還元マンガン鉱石中のフェロマンガと 酸化第一マンガンの分別定量法*

渡 辺 四 郎**

Shirô Watanabe: Fractional Determination of Ferro-Manganese and Manganese Monoxide in Reduced Manganese Ores. Although a methyl alcoholic solution of mercuric chloride little dissolves the manganese monoxide fraction, as was seen in the previous paper, this solution is still found to have some defect, because the ferro-manganese fraction, produced in the process of reducing of some kind of manganese ores, is not efficiently brought into solution together with metallic manganese. After further trials, a 50 mL methyl alcohol solution containing 5 g of cupric chloride and 0.4 g of sodium carbonate, kept at 40°C for an hour, was found the best for the purpose. The resultant solution containing the digested specimen is, after being filtered and washed, treated with sulfuric acid, to which metallic aluminium is added to remove copper ion present by heating the solution till it becomes colorless and filtering off; the manganese present in the solution treated thus determined titrimetrically by means of ferrous-permanganate method represents the metallic manganese including that in the ferro-manganese fraction with minimized manganese monoxide dissolution.

(Received September 30, 1959)

I. 緒 言

第1報として金属 Mn と共存する MnO の分別定量法について研究し、HgCl₂ のメタノール溶液による方法を報告

** 富士製鉄株式会社釜石製鉄所

した。Mn 鉱石中には Fe の酸化物を 10~20% 程度含む試料があるので、このような試料を還元した場合 Fe-Mn が出来ることを考えなければならない。Fe-Mn と MnO の分

* マンガン鉱石および還元マンガン鉱石中の各種元素の形態別分別定量法の研究 (第2報)

別定量法に第1報に報告した HgCl_2 メタノール溶液が適用されるかどうか検討した結果、Fe-Mnが完全に溶解しないことを知った。 HgCl_2 の溶解を増大するため HgCl_2 のメタノール溶液に NaCl 、 NH_4Cl 、 FeCl_3 および CuCl_2 を添加した溶液による分離を試みた。 CuCl_2 を加えた場合が他の試薬に比し溶解量が多かったので CuCl_2 のメタノール溶液による分離法を実験した結果、Fe-Mnが完全に溶解するがMnOも少量溶解することを知った。このことは CuCl_2 に附着している結晶水($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)および遊離の酸のためと考え $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を脱水、中和したメタノール溶液で実験した結果、MnOの溶解を最少限におさえてFe-Mnを溶解する新しい分別定量法を見出した。本法でFe-Mnおよび還元Mn鉱石を分析し満足すべき結果を得たので報告する。

II. 実験および結果

1. 試薬および装置

HgCl_2 : 一級品

メタノール: 試薬一級品を金属Naで脱水後、蒸留して用いた。

MnO: 第1報で用いたMnOと同様のものを用いた(98.50%)

CuCl_2 : 特級品を用いた。 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の組成で結晶水を含むので 120° で2hr間以上乾燥脱水(青緑色から褐色)する。

無水 Na_2CO_3 : 特級品を用い、 120° で2hr間以上乾燥して用いた。

金属Al: 純度99.95%のものを用いた。

Table 1 Ferro manganese sample.

Sample No.	Total Mn (%)	Total Fe (%)
1	13.11	78.18
2	24.14	67.57
3	33.81	56.96
4	44.46	46.63
5	54.74	35.18
6	71.15	16.70
7	97.18	Trace

(200 mesh)

Fe-Mn試料: Table 1に示すような各種のFe-Mnを酸に溶解したのち過硫酸アンモニウム酸化・第一鉄・過マンガン酸カリウム法⁽¹⁾で全Mn量を求め、これを金属Mnと見なして実験に供した。

装置: 装置は第1報と同様、100 mLの三角フラスコに全長約20cmの冷却器をコルク栓で保ち湯煎中に浸して加熱出来るようにした。

2. HgCl_2 メタノール溶液による分離法

(1) 実験方法

細粉したFe-Mn 0.10 gを100 mLの三角フラスコに秤取し、これにメタノール50mLおよび HgCl_2 を加え、冷却

器をつけて湯煎中に浸し時々攪拌しながら溶解する。溶解後、硝子濾過器を用いて濾過し、濾液より過硫酸アンモニ

Table 2 Amount of mercuric chloride.

Sample	Added HgCl_2 (g)	Found Mn(%)	Error (%)
Fe-Mn (0.10(g)) Mn: 71.15(%)	1	23.04	-48.11
	2	29.79	-41.36
	4	33.72	-36.63
	6	40.86	-30.29
	8	39.25	-31.90
	10	39.34	-31.81
	12	38.26	-32.89
	14	38.26	-32.89

(Heating time 3(hr), Heating temperature 70°)

Table 3 Heating times.

Sample	Heating time (hr)	Found Mn (%)	Error (%)
Fe-Mn (0.10(g)) Mn: 71.15(%)	1	30.35	-40.80
	2	35.97	-35.17
	3	41.08	-30.07
	4	44.39	-26.76
	5	47.37	-23.81
	6	50.79	-20.36

(HgCl_2 6(g), Heating temperature 70°)

ウム酸化・第一鉄・過マンガン酸カリウム法⁽¹⁾でMnを定量する。

(2) HgCl_2 の添加量および加熱時間

以上のような実験方法によりFe-Mn(Mn 71.15%)試料を用いて HgCl_2 の量および加熱時間による影響について実験した。結果をTable 2, 3に示す。これより HgCl_2 を

Table 4 Determination of ferro manganese samples.

Sample	Found Mn(%)	Error (%)	
No 1 Mn: 13.11(%)	12.98 12.76	12.87	- 0.24
No 2 Mn: 24.14(%)	16.96 16.28	16.67	- 7.45
No 3 Mn: 33.81(%)	27.08 28.94	27.96	- 5.89
No 4 Mn: 44.46(%)	22.62 24.00	23.31	-21.31
No 6 Mn: 71.15(%)	40.82 41.16	40.99	-30.16

Sample 0.10(g), HgCl_2 6(g)

Heating temperature 70°

Heating time 3(hr)

約6g加えた場合が溶解量が多く、これ以下では溶解量が少ない。また8g以上の場合にはかえって溶解量が6gに比し少ない。加熱時間は長くするに従って溶解量が多くなるが完全には溶解してないことを知った。

(3) Fe-Mn試料の定量結果

以上の実験結果より HgCl_2 の添加量を6g、溶解温度を 70° 、溶解時間を3hr間として種々のMn含有量を異にするFe-Mn試料を一応実験した。結果をTable 4に示す。これより知られるように一般的にMn量の低いFe-Mnは

(1) 後藤, 渡辺: 本誌 17(1953), 194.

と HgCl_2 メタノール溶液に多く溶解することを知った。これらの実験結果より HgCl_2 メタノール溶液による分離法は不適当である。また HgCl_2 による溶解量を増すため NaCl , NH_4Cl , FeCl_3 , $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 等を HgCl_2 メタノール溶液に加えて実験した結果, $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 以外の塩類では試料が完全に溶解せず, ただ HgCl_2 量を減じて $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 量を増した場合が完全に溶解した。結果は省略する。

3. CuCl_2 メタノール溶液による分離法

Cu の塩類の水溶液による還元鉄鉱石中の金属 Fe と FeO の分離定量法⁽²⁾⁽³⁾の報告があり, また前の実験で Fe-Mn 試料が完全に溶解することを知ったので CuCl_2 のメタノール溶液による分離法を種々検討した。

(1) 実験方法

試料を 100 mL の三角フラスコに秤取し, これに CuCl_2 のメタノール溶液を加え湯煎中に浸し加温する。時々振盪しつつ溶解する。溶解後, 精製したアスベストをつめた磁製坩堝で吸引濾過し, フラスコおよび残渣は少量のメタノールで洗滌する。濾液および洗液に $\text{H}_2\text{SO}_4(1+1)$ 10 mL を加え 500 mL のメスフラスコに移し, Mn 量に応じて適当に分取し加熱してメタノールを蒸発した後, H_2SO_4 濃度を 0.5 N とし金属 Al 約 0.3 g を加え溶液が無色となるまで加熱して溶液中の Cu を金属として分離した後, 過硫酸アンモニウム酸化・第一鉄・過マンガ酸カリウム法により Mn を定量する。

(2) CuCl_2 の添加量

試料を溶解するに必要な $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ の量を決定するために実験を行った。 Fe-Mn 試料中の Mn と Fe の比がや

ことから CuCl_2 の無水物について同様実験した結果を Table 5 に合せて示す。これより知られるように CuCl_2 約 4 g で Fe-Mn は完全に溶解するが, MnO のみの場合も Mn として約 1.7% 溶解した。このことは $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を約 120° で乾燥脱水する方法では遊離酸が残り, CuCl_2 に附着しているためと考えられる。

(3) Na_2CO_3 の添加量

前記の実験結果より無水 CuCl_2 メタノール溶液による分離法では MnO が Mn として約 2~3% 溶解するので, これを抑制するには Na_2CO_3 で遊離酸を中和して用いるのが適当と考えられるので, 添加量を定めるため CuCl_2 5 g に種々量の Na_2CO_3 を添加した後, これにメタノール 50 mL を加えて攪拌溶解し試料に加える。以下実験方法に従って実

Table 6 Amount of sodium carbonate.

Sample	Added Na_2CO_3 (g)				
	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
Found Mn (%)					
Fe-Mn (0.20(g))	44.48	44.21	43.47	43.72	42.86
$\text{Mn}: 44.46(\%)$	44.25	44.10	43.96	43.86	42.73
MnO (0.20(g))	3.16	1.75	0.41	0.26	0.10
98.52(%)	3.20	1.58	0.28	0.30	0.15

CuCl_2 5(g), Heating temperature 40°

Heating time 1 (hr)

験した。結果を Table 6 に示す。これより知られるように Na_2CO_3 添加量が 0.3~0.4 g では Fe-Mn の Mn 溶解量が少しく低値を示すが, MnO の溶解量などを考慮すれば適当量と考えられる。

Table 5 Amount of cupric chloride.

Sample	$\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (g)					CuCl_2 (Anhydride) (g)				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
Found Mn (%)										
Fe-Mn (0.20(g))	35.49	43.29	43.86	44.44	44.48	36.21	43.38	43.98	44.42	44.40
$\text{Mn}: 44.46(\%)$	35.58	43.33	43.22	44.36	44.44	36.12	43.46	44.12	44.52	44.45
MnO (0.20(g))	—	—	—	2.14	4.28	—	—	—	1.76	2.83
98.52%	—	—	—	2.18	4.13	—	—	—	1.62	2.91

Methyl alcohol 50(mL), Heating temperature 30°, Heating time 1(hr)

や等しい試料(Mn 44.46% : Fe 46.63%)が他の試料に比し溶解が困難と考えられたのでこの試料 0.20 g にメタノール 50 mL を加え, これに種々量の $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を加え実験方法に従って Mn を定量した。結果を Table 5 に示す。これより知られるように $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3 g では試料の溶解が完全でなく 4 g 以上で完全に溶解した。しかし MnO に対しては 3 g 以下は実験しなかつたが(試料が完全に溶解しない量である), 4 g では Mn として約 2% 程度の MnO が溶解した。このようなことは $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ が結晶水を有するだけでなく, 遊離酸を含んでいるためと考えられる。以上の

(4) 加熱温度および加熱時間

溶解温度と溶解時間および Na_2CO_3 の添加量を種々変化して実験した。結果を Table 7 に示す。これより Na_2CO_3 の添加量は処理温度によって差異があるが, 温度 40°においては 0.3~0.4 g の場合が MnO の溶解を最少限に抑制して Fe-Mn を最もよく溶解することが出来た。この程度の Na_2CO_3 の添加量は CuCl_2 5 g を 50 mL のメタノールに溶解したものを中和した場合, 未反応の Na_2CO_3 を僅かに残存する程度である。しかし残存する Na_2CO_3 も加温処理中にはほとんど溶解する。溶解時間を長くした場合は Fe-Mn の溶解にはあまり影響なく, かつて MnO を多く溶解する傾向があるため 1 hr 程度で充分と考えられる。

(2) 鶴野, 神原, 渡辺: 北工学部集報, 7(1952), 133.

(3) N.I. Stognii, A.G. Kirilenko: Anal. ab., 2(1955), 3360.

(5) Fe-Mn と MnO の共存試料について

これまでの実験においては Fe-Mn および MnO の各単

III. フェロマンガンを酸化第一マンガンの分別定量法

Table 7 Heating temperatures and times.

Sample	Heating time (hr)	Heating temp. (°C)	Added Na ₂ CO ₃ (g)				
			0.3	0.4	0.5	0.6	0.7
			Found Mn (%)				
Fe-Mn (0.20(g)) Mn: 44.46(%)	1	40	44.02 43.96	43.72 43.86	42.86 42.73	—	—
	2	40	44.10 44.26	44.02 43.98	42.92 42.96	—	—
MnO (0.20(g)) 98.52(%)	1	40	0.41 0.28	0.30 0.26	0.19 0.15	—	—
	2	40	0.51 0.48	0.58 0.61	0.35 0.30	—	—
Fe-Mn (0.20(g)) Mn: 44.46(%)	1	50	43.91 43.95	43.56 43.66	42.80 42.76	42.80 42.76	—
	2	50	44.08 44.16	43.52 43.68	42.95 43.13	—	—
MnO (0.20(g)) 98.52(%)	1	50	0.72 0.79	0.62 0.60	0.40 0.37	0.31 0.26	0.16 0.11
	2	50	1.06 1.11	0.98 0.92	0.51 0.46	—	—
Fe-Mn (0.20(g)) Mn: 44.46(%)	1	60	—	—	43.46 43.52	43.16 43.08	42.54 42.31
	1	60	—	—	0.62 0.58	0.31 0.30	0.16 0.18
Fe-Mn (0.20(g)) Mn: 44.46(%)	1	70	—	—	43.78 43.80	43.35 43.29	42.54 42.31
	1	70	—	—	1.12 1.10	0.50 0.46	0.37 0.39

(CuCl₂ 5(g))

独の場合について実験したので、これが共存する場合について実験した。メタノール 50 mL に CuCl₂ 5g および Na₂CO₃ 0.3g または 0.4g を添加した溶液で Fe-Mn 0.10g と MnO 0.10g 共存の試料について実験した。結果を **Table 8** に示す。これより知られるように Na₂CO₃ 0.3g の場

Table 8 Mixed sample of ferro manganese and manganese monoxide.

Sample	Added Na ₂ CO ₃ (g)	Found Mn(%)	Error (%)
Fe-Mn (0.10(g)) Mn: 44.46(%)	0.3	23.90 23.81	+1.62
	0.4	22.42 22.26	+0.11

CuCl₂ 5(g), Heating temperature 40°
Heating time 1(hr)

合、Mn として 1.6% 程度高値を示し、0.4g の場合は大略一致した結果を示している。これを Table 6 の結果と合せ考えると Na₂CO₃ 0.3g の場合は Fe-Mn の試料量が少なくなつたため、かえって MnO が溶解したものと考えられる。また Na₂CO₃ 0.4g の場合は Fe-Mn 試料が完全に溶解し MnO が殆んど溶解しないものと考えられる。このことは残渣を乾燥して X 線分析法により金属 Mn の有無を検討した結果、殆んど含まれていないことを知った。

以上の基礎的実験を基として次のような分別操作を創案した。

1. 分別定量操作

試料 0.20g を 100 mL の三角フラスコに秤取し、これにあらかじめ無水 CuCl₂ 5g にメタノール 50 mL および無水 Na₂CO₃ 0.4g を加え充分攪拌中和したものを加え、コルク栓で軽く栓をし試料の凝結を防止するため 2~3 min 攪拌し、40° に保つた湯煎中に浸し時間攪拌して約 1hr 間加温溶解する。湯煎中から取出し室温まで冷却し、精製したアスベストをつめた磁製坩堝で吸引濾過しフラスコおよび残渣をメタノールで 2~3 回洗滌する。その後、水で充分洗滌する。濾液および洗液を合せ H₂SO₄ (1+1) 10 mL を加え、500 mL のメスフラスコに移し水で標線まで稀釈し充分振盪する。これより Mn 量に応じてピペットで分取ビーカーに移す。少し加熱してメタノールを蒸発した後 H₂SO₄ (1+1) を加えて

H₂SO₄ の濃度を 0.5N とし、金属 Al 約 0.3g を加え溶液が無色となるまで加熱して Cu を金属とし*、濾紙で濾過し温水で洗滌する。濾液および洗液を約 50 mL に濃縮した後 H₂SO₄ (1+1) 25 mL を加え H₂SO₄ 白煙とする。冷却後、水を加えて全容を約 400 mL とし、これに 0.2% AgNO₃ 溶液 5 mL、H₃PO₄ 10 mL (NH₄)₂S₂O₈ 約 5g を加え煮沸し過剰の (NH₄)₂S₂O₈ を分解した後、直ちに冷水で冷却し、N/10 FeSO₄ (NH₄)₂SO₄ 溶液を約 5 mL 過剰に加え、過剰を N/10 KMnO₄ 溶液で滴定し微紅色の点を終点とし、次式によつて Mn 量を算出する。

$$\text{金属 Mn}(\%) = \frac{\{(N/10 \text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \text{ 溶液使用量}(\text{mL}) \times \text{力価}\} - N/10 \text{KMnO}_4 \text{ 溶液使用量}(\text{mL}) \times \text{力価}\} \times 0.1099}{\text{試料}(\text{g})}$$

2. 分別定量結果

上記の分別定量操作により数種の合成試料および実際試料について分析した結果を **Table 9** に示す。これより知られるように Fe-Mn 単独試料については一般的に金属 Mn の定量値は全 Mn 定量値に比して少し低値を示している。このことは Fe-Mn 中の Mn が全部金属でなく、一部酸化されたものが入っているのか本法が Fe-Mn 試料に対して完全に溶解せずに極少量残るのか明らかでない。Fe-Mn と MnO の合成試料の場合誤差の少くなるのは共存する MnO が少し溶解したためと考えられる。実際の還元 Mn 鉱石の場合、還元時間および還元温度と金属 Mn 量が比例

* Cu の分離については第 3 報に報告する。

していることから本法は良好な分別定量法と考えられる。

(1) Fe-Mn と MnO の分別定量法に HgCl₂ メタノール

IV. 総 括

溶液を用い種々検討した結果、試料が完全に溶解しないの

Table 9 Determination of synthetic and practice samples.

Sample				Sample						
		Found M.Mn(%)	Error (%)			Found M.Mn(%)	Error (%)			
No. 1	Fe-Mn Mn: 13.11(%)	12.92 12.74	12.83	-0.28	No. 3	Fe - Mn + MnO (0.10(g)) (0.10(g))	16.73 16.29	16.51	-0.39	
No. 2	Fe-Mn Mn: 24.14(%)	23.60 23.86	23.73	-0.41	No. 4	Fe - Mn + MnO (0.10(g)) (0.10(g))	22.11 22.57	22.34	+0.11	
No. 3	Fe-Mn Mn: 38.81(%)	32.92 32.80	32.86	-0.96	No. 5	Fe - Mn + MnO (0.10(g)) (0.10(g))	27.03 27.59	27.21	-0.16	
No. 4	Fe-Mn Mn: 44.46(%)	44.06 43.84	43.95	-0.51	No. 6	Fe - Mn + MnO (0.10(g)) (0.10(g))	35.13 35.85	35.49	-0.08	
No. 5	Fe-Mn Mn: 54.72(%)	54.40 54.02	54.21	-0.53	No. 7	Fe - Mn + MnO (0.10(g)) (0.10(g))	48.98 48.12	48.55	-0.04	
No. 6	Fe-Mn Mn: 71.15(%)	71.11 71.31	71.21	+0.06	Reduced Mn ore(A) (T.Mn 28.57(%), T.Fe 3.96 (%), SiO ₂ 29.07 (%), Al ₂ O ₃ 6.07 (%))		2.03 2.46	*	2.24	—
No. 7	Fe-Mn Mn: 97.15(%)	97.16 96.54	96.85	-0.33			2.93 2.77	**	2.85	—
No. 1	Fe - Mn + MnO (0.10(g)) (0.10(g))	6.52 6.10	6.31	-0.24	Reduced Mn ore(B) (T.Mn 47.04(%), T.Fe 8.16(%), SiO ₂ 4.61(%), Al ₂ O ₃ 2.06(%))		4.38 4.04	***	4.21	—
No. 2	Fe - Mn + MnO (0.10(g)) (0.10(g))	12.13 12.27	12.20	+0.13			12.04 12.64	****	12.34	—

* Reduced temperature 1200°, Reduced time 40(min)

** // // 1400°, // 40 //

*** // // 1200°, // 40 //

**** // // 1400°, // 40 //

で不適当であつた。

(2) Fe-Mn と MnO の分別定量法に CuCl₂ の中性メタノール溶液を用いて種々検討した結果、CuCl₂ 5g, Na₂CO₃ 0.4 g およびメタノール 50 mL を含む溶液で温度を 40° と

し 1hr 加温溶解する方法が最も良い定量結果を得た。

(3) 以上の実験結果より Fe-Mn と MnO の分別定量法を創案し、数種の合成試料および実際試料を定量した結果満足な結果を得た。