

## 요오드화칼륨 수용액의 양극산화(제 2 보)

南宗祐·金學俊

인하대학교 공과대학 화학공학과

(1974, 5. 12 접수)

### Anodic Oxidation of Potassium Iodide Solution (II)

Chong Woo Nam and Hark Joon Kim

Department of Chemical Engineering, Inha University, Incheon, Korea

(Received May 12, 1974)

**요약.** 저자들에 의해서 이미 보고되어 있는 요오드화염으로 부터 요오드산염( $I^- \rightarrow IO_3^-$ ) 및 요오드산염으로 부터 과요오드산염( $IO_3^- \rightarrow IO_4^-$ )까지의 전해결과를 참작하여 무격막 전해조와 이산화납 양극을 사용하여 요오드화염으로 부터 과요오드산염( $I^- \rightarrow IO_4^-$ )을 직접 전해제조하기 위한 최적 전해 조건에 관하여 검토하였다.

0.5 g/l의 환원방지제인 증크롬산칼륨을 함유한 1 몰의 요오드화칼륨 수용액을 15 A/dm<sup>2</sup>의 양극전류밀도와 60°C의 전해온도에서 전해한 결과, 요오드화칼륨으로 부터 과요오드산칼륨까지의 변화율 98%에서 전류효율이 84%이었다.

또한 각종 전해액중에서 이산화납 양극에 의한 분극곡선으로 부터 전극반응의 내용도 설명하였다.

**Abstract.** Direct electrochemical preparation of periodate from iodide ( $I^- \rightarrow IO_4^-$ ) was investigated using a none-diaphragm cell and lead dioxide anode. The direct electrolytic conditions were combinations of the respectively results on the processes of iodate from iodide( $I^- \rightarrow IO_3^-$ ) and periodate from iodate( $IO_3^- \rightarrow IO_4^-$ ) which were reported by the author, previously.

The optimum condition was achieved when 1.0 M potassium iodide solution containing 0.5 g/l potassium dichromate as an anti-reducing agent was electrolyzed at anodic current density of 15 A/dm<sup>2</sup> and electrolytic temperature of 60°C. Under such a condition, the current efficiency was found to be 84% at 98% conversion of iodide to periodate.

The explanation of electrode reaction was also given a consideration based on the polarization curves at lead dioxide anode in various electrolyte solutions.

#### 1. 서 론

과요오드산과 그의 염은 최근 유기물의 선택

적 산화 및 합성 또는 유기물 구조에 관한 연구<sup>1,2</sup>에서 많이 사용되고 또한 생화학, 발효 및 섬유공업<sup>3-6</sup>등에서의 이용도가 증가되고 있다.

따라서 이들 과요오드산염은 아직까지는 격막 전해조중에서 요오드화염에서 요오드산염까지와 요오드산염에서 과요오드산염까지의 두단계 전해공정에 의해서 공업적으로 제조되어 왔으며, 요오드화염에서 과요오드염까지 직접 단일 전해공정으로 제조하기 위하여 약간의 기초연구가 발표되어 있을 뿐이다. 즉, 전착이산화납양극을 사용하여 무격막 전해조중에서 요오드화염에서부터 요오드산염까지의 전해공정<sup>7</sup>(이하 제 1 전해공정이라 칭함)과 요오드산염에서부터 과요오드산염까지의 전해공정<sup>8</sup>(이하 제 2 전해공정이라 칭함)에 대한 기초연구가 보고된 바 있다.

Mehlretter 및 Wise<sup>9</sup>는 아린담 격막 전해조중에서 이산화납을 피복시킨 납양극을 사용하여, 두단계 전해공정에 의해서 과요오드산염을 제조하였다.

한편 Willard<sup>10</sup> 등은 격막 전해조에서 염산에 요오드를 첨가한 것을 양극액으로, 음극액으로서는 질산을 사용하여 제 1 단계 전해공정은 백금 및 제 2 단계 전해공정에는 이산화납을 피복시킨 백금 양극을 각각 사용하여 두단계의 전해공정으로서 과요오드산을 제조하였다. 이와 유사한 방법으로서 Sugino<sup>11</sup> 등에 의하여 브롬수에 요오드를 첨가한 전해액에서 과요오드산을 직접 단일 단계의 전해공정에 의한 전해제조를 시도한 바 있다.

본 연구에서는 무격막 전해조를 사용하여 판상 이산화납양극으로서 요오드화칼륨 수용액으로부터 직접 단일 전해공정에 의한 과요오드산칼륨까지의 전해조건을 확립하기 위하여, 전해액중에서의 분극곡선 측정, 전해중의 양극전위 및 육전압 변화측정을 통한 전해과정의 검토와 첨가제, 전해온도, 전류밀도의 영향등에 관하여 실험 검토하였다.

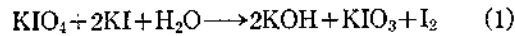
## 2. 실험방법

### 2.1. 장치

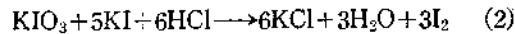
전원으로서 YANACO VE-705 controlled potential electrolyser 를 사용하였으며, 분극곡선 측정방법은 전보<sup>7</sup>와 동일하다.

### 2.2. 전해액 분석

전해가 끝난 요오드산염과 과요오드산염의 혼합 용액중의 과요오드산염은 중성하에서 과잉의 요오드화칼륨을 첨가하여 (1)식에 의해서,



유리된 요오드를 표준 아비산용액에 의해서 선택적으로 정량<sup>8</sup>하였고, 요오드산염은 (2)식과 같이 과잉의 요오드화칼륨을 첨가한 후 육안으로 관찰하여 요오드가 유리되지 않을때 까지 희박한 염산을 첨가하여 유리된 요오드를



표준 티오황산나트륨에 의해서 정량하였으며 농도를 정확히 알고 있는 요오드산염과 과요오드산염의 혼합용액으로 본 분석법의 타당성을 확인 하였다.

### 2.3. 직접전해 ( $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_4^-$ )를 위한 전해조건 설정

이미 보고된 바 있는 제 1 ( $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_3^-$ ) 및 제 2 전해공정 ( $\text{IO}_3^- \rightarrow \text{IO}_4^-$ )의 전해조건을 요약하여 Table 1에 나타내었으며, 이들 결과로부터 직접전해 ( $\text{I}^- \rightarrow \text{IO}_4^-$ )를 하기위한 제반 전해조건을 다음과 같이 설정하였다.

(1) 전극. 제 1 및 제 2 전해공정에서 다같이 전착이산화납양극 및 18-8 스테인레스 스틸음극을 사용하여 좋은 결과를 얻었으므로, 직접전해에서도 이들 전극을 그대로 사용하기로 함.

(2) 전해액 농도. 보통 전해액으로는 농도 구배를 적게 하게 위하여 포화용액을 사용하는 것이 일반적인 경우이다. 그러나 제 1 전해공정에서 2몰의 요오드화칼륨 수용액을 사용한 것은, 요오드화칼륨의 농도가 지나치게 크면 전해 생성물인 요오드산칼륨의 농도가 커져서, 전해액중에 요오드산칼륨의 침전이 서스펜션되어 전극표면에서의 전기저항이 커지기 때문에, 서스펜션 농도를 적게 하기 위하여 비교적 희박한 2몰의 요오드화칼륨 수용액을 사용한 것이었다. Table 2에서 보는 바와 같이 요오드산칼륨과 과요오드산칼륨의 전해액중에서의 서스펜션 농도가 커지면, 전해가 이루어지기 위한 인가전압이 높아지는 것을 알수 있다. 그러나 직접전해공정

Table 1. Electrolytic conditions and results of first and second process<sup>7,8</sup>.

	1st process ( $I^- \rightarrow IO_3^-$ )	2nd process ( $IO_3^- \rightarrow IO_4^-$ )
Electrolyte	2M KI	sat. $KIO_3$
Addition agent	$K_2Cr_2O_7$ , 0.1 g/l	$K_2Cr_2O_7$ , 2 g/l
Anode	electrodeposited lead dioxide	electrodeposited lead dioxide
Cathode	18-8 stainless steel	18-8 stainless steel
Current density, anodic	20~30 A/dm <sup>2</sup>	less than 10 A/dm <sup>2</sup>
Temperature	50~60 °C	more than 50 °C
Conversion	99 %	98 %
Current efficiency	98 %	60 %
Power consumption	4.5 kWh/kg $KIO_3$	3 kWh/kg $KIO_4$

Table 2. Relation between cell voltage and concentration of potassium iodate and potassium periodate suspension in electrolyte.

	Conc. of suspension (mole/l)	Cell voltage (V)
1 M $KIO_3$	0.25	6.5
2 M $KIO_3$	1.25	8.0
2.5 M $KIO_3$	1.75	14.3
1 M $KIO_4$	0.93	18
2 M $KIO_4$	1.93	24
2.5 M $KIO_4$	2.43	31

Current density, anodic; 15 A/dm<sup>2</sup>  
Temperature; 50 °C

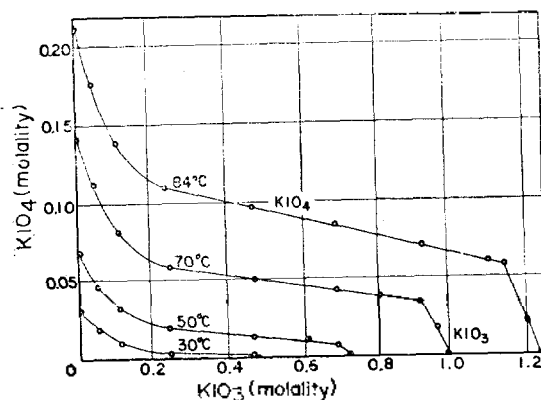


Fig. 1. Mutual solubility relation for the system  $KIO_3-KIO_4-H_2O$ .

에서는 Fig. 1과 같이 50 °C에서 요오드산칼륨과 과요오드산칼륨의 단독적인 용해도는 각각 0.72 및 0.07몰랄 정도이므로, 전술한 바와 같이 요오드산칼륨과 과요오드산칼륨의 서스펜션 농도를 적게하기 위하여, 제 1 전해공정의 경우 보다 더욱 희박한 1몰의 요오드화칼륨 수용액을 직접전해를 하기 위한 최초의 전해액으로 사용하기로 함.

(3) 중크롬산칼륨의 첨가. 제 1 전해공정에서는, 0.1 g/l의 중크롬산칼륨을 첨가하므로써, 무첨가시 보다 전류효율이 약 80 %<sup>7</sup> 상승되었다. 또한 제 2 전해공정에서는 중크롬산칼륨을 첨가하지 않았을 경우보다, 2 g/l로 첨가하므로써 약 56 %<sup>8</sup>의 전류효율이 상승되었다. 따라서 본 직접전해에서도 중크롬산칼륨을 사용하기로 하였으며, 첨가량의 최적량에 관하여서는 별도로 실험 검토하기로 함.

(4) 전류밀도. 제 1 전해공정에서는 29~30 A/dm<sup>2</sup>,<sup>7</sup> 또한 제 2 전해공정에서는 10 A/dm<sup>2</sup>의 전류밀도<sup>8</sup>가 적합하였으므로, 직접전해에서는 상기 제 1 및 제 2 전해공정시의 전류밀도의 중간 정도인 15 A/dm<sup>2</sup>의 정전류전해법과, 요오드산칼륨이 최고 농도가 될때 전해중도에서 전류밀도를 변화시키는 방법등 전류밀도의 영향에 관하여 별도로 검토하기로 함.

(5) 전해온도. 제 1 및 제 2 전해공정이 모두 고온을 필요로 하는 공통점이 있으나, 전해조의 내구력등을 감안하여 본 직접전해에서는

주로 50°C에서 전해하기로 하였으며, 또한 별도로 전해온도에 관하여 재 검토하기로 함.

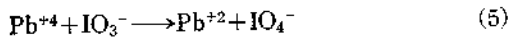
### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1. 분극곡선

이산화납 양극에 의한 요오드화칼륨 및 요오드산칼륨 수용액중에서의 분극곡선에서, 한계전류에 해당하는 부분이 공통적으로 나타났으며, 제 1전해공정용 전해액인 요오드화칼륨 수용액중에서의 한계전류는,



의 반응에 해당하는 전류이며, 제 2전해공정용 전해액인 요오드산칼륨 수용액중에서의 한계전류는,



의 반응에 의해서 존재한다고 설명한 바 있다. 이와같은 것을 참작하여, 요오드화칼륨과 요오드산칼륨의 혼합 전해액중에서의 분극곡선의 양상을 관찰하기 위하여 각종 물비의 혼합 전해액중에서 교반하면서 이산화납 양극에 의한 분극곡선을 측정된 결과 Fig. 2 및 Fig. 3과 같다.

Fig. 2에 있어, 0.5~0.8V에서 분극곡선상의 trough 현상이 나타나는 것은 요오드화칼륨의 농도가 희박하여지면 (3)식에 의해서 생성되어 전극표면에 부착된 요오드로부터 삼요오드화이온으로 되는 반응속도가 늦어지기 때문이며, 더욱이 요오드산칼륨이 생성함에 따라 전극표면에서의 요오드산칼륨의 부분적인 서스펜션 농도의 증가로 인한 ohmic drop 때문에 전류의 감소현상이 나타난다고 생각된다. 계속해서 양극전위를 정전위측으로 이동하면 0.8~1.8V범위내에서 한계전류가 나타난다. 요오드화칼륨의 농도가 희박하여질수록 이 한계전류값이 작어지는 것으로 보아 상기 영역의 양극전위에서 요오드

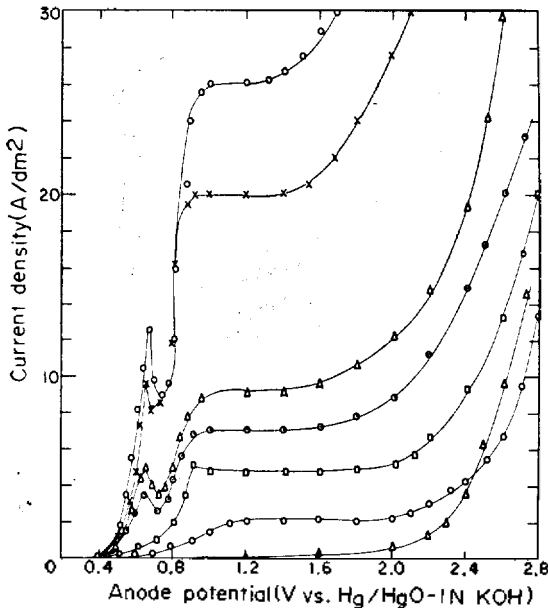


Fig. 2. Current density vs. potential curves at lead dioxide anode in the various concentration of electrolytic solution.

○: 1 M KI—0.4 M KIO<sub>3</sub>, ×: 0.8 M KI—0.4 M KIO<sub>3</sub>,  
 △: 0.6 M KI—0.4 M KIO<sub>3</sub>, ●: 0.1 M KI—0.4 M KIO<sub>3</sub>,  
 □: 0.2 M KI—0.4 M KIO<sub>3</sub>, ⊙: 0.4 M KI—0.4 M KIO<sub>3</sub>,  
 ▲: 0.04 M KI—0.1 M KIO<sub>3</sub>

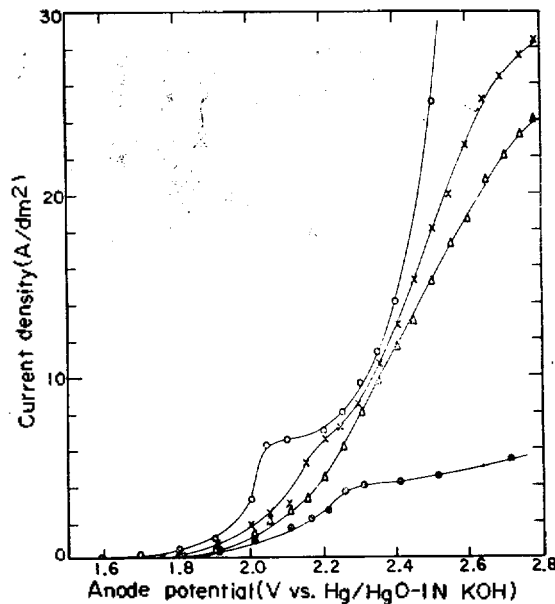


Fig. 3. Current density vs. potential curves at lead dioxide anode in the various concentration of electrolytic solution.

○: 0.4 M KIO<sub>3</sub>, ×: 0.4 M KIO<sub>3</sub>—0.001 M KIO<sub>4</sub>,  
 △: 0.4 M KIO<sub>3</sub>—0.01 M KIO<sub>4</sub>, ⊙: 0.08 M KIO<sub>4</sub>

화칼륨으로부터 요오드산칼륨의 전해생성이 일어나는 것으로서 일정한 전극반응속도를 유지하는 것이라고 생각된다. 1.8 V보다 더욱 양극전위를 정전위측으로 이동시키면 전류상승이 일어나며 이부근에서부터 전술한 (5) 및 (6)식과 같은 반응에 의한 과요오드산칼륨의 생성이 이루어진다고 생각된다. 또한 Fig. 3에서 과요오드산칼륨의 농도가 커질수록 전류가 감소되는 것은, 과요오드산칼륨의 용해도가 매우 적어, 전극표면에서 부분적으로 과요오드산칼륨의 서스펜션 농도가 커지면서 ohmic drop가 커지기 때문이라고 생각된다.

3.2. 전해과정

할로젠산염 전해의 경우 예컨대 염소산염으로부터 과염소산염까지의 전해시 소량의 염소이온이 존재하더라도 과염소산염의 전해생성이 이루어진다는 보고<sup>12</sup>를 참작하여 본 연구에서는 요오드화칼륨으로부터 요오드산칼륨까지의 변화율이 78%에 해당하는 요오드화칼륨-요오드산칼륨의 모델 혼합 전해액을 조제하여, 임의의 통전량에 대한 요오드화칼륨, 요오드산칼륨 및

과요오드산칼륨의 농도 변화를 측정된 결과 Fig. 4와 같다. 전술한 염소산염의 경우와는 달리 요오드화칼륨이 완전히 요오드산칼륨으로 변환되어야 만이 비로써 과요오드산칼륨이 생성됨이 관찰되었다. 이는 요오드화칼륨이 존재하고 있는 한 설사 과요오드산칼륨이 순간적으로 생성되었다 할지라도 (1)식과 같은 화학반응에 의해서 결국 과요오드산칼륨이 생성될 수 없기 때문이라고 생각된다.

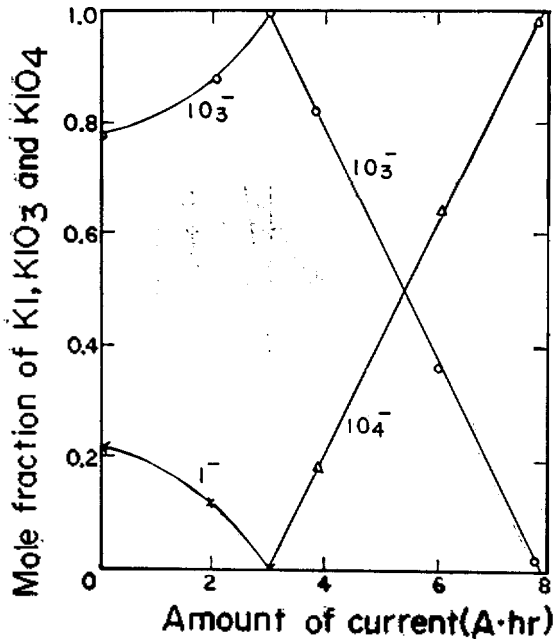


Fig. 4. Variation of mole fraction for KI, KIO<sub>3</sub> and KIO<sub>4</sub>, when electrolysis of mixed aqueous solution of KI and KIO<sub>3</sub>.

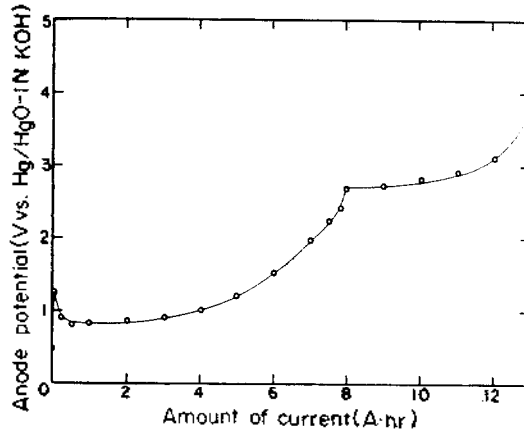


Fig. 5. Variation of anode potential with time during the electrolysis of iodide to periodate.

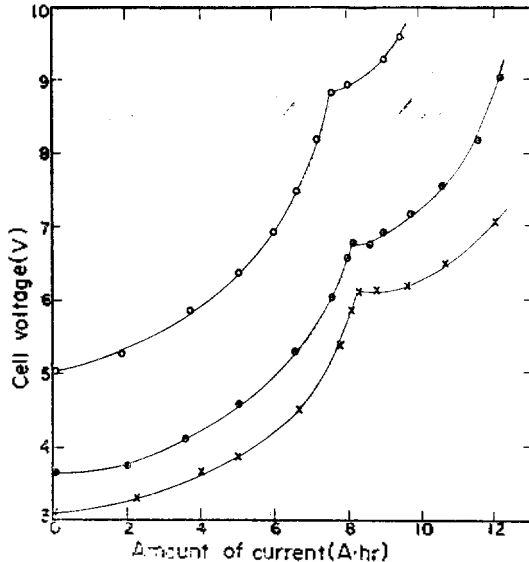


Fig. 6. Variation of cell voltage with time during the electrolysis of iodide to periodate.  
○: 30 A/dm<sup>2</sup> ●: 15 A/dm<sup>2</sup> ×: 10 A/dm<sup>2</sup>

한편 정전류전해시 통전량에 따르는 양극전위와 옥전압의 변화를 측정한 결과 Fig. 5 및 Fig. 6과 같다. 요오드화칼륨으로부터 요오드산칼륨의 변화율이 100% 진행되는 점에서 번극점이 존재하는 것을 관찰하였으며, 또한 이 점에서 삼요오드화이온의 색깔인 갈색이 없어지는 것도 실제로 관찰할 수 있었다.

요오드화칼륨에서 과요오드산칼륨까지의 전해 완료점을 찾기 위하여 요오드화칼륨에서 과요오드산칼륨까지의 변환율에 대한 전류효율 및 오존발생량을 측정하여 Table 3에 나타내었다. 변환율이 95~98%에서 오존이 격심하게 발생하므로 오존의 발생속도를 관찰하여 전해완료점으로 결정하였다.

### 3.2. 직접전해를 위한 전해조건의 검토

(1) 환원방지제 및 기타 첨가제의 영향. 두 격막 전해조를 사용할 경우, 음극환원 방지제인 중크롬산칼륨의 첨가량에 대한 영향을 검토하기 위하여 Table 4에 표시한 바와 같은 전해 조건하에서, 요오드화칼륨으로부터 과요오드산칼륨까지의 직접전해 결과를 같은 표에 나타내었다. 적어도 0.5 g/l의 농도로 중크롬산칼륨을 첨가하므로써 상당량의 전류효율이 상승함이 관찰되었다.

한편 Mehlretter는 황산염을 첨가하여 양극에 석출된 용해도가 작은 과요오드산염을 잘 탈

락시키므로써 전류효율을 증가시킨 예가 있다. 그리하여 Table 4의 중크롬산칼륨을 0.25 g/l로 첨가한 경우에 추가로 1 g/l의 황산칼륨을 첨가하여 같은 조건으로 전해한 결과, 83%의 변환율에서 전류효율이 64%로 증가되었지만, 양극손실이 격심하여 본 실험에서는 다소 전류효율이 저하되더라도 양극손실을 방지하기 위하여 황산염을 첨가하지 않고, 모든 경우 0.5 g/l의 중크롬산칼륨만을 첨가하기로 하였다.

(2) 전류밀도. Table 5에 표시한 바와 같은 전해조건 하에서 상기한 양극 전류밀도에 대

Table 4. Relation between current efficiency and amount of potassium dichromate addition.

Electrolytic conditions:		
Electrolyte	: 1 M KI	
Current density (anodic)	: 25 A/dm <sup>2</sup>	
Current density (cathodic)	: 80 A/dm <sup>2</sup>	
Temperature	: 50~53 °C	
Amount of current	: 12 A·hr	
Potassium dichromate (g/l)	Conversion (%)	Current efficiency (%)
0.00	—	—
0.10	53	42
0.25	75	58
0.50	90	70
1.00	91	71
1.50	92	72
2.00	92	72

Table 3. Relation between the conversion and ozone gas generation.

Electrolytic conditions:		
Electrolyte	: 1 M KI	
Addition agent	: K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 0.5 g/l	
Temperature	: 50 °C	
Current density (anodic)	: 15 A/dm <sup>2</sup>	
Current density (cathodic)	: 50 A/dm <sup>2</sup>	
Conversion (%)	Current efficiency (%)	Ozone (cc)
66	66	—
77	74.5	—
91	84.8	trace
95.5	85	1.5
98	83.5	2.6

Table 5. Relation between current efficiency and current density.

Electrolytic conditions:			
Electrolyte	: 1 M KI		
Addition agent	: K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 0.5 g/l		
Current density (cathodic)	: 80 A/dm <sup>2</sup>		
Temperature	: 50~53 °C		
Current density, anodic (A/dm <sup>2</sup> )	Amount of current (A·hr)	Conversion (%)	Current efficiency (%)
25	12.6	92.5	73
15	12.4	97	83
10	12.8	96	80
25~10	12.4	98	83.5

한 전류효율을 측정하여 그 결과를 같은 표에 나타내었다. Table 중 25 A/dm<sup>2</sup>의 경우보다 10 A/dm<sup>2</sup>로 유지하였을 때가 전류효율이 증가한 것은 제 1 전해공정에서 상기 전류밀도 범위에서는 전류효율의 차이가 없었으나<sup>7</sup>, 제 2 전해공정에서는 전류밀도가 높아질수록 전류효율이 낮아 지기<sup>8</sup> 때문이라고 추정할 수 있다. 또한 처음부터 전해완료점까지 일정한 전류밀도인 15 A/dm<sup>2</sup>에서 직접전해하였을 때의 전류효율값과 초기전류밀도를 25 A/dm<sup>2</sup>로 하고, 요오드화칼륨이 완전히 요오드산칼륨으로 변환되었을 때 즉, Fig. 6에서 옥전압의 변곡점 또는 전해액의 갈색이 소실되는 점을 이용하여 전해중간에서 전류밀도를 10 A/dm<sup>2</sup>로 낮추어 전해 하였을 때의 전류효율값이 거의 동일함을 관찰하였다. 따라서 본 전해에서는 복잡성을 피하기 위하여 전자의 경우인 처음부터 끝까지 15 A/dm<sup>2</sup>의 일정한 전류밀도 하에서 전해하는 것이 유리함을 알았다.

(8) 전해온도. 각 전해온도에서 전류효율값을 측정하여 Table 6에 나타내었으며, 전류효율에 미치는 전해온도의 영향은 그다지 크지 않지만 인가전압을 낮추기 위하여서는 전해조의 내구력이 허용하는 범위내에서 전해온도를 상승시키는 것이 유리할 것이다.

#### 4. 결 론

제 1 및 제 2 전해공정의 실험결과로부터 직접전해를 위한 기본적인 전해조건을 설정하여, 요오드화칼륨에서 과요오드산칼륨까지 직접 단일 전해공정에 의한 전해실험을 한 결과 가장 이상적인 전해조건은 Table 7과 같다. 비교하기 위하여 Sugino 및 Mehlretter 등의 직접전해 결과도 같이 나타내었으며, 이들은 모두가 격막 전해조를 사용하였지만, 본 연구자들은 무격막 전

Table 6. Relation between current efficiency and electrolytic temperature.

Electrolytic conditions:		
Electrolyte	: 1 M KI	
Addition agent	: K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 0.5 g/l	
Current density(anodic)	: 25 A/dm <sup>2</sup>	
Current density(cathodic)	: 80 A/dm <sup>2</sup>	
Amount of current	: 12 A·hr	
Temperature (°C)	Conversion (%)	Current efficiency (%)
50	91	70.5
60	94	73
70	95	74

Table 7. Standard condions for the directly electrolysis of iodate to periodate

	Present work	Sugino <sup>11</sup>	Mehlretter <sup>9</sup>
Electrolyte	1M KI and K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> , 0.5g/l	anolyte; 0.2N bromine water and 0.4 M iodine catholyte; 2N HNO <sub>3</sub>	anolyte; 33 g NaOH(500 ml) 10 g Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 100 g I <sub>2</sub> 2nd (add. of conc. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 4 ml) catholyte; 5% NaOH(30 ml) 2nd (turn it into 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> )
Cell	none-diaphragm	diaphragm	alundum diaphragm
Anode	lead dioxide	lead dioxide	lead dioxide on lead
Cathode	18-8 stainless steel	graphite or copper	graphite
Current density, anodic	15 A/dm <sup>2</sup>	15 A/dm <sup>2</sup>	3 A/dm <sup>2</sup>
Temperature	60°C	40~50°C	50°C
Conversion	98 %	96 %	96 %
Current efficiency	84 %	75 %	85 %
Anode loss	0.05 g/100 A·hr	0.15 g/100 A·hr	—
Power consumption	7 kWh/kg KIO <sub>4</sub>	6.1 kWh/ kg HIO <sub>4</sub>	—

해조를 사용하여 매우 좋은 전류효율로 직접 단일 전해공정에 의해서 요오드화칼륨에서 부터 과요오드산칼륨까지 전해 제조할 수 있다는 것을 보고하는 바이다.

끝으로 본실험은 인하산업과학기술연구소의 연구비에 의하여 이루어졌기에 이에 사의를 표함.

#### 인 용 문 헌

1. J. M. Bobbitt, *Advances in Carbohydrate Chem.*, **11**, 1(1956).
2. E. L. Jackson, "Organic Reaction", Vol. II, P. 341, Wiley, New York, 1944.
3. G. Schmidt, *Method Enzymol*, **12**, 230(1968).
4. Y. Nayudam, *J. Amer. Leather Chem. Ass.*, **64**, 444(1969).
5. A. Kantauch, *Text. Res. J.*, **39**, 851, 858 (1969).
6. E. F. Ganer, *J. Amer. Chem. Soc.*, **80**, 1206 (1958).
7. C. W. Nam H. J. Kim, *This Journal*, **17**, 378 (1973)
8. C. W. Nam and H. J. Kim, *This Journal*, **15**, 324(1971).
9. C. L. Mehlretter and C. S. Wise, *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 511(1959).
10. H. H. Willard and R. R. Ralston, *Trans. Electrochem. Soc.*, **62**, 289(1932).
11. Y. Aiya, S. Fujii and K. Sugino, *J. Electrochem. Soc.*, **109**, 421(1962).
12. C. W. Nam and T. Sekine, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **37**, 407(1969).
13. C. W. Nam and H. J. Kim, **15**, *This Journal.*, 224(1971)