

황산암모늄에 의한 웨로망간 슬랙으로부터 망간의 전착

金 德 默

단국대학교 문리과대학 화학과
(1985. 1. 22 접수)

Electrodeposition of Manganese from Ferromanganese Slag with Ammonium Sulfate

Duk Mook Kim

Department of Chemistry, Dan Kook University, Seoul 140, Korea

(Received January 22, 1985)

요 약. 황산암모늄을 이용하여 웨로망간슬랙중에 망간만을 분리, 추출하고 황화암모늄으로 정제한 후 소량의 H_2SeO_3 를 첨가제로 가하여 환원전극으로는 Stainless Steel 판을, 산화전극으로는 납(Pb+1% Ag)전극을 이용하여 $60mA/cm^2$ 정도의 전류밀도에서 90% 이상의 전류효율로 순수한 망간금속을 얻었다.

ABSTRACT. The manganese was extracted from ferromanganese slag with 6N ammonium sulfate and purified with ammonium sulfide. The current efficiencies were substantially increased when small amounts of selenious acid is used as an additive. Stainless steel was used as cathodic electrode and lead(+1% Ag) as anodic electrode. The effects of several variables were investigated, and the optimum conditions were found to be; 40g/l Mn in electrolyte at pH 7.0 with 120g/l $(NH_4)_2SO_4$, Cathode current density $60mA/cm^2$, Current efficiency 90% and up at the temperature about $25^\circ C$. The metal produced has been consistantly of high quality.

1. 서 론

금속망간을 만드는 방법은 철과같이 탄소같은 환원제를 이용하여 망간산화물을 가열 용융하여 얻을 수 있으나 이러한 방법은 순수한 망간을 얻기는 힘들다.^{1,2} 비교적 순수한 금속 망간을 제조하는 방법으로는 아연이나 은, 구리에서와 같이 해당 금속염을 전해 환원하여 얻는 것이 일반적인 방법이다. 망간을 전해 환원하는 방법 중에는 크게 분류하여 전해액의 조성에 따라 염화물과^{3~6} 황산염을^{6~8} 이용하는 두가지 방법으로 나눌 수 있다. 그외에 용융 염화망간에서 전해 환원하는 방법⁹ 브롬화 망간을 이용하는 방법¹⁰,

Amide 용액과 같은 유기용매중에서 환원하는 방법¹¹, 특별히 $\sim -16^\circ C$ 정도의 낮은 온도에서 전해하는 방법등이 소개되었다.¹² 그리고 환원전극 물질의 종류에 따라 동(Cu)을 이용하는 방법¹³, Rotating Al을 이용하는 방법¹⁴, Ti 금속¹⁵, Stainless Steel을 이용하는 방법¹⁶, Fe, Ni, 등을 이용하는 방법¹⁷과 전해액에는 Glycerol을 첨가하거나 NH_4SCN 과 같은 첨가물을 가하는 방법¹⁸으로 분류할 수 있다. 그러나 대표적인 전해환원방법으로는 황산염을 이용하는 방법^{19,20}으로서 황산망간의 농도나 완충작용을 하기위하여 첨가되는 황산암모늄의 농도변화 그리고 전해액의 pH, 온도, 전류밀도와 전류효율을 높이기 위한

몇가지 첨가제등의 영향에 대하여 연구결과를 찾아볼 수 있다.^{21,22}

본 실험에서는 철퇴망간슬래크중 비교적 많은량 (20~25% Mn)을 함유한 망간의 성질^{23,24}을 조사하고 산가용성 칼슘이나 규산의 방해없이 황산암모늄용액으로 망간만을 연속, 분리 추출하여 추출액의 pH를 조정하여 Al이나 Fe 등의 불순물을 일차로 제거하고²⁵ 황화암모늄을 소량가하여 Cu, Co, Ni, 등의 불순물을 황화물로 침전시켜 분리제거시킨후 H₂SeO₃를 소량 첨가제로 가하여 전해하므로 비교적 순수한 망간금속을 얻을 수 있었다.^{26~28}

2. 실험방법

본 연구자가 전에 보고한 방법²⁹에 의하여 철퇴망간슬래크를 200메슈정도로 분쇄한 분말을 6N (NH₄)₂SO₄로서 80°C에서 약 30분간 가온하여 슬래크로부터 망간만을 연속분리 추출하고 추출한 용액을 다시 사용하여 최종 추출한 용액에 소량의 H₂O₂를 가하고 가열하여 Fe를 모두 산화시키고 pH를 6.5정도로 조정하므로 용액중에 일부 녹아있는 미량의 Fe나 Al을 수산화물로 분리제거한후 계속하여 (NH₄)₂S와 활성탄(8~12 메슈)을 소량가하여 Ni, Co, Cu, 등의 금속이온을 황화물로 침전시켜 제거하였다. 이 용액을 MnSO₄나 (NH₄)₂SO₄의 함량을 아래와 같이 적당한 조성으로 조절하여 전해액으로 하고 환원전극에는 1.5×15cm² 크기의 Stainless Steel 판을,

그리고 산화전극에는 Pb(+1% Ag) 1.5×15cm² 판을 Ceramic 격막이 장치된 300ml의 H형 전해조에 장치하고 2시간동안 전해를 계속한 후 망간이 전착된 환원전극을 묽은 K₂Cr₂O₇ 용액으로 씻고 다시 증류수로 씻어 건조하였다.

환원전극의 전해액 조성

Mn ²⁺ 농도	40gr/l
(NH ₄) ₂ SO ₄ 농도	120gr/l
pH	7.0
전류밀도	60mA/cm ²
전해온도	20~25°C
전해시간	2 시간
첨가제	H ₂ SeO ₃ 0.2gr/l
환원전극물질	Stainless Steel 판

산화전극의 전해액 조성

Mn ²⁺ 농도	20gr/l
H ₂ SO ₄ (98%)	10gr/l
(NH ₄) ₂ SO ₄ 농도	120gr/l
산화전극물질	Pb+1% Ag 판

3. 결과 및 고찰

이미 발표된 전해조건들을 종합하여 보면 대략 다음 Table 1과 같다. 표에서 보면 대체적으로 전류효율이 낮고 환원전극으로는 Fe, Ni, Cu, 등과 Stainless Steel을 이용하였으며 산화전극으로는 납이외에 흑연이나, 백금등을 이용하

Table 1. Electrodepositional conditions Manganese

References	13	17	18	27	34	39	54
Current efficiency (%)	65	75	60~70	70	65	90	78
Current density (mA/cm ²)	100	400	250	43~65	90	30~40	300
Duration (hr.)	10	1	1	1	32	12	4
Temperature (°C)	25	25	25	20	20~30	20	20
Cathode composition Mn (gr/l)	20~40	40	30	30~40	34~36	40	20~40
(NH ₄) ₂ SO ₄ (gr/l)	50	130	70	125~150	130	100	50~99
Additives (gr/l)	Glycerol	H ₂ SeO ₃	NH ₄ SCN	SO ₂	SO ₂	H ₂ SeO ₃	Glycerol
	10	0.1	60	0.3	0.1	0.1	20
pH	3.0	6.0	4.0~4.5	6~7.2	6~7.0	7.0	7.0
Cathode electrode	Cu	Fe, Ni	Cu	S. S	S. S	Sn	Cu
Anode electrode	Gr	Pt	Gr	Pb+Ag	Pb+Ag	Pb+Ag	Pb+Ag

였다. 첨가제로서 H_2SeO_3 이외에 SO_2 나 Glycerol 등을 이용하였으나 망간의 량이나 $(NH_4)_2SO_4$ 의 량은 본실험과 비슷하였으며, 본 실험결과를 몇 가지로 분류하여 비교하여 보겠다.

3.1. 전류밀도의 영향. 전류밀도에 따른 전류 효율의 변화를 Fig. 1에 표시하였다.^{30,31} 그림에서 보면 전류밀도가 20에서 $40mA/cm^2$ 로 증가하면 전류효율도 증가하나 $60mA/cm^2$ 정도에서 최대값으로 약 92%에 이르고 계속하여 증가시키면 오히려 감소하는 경향을 볼 수 있다. 이 값은 Dean⁸ 등이 발표한 값보다는 보다 높은 값을 보이고 Lewis³²등이 염화망간과 염화암모늄에서 전해한 값과는 비슷한 결과이다. Znamenskii³³등은 전해액을 특별히 정제하여 $5mA/cm^2$ 와 $40mA/cm^2$ 에서의 생성된 망간을 비교분석하여 본 결과 후자의 경우가 더욱 좋은 결과를 얻었다고 하였다. 그리고 Rao³⁴등이 발표한 $62mA/cm^2$ 와는 아주 근사한 결과이다. 전류밀도의 영향은 전해액의 정제와 깊은관계를 가지고 있으며 전착되는 망간금속의 강도나 불순물의 함유량에 큰 영향을 끼치는 것 같다.

3.2. pH의 영향. 환원전극 전해액의 pH 변화에 따른 전류효율의 변화율을 Fig. 2에 나타내었다.³⁵ 그림에서 보면 pH는 4에서 5로 증가하면 급격히 전류효율이 증가하고 6 이상에서는 거의 90%이며 7 정도에서 최대값을 이룬다. 그러나 pH는 7 이상 8에 가까워지면 용액중의 망간은 일부가 $Mn(OH)_2$ 침전을 이루기 시작함을 볼 수 있었다.

Gamali³⁶ 등은 일반적으로 pH 증가는 전류효율을 높여준다고 하였으나 Qazi¹¹ 등은 Amide 용액에서 pH 7.4일때 최대의 전류효율을 보이고 그 이상에서는 도리어 감소현상을 보인다고 하였다. 그리고 Stender³⁵ 등은 염화망간과 염화암모늄의 전해액에서 낮은 전류밀도($1500A/m^2$ 에서는 영향이 없으나 $2000A/m^2$ 이상에서는 pH가 6 이상이면 도리어 전류효율이 감소한다고 보고하였다. 그러나 본실험에서는 pH가 7 이상에서 용액을 제어하였을 때 효율의 변화를 볼 수 없었다.

3.3. 망간량의 영향. 전해액중에 망간의 함량

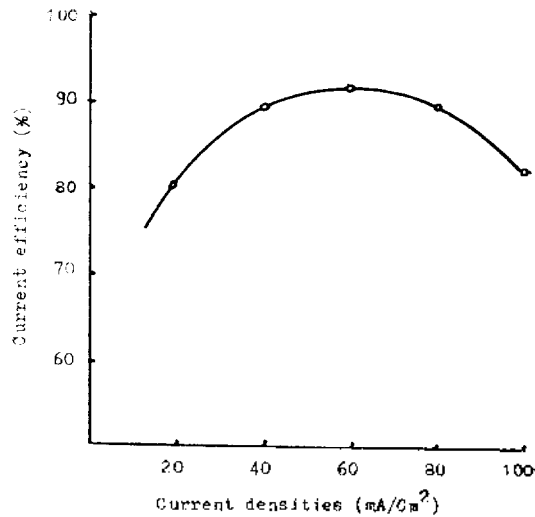


Fig. 1. Effect of cathodic current densities on current efficiency. Constants; Mn, 40gr/l; $(NH_4)_2SO_4$, 120gr/l; H_2SeO_3 , 0.2gr/l; Catholyte pH, 7.0; Electrolytic temperature, 25°C; Cell voltage, 5.0(V); Duration, 2hr.

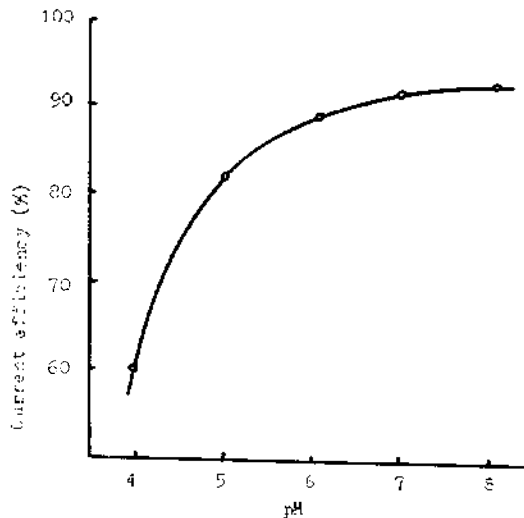


Fig. 2. Effect of pH on current efficiency. Constants; Mn, 40gr/l; $(NH_4)_2SO_4$, 120gr/l; Current density, $60mA/cm^2$; H_2SeO_3 , 0.2gr/l; Electrolytic temperature, 25°C; Cell voltage, 5.0V; Duration, 2hr.

을 조절하면서 전해한 결과 전류효율에 미치는 영향을 Fig. 3에 나타내었다.^{37,38} 그림에서 보면 망간의 농도가 20gr/l에서 75%, 30gr/l에서 85%로 증가하며 40gr/l에서 90% 이상, 60gr/l로

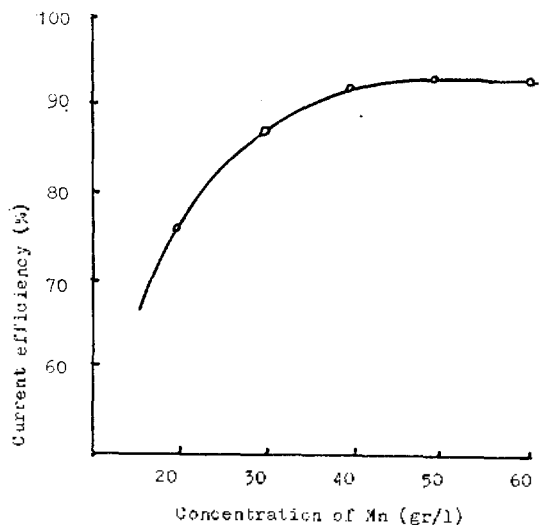


Fig. 3. Effect of Manganese concentration on the current efficiency. Constants; $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, 120gr/l; Current density, 60mA/cm²; H_2SeO_3 , 0.2gr/l; Electrolytic temperature, 25°C; Catholyte pH, 7.0; Cell voltage, 5.0V; Duration 2hr.

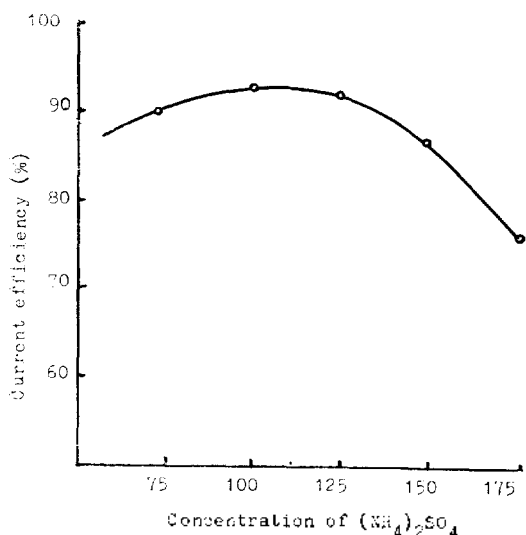


Fig. 4. Effect of Ammonium sulfate concentration on current efficiency. Constants; Mn, 40gr/l; Current density 60mA/cm²; H_2SeO_3 , 0.2gr/l; Electrolytic temperature, 25°C; Catholyte pH, 7.0; Cell voltage, 5.0V; Duration, 2hr.

증가하면 효율이 조금 더 증가함을 볼 수 있다. Ianitskii^{31, 39} 등은 역시 황산망간의 농도가 증가하면 전류효율도 증가한다고 하였다. 그리고 황

산망간과 황산암모늄의 농도관계를 그림으로 표시하여 $\text{Mn}:(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 의 비가 약 1:4일때 최대의 효율을 나타낸다고 보고하였다. 이는 이들 사이의 완충작용 효과가 효율에 큰 영향을 주는 것으로 생각된다. 본 실험에서는 망간량과 황산암모늄의 양의 비율 조절하기 위하여 연속 추출을 한결과 두번째 이후의 슬랙중 망간의 추출률은 많이 낮아짐을 알 수 있었다.

3.4. 황산암모늄의 영향. 전류효율에 미치는 황산암모늄의 농도변화의 영향을 Fig. 4에 나타내었다.^{40, 41} 그림에서 보면 농도가 75gr/l일때 전류효율은 약 89%이고 100gr/l에서 90% 이상 120gr/l에서 최대값을 볼 수 있으나 그 이상에서는 오히려 감소현상을 볼 수 있다. Ianitskii³⁹ 등에 의하면 황산망간의 농도를 증가하면 전류효율이 증가한다고 하였으나 Agladze⁴²는 처음에는 감소하다가 다시 증가하기 시작한다고 하였다. Tilak⁴³ 등은 황산망간과 황산암모늄 사이의 완충작용 효과를 pH 적정곡선을 이용하여 황산암모늄의 농도를 증가하면 즉 pH를 증가시켜 pH 8이상에서는 효율이 도리어 떨어짐을 발표하였으며 본 실험결과와 같은 결과를 나타내고 있다. Rao³⁴에 의하면 황산암모늄의 농도를 25에서 75gr/l로 증가시키에 따라 효율이 87%에서 85%로 감소함을 보여주었다. Gamali³⁶는 황산암모늄의 농도변화는 전해중의 수소과전압에 영향을 끼치지 않으며 전류효율에 큰 영향을 미치지 않는다고 하였고 Zhirovinskii⁴⁴는 황산암모늄의 농도변화는 전류밀도에 따라 효율에 미치는 영향이 각기 다르다고 하였다. 그러나 본 실험에서는 황산암모늄의 농도 변화에 따라 전류효율이 변함을 볼 수 있다.

3.5 첨가제의 영향. 전류효율을 높이기 위한 첨가제의 영향에 대하여 많은 연구결과를 찾아볼 수 있다.⁴⁵⁻⁴⁷ 그 중에서도 SO_2 의 영향,⁴⁸ Glycerol,의 영향,⁴⁹ $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ Glue, $\text{NH}_4\text{-SCN}$, Se, Te, 등을 전해액중에 소량씩 가하므로 전류효율에 미치는 영향을 들 수 있다. Fig. 5는 참고문헌 34에서 H_2SeO_3 가 가장 좋은 결과를 얻는다는 것을 알고 Se(W) 화합물로 H_2SeO_3 를 첨가하여 실험한 결과 0.2gr/l일때 약 90% 효율

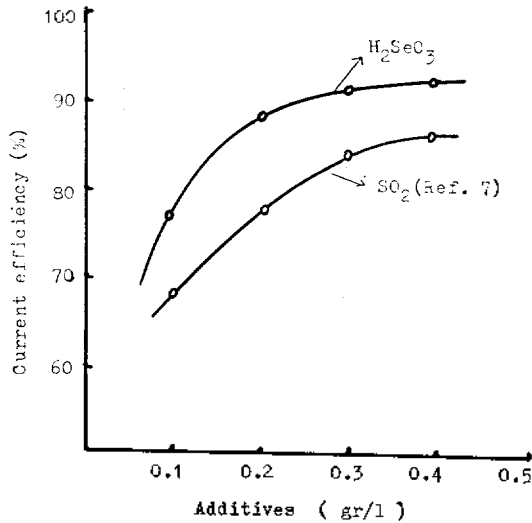
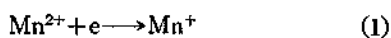


Fig. 5. Effect of Selenious acid concentration on current efficiency. Constants; Mn, 40gr/l; (NH₄)₂SO₄, 120gr/l; Current density 60mA/cm²; Electrolytic temperature, 25°C; Catholyte pH, 7.0; Cell voltage, 5.0V; Duration 2hr.

을 얻을 수 있었다. 일반적으로 S, Se, Te, 등은 망간의 수소과전압을 높여주고 전해시 수소가 발생하면 이들은 환원극에서 해당 첨가물을 모두 환원시켜준다고 하였고⁵⁰ Ianitskii³¹와 Lewis³²에 의하면 H₂SeO₃의 농도를 증가시키면 처음 0.2 gr/l에서 0.4gr/l까지는 전류효율을 높여주다가 다시 감소한다고 보고하였다. 한편 Se의 량에 따라 망간중에 함유하는 Se의 량은 역시 증가하다가 전류밀도를 증가시키면 이런 현상은 감소한다고 하였다. 일반적으로 어떤 첨가제 없이는 비교적 높은 전류밀도가 필요하다. Gamali¹⁷는 부정형황이나, SO₂도 Se과 같은 결과를 얻는다고 하였으나 Se만큼 전류효율을 높여주지는 않는 것 같다. 그리고 NH₂OH·HCl은 영향을 주지 않는다고 하였다. Cr 전착시에서와 같이 아마 HCOOH와 같은 물질을 첨가제로 사용한다면 전착되는 망간금속의 강도에 큰 영향을 미칠 것으로 생각한다. 그러나 이들 첨가제는 모두 일부 환원하여 전해금속중에 미량 함유하므로 금속의 성질에 다소 영향을 미칠 것으로 생각된다.

3.9. 반응기구와 구조관계^{51,52}



위와같이 두단계의 환원과정으로 생각할 수 있다. 그리고 처음에는 부정형의 γ -Mn이 전착하고 곧 이것이 두께가 증가하면서 α -Mn이 되는 것으로 볼 수 있다.⁵³ Moiseer⁵⁴에 의하면 일반적으로 첨가제없이 얻은 망간은 γ -Mn이며 이는 몇시간 내에 α -Mn으로 변화한다고 하였고 Glycerol이나 SO₂, Se, 같은 첨가제를 가하면 주로 α -Mn만을 얻는다고 하였다. 그러나 이때 얻은 γ -Mn은 전해액중에 불순물이 존재하면 α -Mn으로 변화하는 속도는 더욱 빨라진다고 하였다. Dhahanjayan⁵⁵도 역시 전해액 내에 SO₂나 Se과 같은 첨가물질 없이는 γ -Mn만을 얻고 SO₂ 존재 하에서는 α -Mn을 얻을 수 있다고 하였다. Dean⁸은 전해하여 얻은 망간은 상온에서 약30시간내에 γ 가 α -Mn으로 변화한다고 하였다. 본 실험에서 얻은 망간도 전착된 금속의 외형상 강도로 보아 결국 α -Mn으로 생각된다.

그리고 석출된 망간의 분석 결과는 다음 Table 2와 같다.

Table 2. Analytical results of manganese metal

Elements	Mn	Fe	Cu	Pb	S
Assay (%)	99.95	0.002	0.001	0.002	0.015

4. 결 론

1. 웨르망간슬랙으로 부터 추출한 망간용액을 황화암모늄으로 정제하고 직접 전해하여 금속 망간을 얻는데 필요한 최적조건은 다음과 같다. (NH₄)₂SO₄, 120gr/l, Mn, 40gr/l, 전류밀도 60mA/cm², pH 7.0

2. H₂SeO₃를 소량(0.2gr/l)첨가제로 가하므로 90% 이상의 전류효율로 전해할 수 있었다.

3. 생성되는 금속망간의 구조는 주로 α -Mn으로 생각된다.

4. 본 실험은 (NH₄)₂SO₄를 이용하여 웨르망간슬랙중에 망간만을 분리 추출하고 직접 전해하므로 폐기되는 자원을 활용하는데 큰 효과를 거둘 수 있다고 본다.

인용문헌

1. P.M. Tyler, *J. Metals*, **13**, 51-54(1961).
2. F.A. Josien, *Bull. Soc. Chim. France*, 476-86 (1956).
3. D.P. Zosimovich, N.A. Shvab and N.V. Belinskii, *Soviet Electrochem.*, **3**, 1333-5(1967).
4. I.V. Gamali, V.I. Mishchenko, and V.V. Stender, *J. Appl. Chem., USSR*, **41**, 2537-41 (1968).
5. J.E. Lewis, P.H. Scaife, and D.A.J. Swinkels, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 199-209(1976).
6. G.D. van Arsdale and C.G. Maier, *Trans. Amer. Electrochem. Soc.*, **33**, 109-129(1918).
7. Harold H. Oaks and W.E. Bradt, *Trans. Electrochem. Soc.*, **69**, 567-84(1936).
8. Reginald S. Dean, "Electrolytic Manganese and Its Alloys" The Ronald Press Co., 1952, New York, cf, US Pat. 2, 814, 591(1957).
9. Cartwright Burke and S.F. Ravitz, *Trans. Electrochem. Soc.*, **90**, 73-82(1946).
10. Gianfranco Pistoria and Gianfranco Pecci, *J. Electrochem. Soc.*, **115**, 937-8(1968).
11. M.A. Qazi and J. Leja, *ibid*, **118**, 548-51 (1971).
12. S. Tajima, N. Baba and T. Midorikawa, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 243-250(1976).
13. Colin G. Fink and M. Kolodney, *Trans. Electrochem. Soc.*, **71**, 287-300(1937).
14. A.J. Allmand and A.N. Campbell, *Trans. Far. Soc.*, **19**, 559-73(1924).
15. A.J. Allmand and A.N. Campbell, *ibid*, **20**, 379-84(1924).
16. S.M. Shelton and M.B. Royer, *Trans. Electrochem. Soc.*, **74**, 447-59(1938), and US Pat. 119, 560(1938), 2, 169, 540(1939).
17. I.V. Gamali, F.I. Danilov, and V.V. Stender, *J. Appl. Chem. USSR*, **37**, 349-53(1964), and Japan Pat. 70-15610, 70-15611.
18. W.E. Bradt and Harold H. Oaks, *Trans. Electrochem. Soc.*, **71**, 279-86(1937), and US Pat. 2, 398, 614(1946).
19. Sinzo Okado, Ito Hogima, and Katumata Ryiuti, *J. Electrochem. Soc., Japan*, **8**, 161-63(1940).
20. K.M. Gorbnova, *J. Appl. Chem., USSR*, **17**, 581-87(1944).
21. Hans Karl Kugler, "Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie" Mangan, Vol. 56, Teil B, Verlag Chemie, 1973.
22. Colin G. Fink, *Trans. Electrochem. Soc.*, **76**, 401-27(1939). and US Pat. 2, 320, 773(1943).
23. E.A. Pastuktov, O.A. Esin, and S.K. Chuchmarev, *Russ. J. Phys. Chem.*, **38**, 711-3 (1964).
24. Satoshi Sasaki, Kiyoshi Fujino, Yoshio Takeuchi and Ryoichi Sadanaga, *Acta Cryst*, **A36**, 904-15(1980).
25. C.H. Chilton, *Chem. Eng.*, **65(10)**, 136-9(1958).
26. W.E. Duckworth and G. Hoyle, "Electro-Slag Refining", Chaoman and Hall Ltd., 1969 London
27. Kirk-Othmer, "Encyclopedia of Chemical Technology" VI. 14, 3rd ed., John Wiley & Sons, 1981, New York
28. Kim, Duk Mook, Korean Pat. Application Pending, 7086(1984).
29. Kim, Duk Mook, et al., *NIRI Report*, **28**, 119-25(1978).
30. M.C. Carosella and R.M. Fowler, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 352-56(1957).
31. I.V. Ianitskii and B.B. Stul'pinas, *J. Appl. Chem. USSR*, **31**, 243-7(1958).
32. J.E. Lewis, P.H. Scaife, and D.A.J. Swinkels, *J. Appl. Electrochem.*, **6**, 453-62(1976).
33. G.N. Znamenskii, I.V. Gamali, and V.V. Stender, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **137**, 286-88 (1961) (English).
34. A. Rao, Y.D. Prasada Rao, and R. Vedaraman, *Electrochem. Tech.*, **4**, 536-9(1966).
35. V.V. Stender and Yu. M. Loshkarev, *J. Appl. Chem. USSR*, **36**, 984-90(1963).
36. I.V. Gamali and V.V. Stender, *ibid*, **35**, 112-6 (1962).
37. I. Ya Garkavi and V.V. Stender, *ibid*, **23**, 599-606(1950).
38. N.P. Diev, G.Ya. Sioridze, A.V. Serebryakova, and R.A. Mindodashvli, *ibid*, **28**, 805-8 (1955).
39. I.V. Ianitskii and B.B. Stul'pinas, *ibid*, **30**,

- 1845-9(1957).
40. A. T. Vagramyan, A. I. Krasovskii, Yu. S. Petrova, and Z. A. Solov'eva, *Russ. J. Phys. Chem.*, **34**, 600-2(1960).
41. Ochiai Koomin, *J. Electrochem. Soc. Japan*, **17**, 137-42(1949).
42. R. I. Agladze, *J. Appl. Chem. USSR*, **16**, 337-48(1943).
43. B. V. K. S. R. A. Tilak, S. R. Rajagopalan, and A. K. N. Reddy, *Trans. Far. Soc.*, **58**, 795-84(1961).
44. P. B. Zhihotinskii, S. A. Zaretskii, F. A. Bogdonova, and R. I. Livshitz, *J. Appl. Chem. USSR*, **12**, 635-41(1939).
45. A. T. Sanzharovskii, *Russ. J. Phys. Chem.*, **35**, 8-12(1961).
46. I. V. Gamali and V. V. Stender, *J. Appl. Chem. USSR*, **40**, 307-10(1967).
47. I. V. Gamali and V. V. Stender, *ibid*, **40**, 988-992(1967).
48. David Schlain and John D. Prater, *Trans. Electrochem. Soc.*, **94**, 58-73(1948).
49. J. H. Jacobs and P. E. Churchward, *ibid*, **94**, 08-21(1948).
50. I. V. Gamali and V. V. Stender, *J. Appl. Chem. USSR*, **35**, 2338-41(1962).
51. P. Radhakrishnamurthy and A. K. N. Reddy, *J. Appl. Electrochem.* **4**, 317-1(1974).
52. K. E. Heusler and M. Bergmann, *Electrochimica Acta*, **15**, 1887-98(1970).
53. V. P. Moiseyev and O. S. Popova, *Physics Metals & Metall. USSR*, **9**, 98-102(1960) (English).
54. V. P. Moiseev and O. S. Popova, *Russ. J. Phys. Chem.*, **33**, 344-8(1959).
55. N. Dhahanjayan, *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1006-11(1970).