

DAECHAN HWAHAK HWOEJEE
(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(第一報).
 α, β, γ 및 $\delta\text{-MnO}_2$ 的 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 $\delta\text{-MnO}_2$ 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 分析化學的面에서 檢討하였다.

各變態의 轉移溫度는 $\alpha, \beta\text{-MnO}_2$ 的 경우 $580^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 였고, $\gamma\text{-MnO}_2$ 的 경우 $405^{\circ}\text{C} \sim 605^{\circ}\text{C}$, $\delta\text{-MnO}_2$ 的 경우 $860^{\circ}\text{C} \sim 875^{\circ}\text{C}$ 였으며 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 的 모양은 $\alpha, \beta\text{-MnO}_2$ 및 $\delta\text{-MnO}_2$ 는 작고 완만하였으며 $\gamma\text{-MnO}_2$ 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 $\beta\text{-MnO}_2$ are both $580 \sim 650^{\circ}\text{C}$, $\gamma\text{-MnO}_2$ is $405^{\circ}\text{C} \sim 605^{\circ}\text{C}$ and $\delta\text{-MnO}_2$ is $860 \sim 875^{\circ}\text{C}$, 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 -, $\beta\text{-MnO}_2$ and $\delta\text{-MnO}_2$ show small peaks while that of $\gamma\text{-MnO}_2$ shows a sharp and broad peak.

序 論

二酸化망간의 變態와 構造 및 性質에 對해서는 中島一郎氏¹가 解說한 것이 있고 變態別 示差熱曲線을 그려보거나² X線迴折線圖³에 對해서 앞서 研究한 學者가 많다. 그러나 궁극的으로는 構造 및 性質의 把握에 그 目的이 있었고 分析化學的立場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 $\alpha, \beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \rho$ 및 Ramstelite 等 7種에 이르고 있다.

그러나 一般的으로 알려진 것은 $\alpha, \beta, \gamma, \delta$ 및 Ramstelite 等 5種이고 이中에서 Ramstelite는 $\beta\text{-MnO}_2$ 의 僞安定相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의 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 研究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 热處理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 热變化量으로서 一定時間 同一溫度에서 热處理한 것과 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할 것으로 생각된다.

實 驗

試 料 α -MnO₂; MnSO₄ 溶液을 試이면서 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 修酸分解法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 热分解시켜 調製하고⁴ X線廻折法으로 β -type (A. S. T. M. Index card 12~716)⁵임을 확인하였고 修酸分解法⁶으로 MnO₂의 純度가 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. II Index card 14-644)⁵임을 確認하고 修酸分解法⁶으로 MnO₂의 純度가 91.47%임을 定量하여서 試料로 하였다.

δ -MnO₂; 磷인 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 修酸分解法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 热傳導率, 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의 크기; Norton⁹과 Grimshaw⁸에 의해서 각각 44micron 以下를 粒徑과 T_{max} 의 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한 것을 試料로 하였다.

3. Cell; 材質 白金, Cylindrical type, 直徑 6mm, 높이 18mm, 热電對插入高 9mm, 热電對插入孔의 直徑 1mm

4. 热電對; 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와 T_{max} 에 미치는 영향에 對해서 Katsuya Sato, Susumu Yamazaki, Kozo Senju에 의해서 研究¹⁰한 바 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 热傳導率, 热容量, 張弛, 수축等은 거의 類似할 것으로 假定하여서 條件檢討를 省略하였다. 其他 장치 및 試料에 따르는 여러 가지 영향因子가 있으나 本實驗自體가 定性的 傾向을 把握함에 있기 때문에 省略하였다.

操作 및 实驗 試料一定量을 cell에 自然스럽게(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 热電對와의 完全 접촉을 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 热處理한 뒤 X線廻折로서 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

한 結果 584°C , 615°C , 635°C , 642°C , 652°C 의 2단계 peak가 나타났다. 그리하여 別途의 試料를 각別히 위의 5個點에 가까운 溫度인 580°C , 620°C , 635°C , 645°C , 660°C , 700°C 에서 각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 為해서 X線廻折線圖를 그렸다.

相對積分強度가 가장 強한 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不過하였고 Fig. 1-(2)의 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 의 生成傾向(slope)은 현저한데 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 완만하였으며 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 위와 같은 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 완만하게 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 각別히 1시간씩 定溫熱處理한 뒤 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 輸出 복雜할 것으로豫想되었다.

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

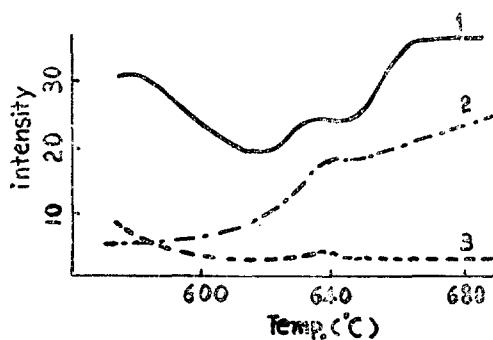


Fig. 1. The curves of D.T.A. and the intensity of X-Ray diffraction vs Temp. from $\alpha\text{-MnO}_2$ to $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$.

- (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)]

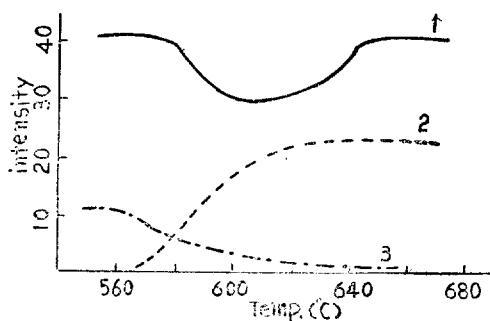


Fig. 2. The curves of D.T.A. and the intensity of x-ray diffraction vs Temp. from β -MnO₂ to α -Mn₂O₃.

- (1) D.T.A. curve of β -MnO₂ Sample weight; 200mg Temp. rate; 10°C/min.
- (2) The intensity(wave height) of α -Mn₂O₃
- (3) The intensity(wave height) of β -MnO₂ [miller index (110)]

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

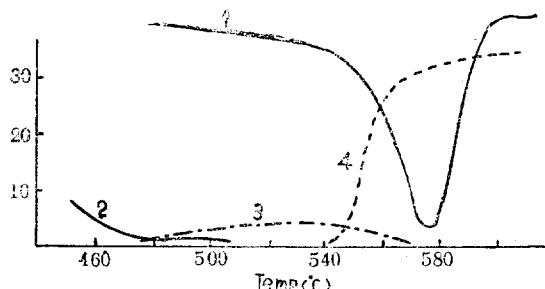


Fig. 3. The curves of D.T.A. and the intensity of x-ray diffraction vs temp. from γ -MnO₂ to α -Mn₂O₃.

- (1) D.T.A. curve of γ -MnO₂ sample weight; 100mg temp. rate; 10°C/min
- (2) The intensity(wave height) of γ -MnO₂ (X-ray diff. A.S.T.M. index 2.42)
- (3) The intensity(wave height) of α -Mn₂O₃ and β -MnO₂ [miller index (003) and (110)]
- (4) The intensity (wave height) of α -Mn₂O₃ [miller index (222)]

結果 465°C에서 γ -MnO₂轉移가 始作해서 完全한 曲線을 維持하드니 550°C에서 peak는 急降下하기 始作하였다.

γ -MnO₂는 結晶이 끓시 不定하나 A.S.T.M.

Card Index에 나타나 있는 바와 같이 2.42Å에서 鏈折強度를 測定하였다.

그리하여 γ -MnO₂의 2.42Å과 α -MnO₂ 및 β -MnO₂의 (003), (101) 그리고 α -Mn₂O₃의 (222)의 強度를 對比하여 보았다. γ -MnO₂는 465°C에서 轉移를 일으켜 peak의 急降下點인 550°C附近에서 거이가 α -MnO₂+ β -MnO₂로 轉化되며 同時に α -Mn₂O₃가 그 點에서 生成되며 始作하였고 α -MnO₂+ β -MnO₂는 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 거이 全量이 α -Mn₂O₃로 轉移한 結果로 나타났다. α -Mn₂O₃로 轉化하는 點이 다른 어느것보다도 T_{max} 點이 確實하고 轉移溫度도 相異하여서 쉽게 定性的な 確認이 可能하였다. δ -MnO₂는 860°C, 875°C에서 轉移가 始作하여 T_{max} 點이 나타났으며 X線迴折에서 3.10Å의 peak를 取하여 α -Mn₂O₃의 (222)面과 對比해서 圖示하였다. (Fig. 4)

δ -MnO₂→ α -Mn₂O₃의 轉移點은 前記 3種보다도 훨씬 高溫이었음을 알수 있었다.

以上 4個試料의 α -Mn₂O₃에의 轉移點은 Table 1과 같았으며 α , β -MnO₂는 580°C~650°C인데 比하여 γ -MnO₂는 405°C~605°C였고 δ -MnO₂는 860°C~875°C에서 α -Mn₂O₃로 轉移가 完結되었다. γ -MnO₂는 α , β -MnO₂에 比하여 低溫에서 完結되었고 δ -MnO₂는 훨씬 高溫에서 끝났다.

Fig. 5는 實驗操作條件에 따라서 溫度간격이 생기는 것인가 아닌가를 確認하기 為하여 γ -MnO₂와 β -MnO₂를 混合하여 示差熱曲線을 그린 것이다. 萬若에 γ -MnO₂→ α -MnO₂→ β -MnO₂過程에서 생기는 β -MnO₂가 混合試料中의 β -MnO₂와 함께 β -MnO₂→ α -Mn₂O₃ 轉移된다면 peak는 2個가 아니고 한개로 나타나야 할것임에도 不拘하고 두개의 peak가 따로 따로 나타났다.

이는 α -Mn₂O₃에의 轉移가 初期試料條件에 따라서 달라진다는것을 알수 있었다. 그리고 β -MnO₂의 天然產인 pyrolusite의 α -Mn₂O₃에의 轉移點이 720~760°C⁴임에 比하여 本實驗에서는 580°C~650°C로서 140°C~110°C 程度의 差異가

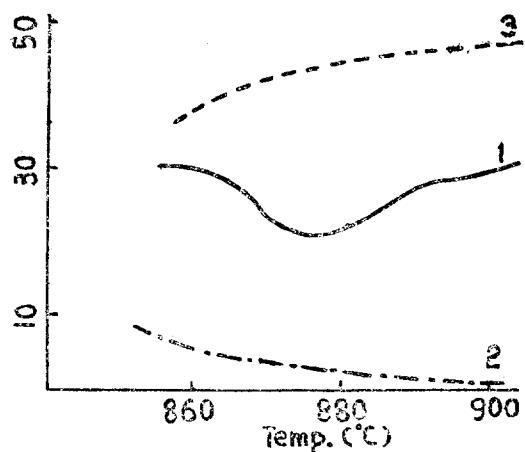


Fig. 4. The curves of D.T.A. and the intensity of x-ray diffraction from $\delta\text{-MnO}_2$ to $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
 (1) D.T.A. curve of $\delta\text{-MnO}_2$ sample weight;
 200mg heating rate; $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$
 (2) The intensity (wave height) of $\delta\text{-MnO}_2$
 (A.S.T.M. index 3.10)
 (3) The intensity(wave height) of $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
 [miller index (222)]

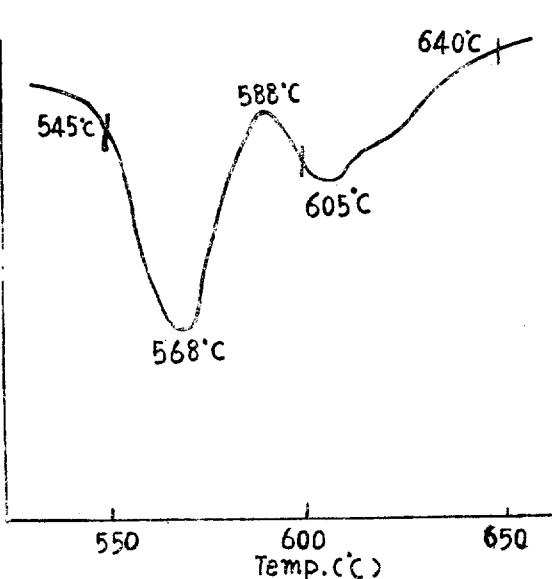


Fig. 5. D.T.A. curve of mixed samples.
 $\gamma\text{-MnO}_2$; 100mg $\beta\text{-MnO}_2$; 100mg
 heating rate; $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
 chart speed; 5mm/min.

Table 1. Transformation temp. of manganese dioxide

Samples	Trans. temp. ($^{\circ}\text{C}$)	Phase
$\alpha\text{-MnO}_2$	580—650	$\alpha\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
$\beta\text{-MnO}_2$	580—645	$\beta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
$\gamma\text{-MnO}_2$	465—605	$\gamma\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$
$\delta\text{-MnO}_2$	860—875	$\delta\text{-MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$

있었다. 이러한 점으로 보면 α , β , γ 및 $\delta\text{-MnO}_2$ 의 $\alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 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 회복점(restoration point)의 温度를 調査한 結果($\gamma\text{-MnO}_2$ 의 경우) $573^{\circ}\text{C} \sim 608^{\circ}\text{C}$ 로서 約 35°C 의 差가 생겼다. 即反應試料의 量에 따라서 轉移가 完結되는 회복點의 温度도 移動하였다.

그리고 $\text{MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3$ 에의 전이 간격이 $15^{\circ}\text{C} \sim 70^{\circ}\text{C}$ 로서 大體로 1.5~7分이 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

起因된 것으로 推定이 된다.

結論

本實驗에서 $2\text{MnO}_2 \rightarrow \alpha\text{-Mn}_2\text{O}_3 + \text{O}$ 의 脱酸素의 吸熱反應의 温度는 α , $\beta\text{-MnO}_2$ 가 $580^{\circ}\text{C} \sim 650^{\circ}\text{C}$ 였고, $\gamma\text{-MnO}_2$ 는 $405^{\circ}\text{C} \sim 605^{\circ}\text{C}$ 였으며, $\delta\text{-MnO}_2$ 는 $860^{\circ}\text{C} \sim 875^{\circ}\text{C}$ 였다.

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 温度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.

감사

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

Reference

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

- Bur. Stand.*, 41 589—600 (1948).
4. 吉木文平, 鑽物工學, 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).

DAECHAN HWAHAK HWOOJEE
(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 $\gamma\text{-MnO}_2$ 的 定量法

金 燦 浩

釜山稅關 分析室

(1970. 4. 7 接手)

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 Laboratoy

(Received April 7, 1970)

要 約 $\gamma\text{-MnO}_2$ 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 $\gamma\text{-MnO}_2$ 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 , $\beta\text{-MnO}_2$ (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 影響이 없었다.

Abstract Endothermic peak of transformation of $\gamma\text{-MnO}_2$ was obviously shown by differential heating curve in the present study, and the transformation temperature was different from other modification.

$\gamma\text{-MnO}_2$ carried out to analyze exclusively, by means of the half area method in corresponding endothermic peak of differential heating curve.

α - and $\beta\text{-MnO}_2$ (Pyrolusite) containing in sample about 75% is interfered about $\pm 10\%$ of the relative error, and while those of below 50% is interfered about $\pm 5\%$.