利用したもので、その明細を第 2 図に示す。溶解びんのふたは図の如く広口ガラス栓でこの中に複雑な蛇管などが含まれ通水により冷却できて蒸気の発散などなく理想的である。もしこのような溶解びんのない場合は第 3 図あるいは第 4 図の分解フラスコを代用することができる。この場合何れも水を入れたビーカーを併用して放出される炭酸ガスを含んだ熱蒸気を通させて冷却しなければならない。

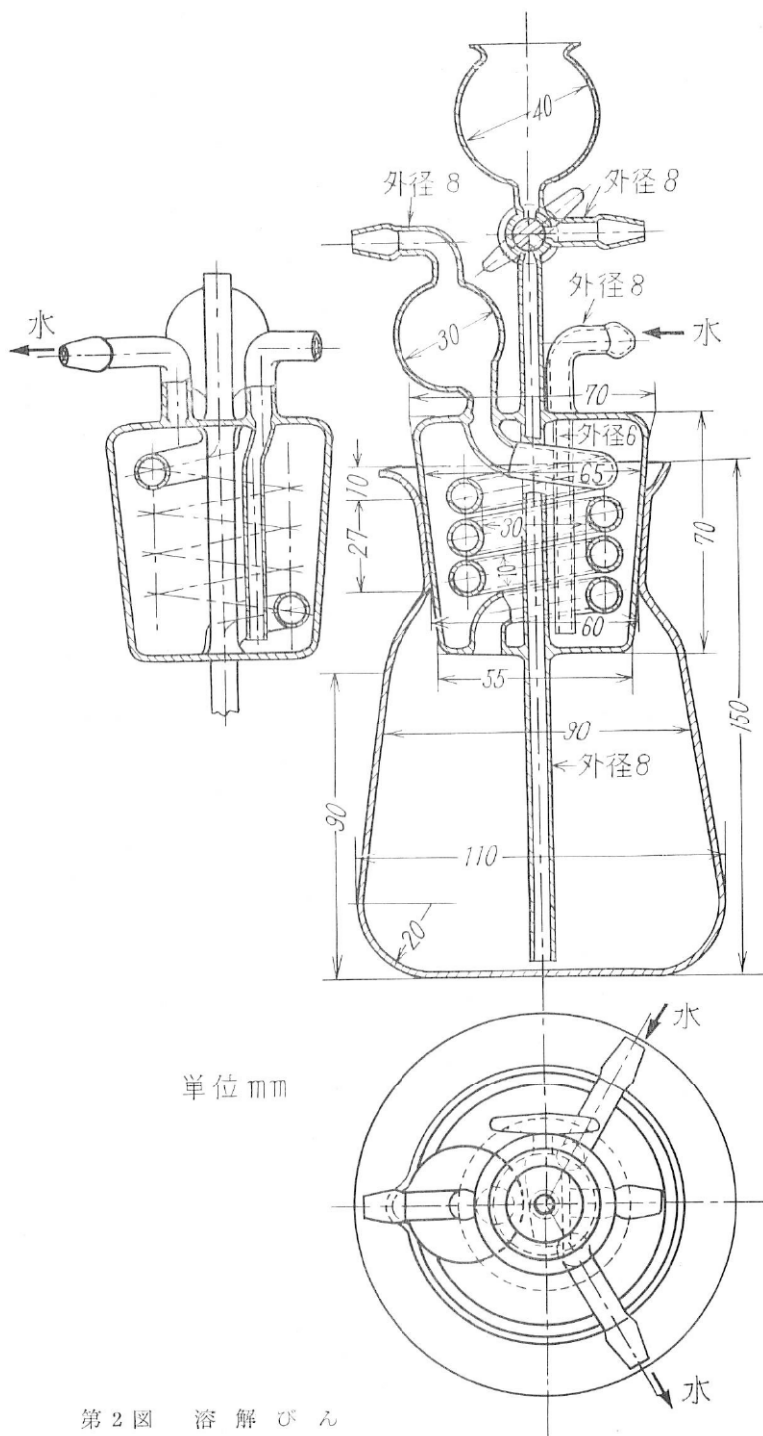
(2) 炭酸ガス発生装置：キップ式装置 (第 1 図左側) あるいは竹原式装置 (第 4 図左側) を用い、石灰石と希塩酸 (1 + 1) で炭酸ガスを発生させる。

(3) 炭酸ガス洗浄装置：第 1 図では過マンガン酸カリウム混液 (5% 過マンガン酸カリウム溶液 1, 10% 炭酸ナトリウム溶液 1) を入れたガス洗浄びんに通じたのち、硫酸を入れたガス洗浄びんに通じて炭酸ガスを洗浄する。第 4 図では硫酸銅溶液 (5 g/100ml) を入れた洗浄びんを用いている。



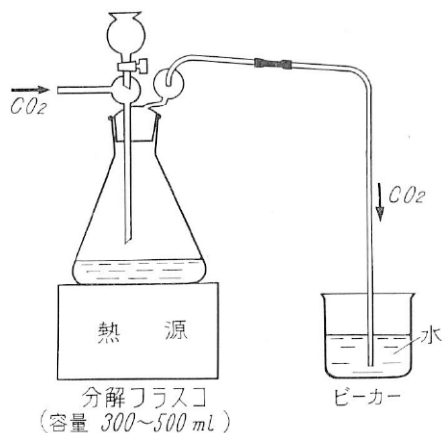
1. キップガス発生器
2. 過マンガン酸カリウム混液を入れた洗浄びん
3. 硫酸を入れた洗浄びん
4. 分解フラスコ (溶解びん)

第 1 図 分解装置 (全般)

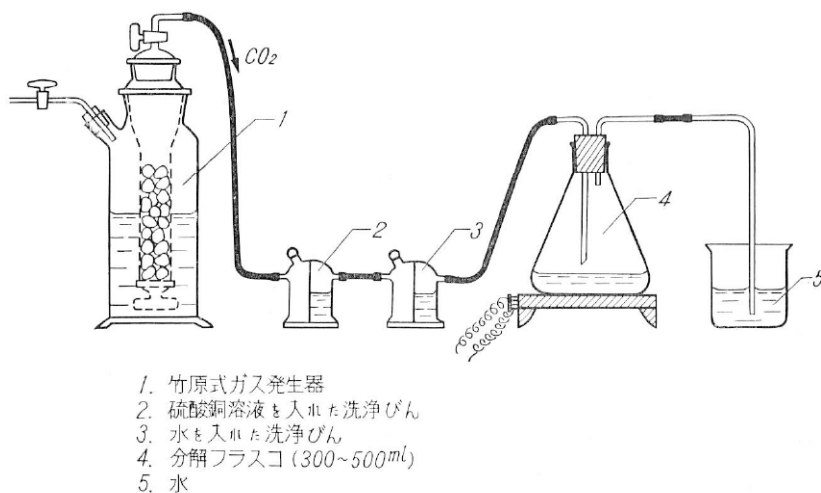


単位 mm

第2図 溶解びん



第3図 分解フラスコ



第4図 分解装置(全般)の別例

### 2.3.4 操 作

(1) 試料0.25gを図のような分解フラスコ(溶解びん)にはかりとり、つぎにピペットで硫酸第一鉄アンモニウム溶液50mlを加える。

(2) 図のような広口ガラス栓をはめて上部中央のコックより炭酸ガスを通わせびん中の空気をじゆうぶん追出し(約数分)たのち、なお炭酸ガスを通じながら栓内の蛇管に水を通して冷却しつつ徐徐に加熱して試料を完全に溶解する(黒かつ色のなくなるまで)。

(8) 加熱をやめてなお炭酸ガスを通じながら冷却する。最後は炭酸ガスを通じながら溶解びんの下部を水中に浸して完全に冷却する。

(4) 溶解びんを水中より出し、炭酸ガスの流れをとめ、ガラス栓内の蛇管の通水もとめ、ゴム管をはずしたのちガラス栓を開け、それぞれ外気と通ずるガラス管などをあらかじめ煮沸して空気を除いた冷蒸留水で洗いながらガラス栓をとり出す。液量を約 100ml とする。

(5) りん酸 (1 + 1) 10ml と指示薬ジフェニルアミンスルホン酸ナトリウム溶液 (0.25%) 3 ~ 5 滴を加える。

(6) N/10 重クロム酸カリウム標準液で試料と反応しなかつた過剰の硫酸第一鉄アンモニウム溶液を滴定する (終点は最後の 1 滴で赤紫色を生ずるまで)。

(7) 別に硫酸第一鉄アンモニウム溶液の 50ml をピペットで三角フラスコにとり、りん酸 (1 + 1) 10ml, 指示薬 5 ~ 6 滴を加え、あらかじめ煮沸して空気を除いた冷蒸留水で 100 ~ 150ml としたのち N/10 重クロム酸カリウム標準液で滴定する。

$$\text{計算 } \text{MnO}_2 (\%) = \frac{[v_1 - v_2] \times 0.4347}{s}$$

ここに  $v_1$  : (7) の N/10 重クロム酸カリウム標準液の使用量 (ml)

$v_2$  : (6) の N/10 重クロム酸カリウム標準液の使用量 (ml)

$s$  : 試料はかりとり量 (g) である。

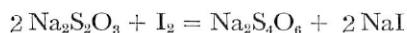
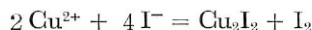
## 2.4 チオ硫酸ナトリウム滴定法

### 2.4.1 要 旨

試料を塩酸で還元し、生じた塩素をよう化カリウム液に吸収させ、ここに生じたよう素をチオ硫酸ナトリウム標準液で滴定する。

### 2.4.2 試薬とその調製法

(1) チオ硫酸ナトリウム標準液の調製と力価標定：チオ硫酸ナトリウム ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) 25g をはかりとり水に溶解し、不溶性残分をろ過し、水を加えて 1 l とし約 10 日間暗所に静置後銅標準液を用いて標定する。力価標定は後述の N/10 銅標準液 25ml をピペットではかりとり、これに炭酸ナトリウム溶液 (10%) の滴量を加えて僅かに塩基性炭酸銅を生じさせ、これに希酢酸 (1 + 3) を加えて僅かに酸性とし、水を加えて約 50ml とし、よう化カリウム溶液 (50%) 4 ml (2 g の KI に相当) を加え、N/10 チオ硫酸ナトリウム標準液で滴定を行ない、終点近くに後に述べるでんぷん指示薬を加えて滴定を終了する。



N/10  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  標準液の 1 ml = 6.354mg Cu

“ “ = 12.690mg I

”

” = 4.347mg  $\text{MnO}_2$

(2) N/10 銅標準液の調製：銅（標準試薬）6.357gをはかりとり、硫酸（1+1）20mlおよび硝酸（1+1）40mlを加えて溶解し、加熱して硫酸白煙を発生させ放冷後水を加えて正確に1*l*とする。

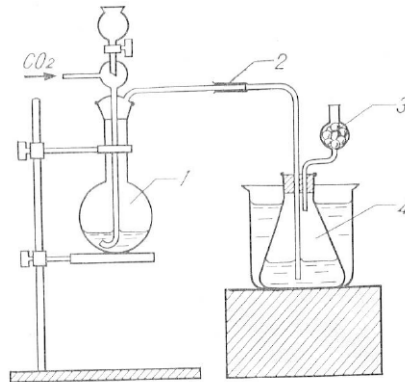
(3) でんぷん溶液：可溶性でんぷん約0.5gに少量の冷蒸留水を加えてじゆうぶんにふりまぜたのち約250mlの熱湯中にかきまぜながら少量ずつ注入し少しく煮沸後放冷する。この溶液は原則として使用のつど調製し、よう素によつて赤かつ色を呈するものは用いてはならない。

(4) 塩 酸

(5) よう化カリウム

### 2.4.3 装 置

蒸留装置を第5図に示す。各連結部はゴムを用いないでなるべくガラス管のすり合せによる。ゴムが塩素ガスのために侵されるからである。付属球3にはよう化カリウム溶液で潤されたガラス球を入れておく。円錐フラスコ中にはよう化カリウム溶液を入れる。なおこの円錐フラスコ（吸収装置）は図に示す通り冷水を入れた容器中に置いて冷やす。



1. 蒸溜フラスコ (200ml)
2. ガラス管連結部
3. ガラス玉
4. 円錐フラスコ (吸収装置)

第5図 蒸 留 装 置

### 2.4.4 操 作

(1) 試料0.2gを正確にはかりとり（巾1cm、長さ2cm程度のひよう量管使用）、ひよう量管および試料を共に蒸留フラスコに入れる。

(2) 図に示すように各部の連結をしたのち、吸収装置中によう素酸塩不含のよう化カリウム3.5gを含む水溶液100mlを入れる。

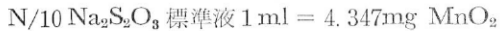
(3) 分離漏斗にあらかじめ 25ml の塩酸を入れておき、これから静かにフラスコ内に注加し同時に炭酸ガスを徐徐に通ずる。これらの混合物を静かに徐熱し塩素ガスが徐徐に発生するように操作する。

(4) 加熱の程度を高めてゆき遂に煮沸させると共に炭酸ガス流通の速度を前よりも増し塩素ガスがことごとく発生し終るまで続ける (約 15 分間)。

(5) 加熱を止める直前から炭酸ガスの流通をさらに盛んにして吸収容器の溶液がフラスコ内に逆流することを防止する。ついで吸収容器を連結からははずす。誘導管およびガラス球などをよく水洗しフラスコから離脱させる。

(6) 直ちに円錐フラスコの内容物 (遊離よう素) を N/10 チオ硫酸ナトリウム標準液にて滴定し終点近くにでんぷん指示薬を加えて滴定を終了する。

しかし、もし必要ならば円錐フラスコ内の滴定液をメスフラスコに移したのち分液して滴定してもよい。これは実験の失敗に備える安全な方法であり、このような操作を行なうさいは試料細粉鉍の量を 0.3~0.4g 採取すべきである。何れにせよ本滴定値から直ちにマンガン鉍中の二酸化マンガンの量を決定することができる。



## 2.5 よう素酸カリウム滴定法

### 2.5.1 要 旨

試料による化カリウム溶液の一定過剰量を加え 4N 以上の塩酸溶液中で反応させる。然るのちよう化カリウムの過剰量をよう素酸カリウム標準液で滴定する。

### 2.5.2 試薬とその調製法

(1) N/10 よう素酸カリウム標準液の調製：よう素酸カリウム ( $\text{KIO}_3$ ) の純品 (99.8% 以上) を 160~180°C でじゆうぶんに乾燥させたものを 5.35g はかりとり水で正確に 1 l に溶解しよくふりまぜる。本溶液は 0.025M-よう素酸カリウム溶液であるが、N/10 としては単につぎの反応だけに成立するものである。 $\text{IO}_3^- + 6\text{H}^+ + 4\text{e} = \text{I}^+ + 3\text{H}_2\text{O}$

(2) N/10 よう化カリウム標準液の調製：よう化カリウム (KI) 8.3g を水に溶解し 1 l とする。ただしよう化カリウム標準液の正確な濃度はよう素酸カリウム標準液で本法操作に準じてあらかじめ標定しておく。

### (3) 塩 酸

(4) 四塩化炭素 ( $\text{CCl}_4$ ) あるいはクロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ )

### 2.5.3 操 作

(1) 試料約 0.2g を正確にはかりとり 250ml 容量の共栓三角フラスコに入れる。要すれば少量の水を用いて試料をことごとく容器の中に洗い流し入れる。

(2) N/10 よう化カリウム標準液の 50ml を加えさらに容器中の溶液の容量とほとんど等容



量の塩酸を加えさらに 5 ml の四塩化炭素またはクロロホルムを添加し栓をしてよくふりまぜて試料をこごとく溶解させる。室温にまで冷却する。

(3) 残存する過剰のよう化カリウムを N/10 よう素酸カリウム標準液で滴定する。滴定の最初は強くよう素で着色するが、滴定が進むと淡かつ色となりついで溶媒相はよう素のために淡紫色を呈するであろう。その後 1 滴おとす毎によくふりまぜ微弱な桃色となりつぎに淡黄色 (ICl のため) に変る。この終点は鋭敏に求めることができる。

もしよう素酸カリウムによつて滴定し過ぎたような場合には、よう化カリウム標準液の一定小容量を加えたのち、さらによくよう素酸カリウム標準液で終点を再決定すべきである。ただしよう化カリウム標準液の正確な濃度はよう素酸カリウム標準液であらかじめ標定しておくべきは勿論であり、かくして二酸化マンガンと反応したよう化カリウムの量は直ちに算出可能であり、従つて二酸化マンガンの量も容易に計算できる。

|   |                            |
|---|----------------------------|
| N/10 $\text{KIO}_3$ 標準液の 1 ml = 6.345mg $\text{I}^-$<br>(0.025M- $\text{KIO}_3$ ) |                            |
| 〃   | 〃 = 8.300mg KI             |
| 〃   | 〃 = 4.347mg $\text{MnO}_2$ |

#### 「付」 過マンガン酸カリウム溶液の標定法について

過マンガン酸カリウム溶液の標定用基準物質は、亜ひ酸あるいはしゅう酸ナトリウムが標準試薬として推奨されているが、一般に使用の簡便さなどからしゅう酸ナトリウムが用いられる場合が多いようである。

しゅう酸ナトリウムによる標定法については、しゅう酸と過マンガン酸間の反応が極めて複雑であることがわかり多くの研究が行なわれた結果、現在では NBS の推せんする Fowler-Bright による指針を採用するのが最良とされ、JIS もこれを採用している。またこの指針による結果は、亜ひ酸法による結果とよく一致するといわれている。つぎにこれら経緯説明のため向山朝之氏の講座<sup>4)</sup>の概略を抜すいする。

しゅう酸ナトリウムを用いる過マンガン酸カリウム標準液の標定法は 1912 年 McBride<sup>5)</sup>が標定操作について詳細に検討し簡易な指針を提出して以来、これが過マンガン酸カリウム標定の常法としてながく利用されて来た。その操作はつぎのようである。

#### McBride 法

130°C で乾燥したしゅう酸ナトリウム 0.25~0.3g を 400ml ビーカーにとり、熱水 (80~90°C) 240ml に溶解し、硫酸 (1+1) 10ml をくわえ、液を絶えずはげしくかきまぜながら、ただちに過マンガン酸カリウム溶液を 1 分間に 10~15ml の速さで注加する。終点前の 0.5~1 ml は、1 滴ずつ前に滴加した過マンガン酸カリウムの色が消えてから、つぎの滴をくわえ、60°C 以上において終点をさだめる。

しかしこの McBride 法の精度については大分以前から疑問をもつ研究者もあつた。また液量、温度、pH、攪拌のしかたなどで滴定値に多少の差異のあることがわかつて来た。たとえば NBS 標準試料 No. 27 b の鉄鉱石中の鉄定量にさいし、McBride 法で標定した過マンガン酸カリウム溶液をもちいて滴定した定量値と、再結晶し乾燥した重クロム酸カリウムの標準液で滴定した定量値とは、前者が後者よりも平均 0.2% 高値をしめすことが判明したという。ここにおいて 1935 年米国 NBS の Fowler と Bright は共同でしゅう酸ナトリウムを用いる標定方法を詳細に追試し、再検討してあたらしい指針を提案した文献<sup>6)</sup>。その概要は過マンガン酸カリウム溶液の規定度が McBride 法によるときは、他種の基準物質によつてえた規定度よりも 0.2~0.45% 高く出ることをたしかめ、この差は実験誤差および原子量の精度以外の方法誤差によるものであつて、高含量物質の定量や基準物質の比較研究においては問題をおこすと論じ、またかれらが提案する新指針をもちいれば 0.06% 以下の差で、他種の基準物質をもちいた結果とよく一致すると発表した。

また 1937 年 Kolthoff ら文献<sup>7)</sup>によつてしゅう酸ナトリウムをもちいる標定方法のなかでは Fowler-Bright 法を最良とみとめる発表がおこなわれた。

また 1945 年から 1948 年にわたり Duggan 文献<sup>8)</sup>も McBride 法を改良した AOAC 規格の旧法と Fowler-Bright 法とを比較して、前者は後者よりも常に 0.2~0.4% の高値をしめすことを確かめ、また後者は亜ひ酸および重クロム酸カリウム（よう素滴定をもちいる間接法）にたいして標定した結果とよく一致することをみとめ、過マンガン酸カリウム溶液の標定にたいする規格法を改正し Fowler-Bright 法を採用すべきことを提案した。その後間もなく AOAC 規格は NBS の推せんする Fowler-Bright 法に改正された文献<sup>9)</sup>。

以上により従来の McBride 法に準じたしゅう酸ナトリウム法標定指針によつて高値を生じた原因をあげると、(1)高い液温において、(2)低酸度で、(3)激しくかきまぜながら、(4)徐徐に滴定した、などである。これによつて低温で迅速に滴定する方法を採用するならば、精度向上が期待される。しかし低温では反応が遅くなり、終点の判定に困難を感じるゆえ、結局 Fowler-Bright は 25~30°C の硫酸 (5+95) 溶液中に最初過マンガン酸カリウム溶液の大部分 (所要量の 90~95%) を迅速に注加し、ついで 55~60°C に加温してから滴定をつづけて終点をもとめる方法を決定した。

### Fowler-Bright 法

105°C で乾燥したしゅう酸ナトリウム 0.3g を 600ml ビーカーにとり、あらかじめ 10~15 分間煮沸し、27±3°C に冷却した硫酸 (5+95) 250ml をくわえ、かきまぜて完全に溶解させる。ゆるやかにかきまぜながら、過マンガン酸カリウム溶液の 39~40ml (滴定所要量の 90~95%) を 1 分間に 25~<sup>35</sup>30ml の速さで注加し、紅色が消えるまで静置する (約 45 秒間)。ついで 55~60°C に加温してから滴定をつづけ、終点前の 0.5~1 ml は、1 滴ずつ、まえに滴加した過マンガン酸カリウムの色が消えてから、つぎの滴をくわえてゆき終点をもと

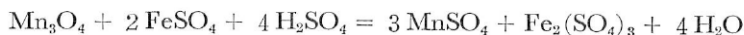
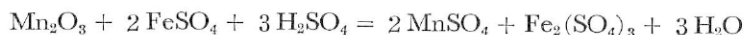
める。0.3gのしゅう酸ナトリウムはN/10過マンガン酸カリウム溶液の44,7761に相当する。終点補正の空実験値は通常0.03~0.05mlである。

ちなみに過マンガン酸カリウム標準液の力価標定は、上記諸学者により亜ひ酸法あるいはFowler-Brightによるしゅう酸法が推奨されている。

なお亜ひ酸を基準物質にもちいる標定操作の研究は、代表的とおもわれる標定指針が1926年 R. Lang 文献<sup>10)</sup> および1933年 Gleu 文献<sup>11)</sup> によつて提案された。亜ひ酸と過マンガン酸との反応促進用触媒として、前者はよう素酸カリウムあるいはよう化カリウムを、後者は四酸化オスミウムを使用した。これら亜ひ酸を用いる標定方法は、従来しゅう酸ナトリウム法ほど一般にはもちいられてなかつたようであるがその精度についてはじゅうぶん信頼しうることが追試されている。

### 註

一般にマンガン鉱石中の二酸化マンガン（有効酸素）とは、二酸化マンガンの形態で含まれるものだけでなく三酸化二マンガン（ $Mn_2O_3$ ）および四酸化三マンガン（ $Mn_3O_4$ ）の形態で含まれるものもあるので、有効酸素の全量を二酸化マンガン（ $MnO_2$ ）と見なすことはできない文献<sup>12)</sup>。すなわちこれらの酸化物は種種の割合で二酸化マンガンと同様に、たとえば硫酸第一鉄アンモニウム溶液とつぎのように反応するからである。



なお二酸化マンガン%については有効酸素%として表示する場合がある。その計算法は係数0.4347の代りに0.08を用いればよい。

#### 参 考 文 献

- 1) JIS M 8233(1958) : マンガン鉱石中の二酸化マンガン分析方法
- 2) JIS K 8006(1961) : 試薬の含量試験中滴定に関する基本事項
- 3) 石橋雅義(1949) : “基礎容量分析法” 中巻 (富山房)
- 4) 向山朝之(1958) : 過マンガン酸カリウム溶液の標定方法, 分化, 7, 402
- 5) R. S. McBride(1912) : J. Am. Chem. Soc., 34, 393
- 6) R. M. Fowler, H. A. Bright(1935) : J. Research Natl. Bur. Standards. 15, 493
- 7) I. M. Kolthoff, H. A. Laitinen, J. J. Lingane(1937) : J. Am. Chem. Soc., 59, 429
- 8) R. E. Duggan(1945) : J. Assoc. Official Agr. Chemists, 28, 596 ; (1947) 30, 499 ; (1948) 31, 568
- 9) “Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemists”(1950) 7th Ed., 762 ; (1955) 8th Ed., 865
- 10) R. Lang(1926) : Z. Anorg. allgem. Chem., 152, 197
- 11) K. Gleu(1933) : Z. Anal. Chem., 95, 305
- 12) D. A. Pantony, A. Siddiqi(1962) : Talanta, 9, 811

地質調査所化学課資料として、分析法の集録を昭和34年から行なっており、発行順に番号を付けると共に、3けたの数字をもつてこれを分類し、その最初の1けたは次の項目を示すことにする。地質調査所化学分析法もこれに従う。

最初の一けた

- 0 通則、分光分析、地化学探鉱など一般的な項目
  - 1 金属元素
  - 2 非金属元素
  - 3 けい酸塩、よう業原料
  - 4 鉱物
  - 5 水（工業用水、温泉、ガス水など）
  - 6 石炭、ガス
- 

地質調査所化学分析法

Methods of Chemical Analysis in Geological Survey of Japan.

No. 36 (001(3)), 1967: 通則

General Rules.

No. 37 (108), 1967: 鉱石中のビスマス分析法, 一加藤甲壬

Chemical Analysis of Bismuth in Ores.

昭和42年3月20日 印刷

昭和42年3月25日 発行

## 工業技術院地質調査所

印刷者 小 林 銀 二

印刷所 泰成印刷株式会社  
東京都墨田区東両国 3-40

METHODS OF  
CHEMICAL ANALYSIS IN  
GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Konosuke SATO, Director

CHEMICAL ANALYSIS OF  
MANGANESE DIOXIDE  
IN ORES

By

Kiyoshi ISONO

GEOLOGICAL SURVEY OF JAPAN

Hisamoto-cho, Kawasaki-shi, Japan

1967

地質調化学分析  
Chem. Anal. Geol.  
Surv. J., No. 38, 1967