

КАТОДНОЕ ОТЛОЖЕНИЕ МЕТАЛЛИЧЕСКОГО МАРГАНЦА ИЗ ВОДНЫХ РАСТВОРОВ

Р. И. Агладзе *

Лаборатория кафедры технологии электрохимических производств Московского химико-технологического института им. Менделеева

Введение

Попытки получать металлический марганец электролизом неоднократно делались, начиная с 1854 г., когда Бунзен впервые провел опыты электролиза хлористого марганца. Литературный обзор этих работ на 1938 г. приведен в специальной диссертации [1]. Несмотря на обилие работ, выполненных в этом направлении, получить толстый слой плотного катодного отложения металлического марганца (около 3 мм) за границей удалось, видимо, только работникам Горного бюро США [2].

Потенциал выделения марганца имеет более отрицательное значение по сравнению с потенциалом выделения водорода; поэтому при электролизе водных растворов солей марганца не удается совсем прекратить разряд водородных ионов на катоде. Ясно, что чем меньше значение pH католита, тем количество водорода, выделяющегося одновременно с марганцем, будет больше. Следовательно, в католите должна поддерживаться, по возможности, щелочная среда. Однако столь сильного подщелачивания католита, при котором стало бы возможным выпадение хлопьев гидроокиси марганца, следует избегать. Следует указать, что количество выделяемого водорода сильно зависит от температуры электролита и плотности тока. Чем выше температура, тем больше выделяется водорода. Чем больше плотность тока, тем скорее катод покрывается дендритами марганца, а на такой дендритной шероховатой поверхности выделение водорода облегчено, с чем связано уменьшение выхода по току для марганца (в зависимости от продолжительности электролиза).

Электролизеры

Для получения металлического марганца электролизом водных растворов большое значение имеет конструкция электролизера. Ниже мы описываем несколько опытных электролизеров, успешно эксплуатируемых нами.

Первый наш электролизер представлял стеклянный цилиндрический сосуд, в котором помещались две алундовые чаши, служившие диафрагмами. Между чашами подвешивался катод. Эта ванна, в которой была проведена серия опытов не только с серноокислыми и соляноокислыми электролитами, но и с другими, уже описана в литературе [3].

Для непрерывного получения металлического марганца при большой плотности тока (10 А/дм^2) была сконструирована ванна с непре-

* При проведении отдельных опытов автору оказывали содействие М. М. Хомякова и В. Н. Модестова.

рывно движущимися катодной лентой или проволокой [4]; однако из-за громоздкости эта ванна эксплуатировалась недолго.

Неплохо работала лабораторная ванна, приспособленная из четырехугольной аккумуляторной банки (рис. 1). Вдоль стенок банки

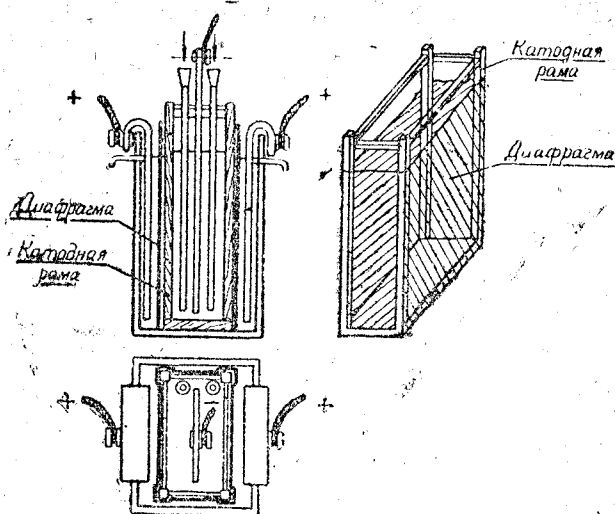


Рис. 1. Электролизер для получения металлического марганца с диафрагмой из асбестовой ткани

спускались два свинцовых анода. Между ними вставлялась обшитая асбестовой тканью деревянная рама, скрепленная деревянными же шпильками. Во внутреннюю часть этой рамы помещался катод. Электролит через трубки, опущенные ко дну катодной ячейки, просачивался сквозь диафрагму в анодные ячейки. Из последних ячеек электролит отводился на фильтрование и нейтрализацию. Нейтральный электролит снова поступал в катодное пространство ванны. Часто нейтрализацию образующейся на аноде кислоты мы производили в самой ванне. Для этого в анодное пространство с успехом добавлялись химически чистые $MnCO_3$, $(NH_4)_2CO_3$ и даже $NaHCO_3$.

Хорошо зарекомендовали себя кислотоупорные керамиковые диафрагмы, изготовлявшиеся из измельченной до 1,0 мм шихты. Состав шихты: а) кислотоупорная часовая глина (30—40%); б) кислотоупорная глина, предварительно обожженная и молотая (40—50%); в) древесные опилки (30—10%), иногда опилки на 20% заменялись поваренной солью. Формование производилось после тщательного перемешивания массы. Диафрагмы обжигались после 1200—1400°. Обожженные диафрагмы содержали 35% Al_2O_3 и 57% SiO_2 . В зависимости от добавленного количества опилок и соли были получены диафрагмы различной пористости. Обожженные диафрагмы травились в течение 2 дней в крепкой соляной кислоте и после промывки заделывались кислотоупорной замазкой в стеклянные ванны. Ванна с керамиковой диафрагмой при катоде из нержавеющей стали, свинцовых анодах и межэлектродном расстоянии в 7 см для достижения на электродах плотности тока в 2 А/дм² требовала напряжения в 4,0—4,2 В.

В ванне с отдельно циркулирующими анолитом и католитом (рис. 2) были получены не только металлический марганец и MnO_2 , но и довольно концентрированная серная кислота. Концентрацию H_2SO_4 в отработанном электролите можно сильно увеличить путем пропускания через анолит SO_2 . Окисление SO_2 в SO_3 происходит за

счет раскисления высоковалентных соединений марганца. Понятно, что при наличии в анолите SO_2 других легко окисляющихся ионов количество образующегося MnO_2 сильно уменьшается. О каталитическом действии солей марганца при окислении SO_2 уже сообщалось в литературе [5].

После пропускания через анолит SO_2 концентрацию H_2SO_4 удалось поднять до 25%. Наиболее концентрированный по отношению к H_2SO_4 анолит был получен с электролизера с двойными керамиковыми диафрагмами (рис. 3). В пространство между диафрагмами подавался электролит со взмученным MnCO_3 или $\text{Mn}(\text{OH})_2$, иногда туда же вводился аммиак. При повышении концентрации H_2SO_4 в анолите, проникающая через первую, установленную ближе

к аноду, диафрагму серная кислота нейтрализовывалась в пространстве между диафрагмами и не могла подкислять католит.

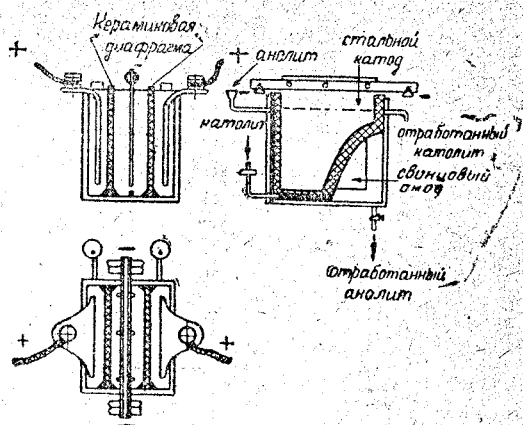


Рис. 2. Ванна с керамиковыми диафрагмами и отдельно циркулирующими анолитом и католитом

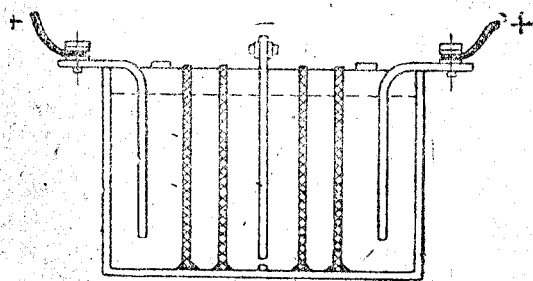


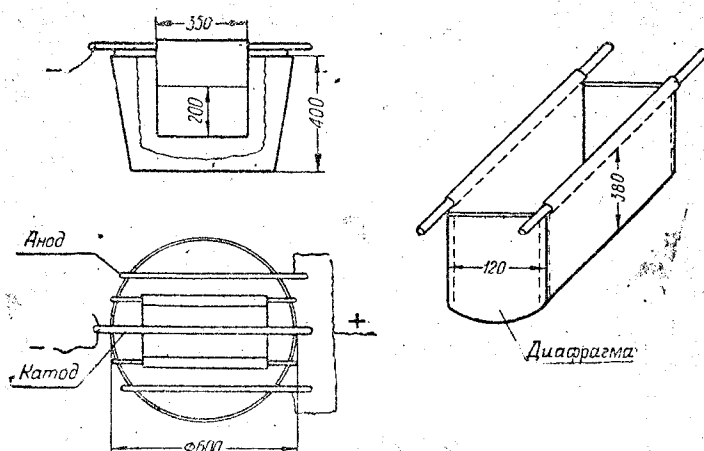
Рис. 3. Ванна с двойными керамиковыми диафрагмами для получения металлического марганца и H_2SO_4

результате анодного окисления ионы высоковалентного марганца не могут проникать к катоду и расстраивать процесс отложения металла.

Круглая, изготовленная из дуба ванна (рис. 4), более года эксплуатировалась нами с непроточным электролитом. Нейтрализация образованной H_2SO_4 и пополнение расхода марганца производились путем периодического добавления (обычно через 4 часа) в анолит водного раствора аммиака и в католит концентрированного раствора MnSO_4 . Несмотря на отсутствие холодильника, электролит в этой ванне не перегревался при комнатной температуре, благодаря большой поверхности испарения. Ввиду большого объема анолитного пространства, кислотность за 4 часа электролиза сильно не повышалась и pH католита оставался постоянным. Материальный баланс работы этого электролизера за 24 часа сведен в табл. 1.

На рис. 5 дана зависимость pH и кислотности от места взятия пробы. Эти данные показывают, что католит подкисляется в нижних слоях сильнее, что связано с накоплением имеющей больший удельный вес H_2SO_4 на дне ванны.

Результаты 9 опытов, проведенных в трехячейковой деревянной ванне, сведены в табл. 2.



ис. 4. Деревянная ванна с диафрагмой из плотной ткани для непроточного электролита на силу тока около 30 А

При всех описанных выше конструкциях ванн выгрузка собираемой на дне анодных ячеек MnO_2 была связана с трудностями и требовала длительной остановки ванны. Для более удобного удаления

ТАБЛИЦА 1

№ п/п	Приход		№ п/п	Расход	
	Что, куда и когда загружено	Суммарно загружено кг		Что и откуда выгружено (+ потери)	Суммарно выгружено кг
1	В катодную ячейку электролита, при пуске ванны содержащего (в кг): $(NH_4)_2 SO_4$ 4,000 $MnSO_4$ 0,400 H_2O 17,600	22,000	1	Из катодной ячейки металлического марганца *	0,400
2	В катодную ячейку электролита, при пуске ванны содержащего (в кг): $(NH_4)_2 SO_4$ 16,000 $MnSO_4$ 1,600 H_2SO_4 1,500 H_2O 68,900	88,000	2	Электролита из катодной ячейки, содержащего (в кг): $(NH_4)_2 SO_4$ 4,180 $MnSO_4$ 0,470 H_2O 19,550	24,200
3	В катодную ячейку (во время работы) сульфатного раствора, содержащего (в кг): $MnSO_4$ 2,080 H_2O 5,920	8,000	3	Электролита из анодной ячейки, содержащего (в кг): $(NH_4)_2 SO_4$ 17,100 $MnSO_4$ 1,600 N_2SO_4 1,470 Двуокиси марганца ** 400 H_2O 71,710	92,280
4	В анодную ячейку (во время работы) нашатырного спирта, содержащего (в кг): NH_3 0,400 H_2O 2,000	2,400	4	Потери (испарение, разбрызгивание, разложение, утечки)	3,520
Итого . . .		120,400	Итого . . .		120,400

* Анализ металлического марганца (в %): Mn 99,95; S 0,028; C 0,01; Fe 0,008; Cu + Ni следы.

** Анализ двуокиси марганца (в %): MnO_2 77,51; MnO 8,58; CO_2 0,31.

MnO_2 из ванны мы начали укладывать диафрагмы между отдельными U-образными рамами, стягивавшимися на подобие рамного фильтр-пресса общей плитой с помощью зажимного винта. На рис. 6 показан фотоснимок такого многоячейкового опытного электролизера на 250 А. На рис. 7 показан фотоснимок катодов и отслоенных пластинок металлического марганца.

При употреблении большой плотности тока катод покрывается дендритами марганца. На рис. 8 показан фотоснимок сильно дендритного отложения марганца. На рис. 9 показана фотография поверхности толстого (5 мм) катодного отложения марганца. Начавшиеся портиться катодные отложения показаны на рис. 10 и 11. На рис. 12 приведена фотография отдельного дендрита, выросшего на катоде в течение 10 дней непрерывного электролиза. На рис. 13 дана микрофотография электролитического марганца.

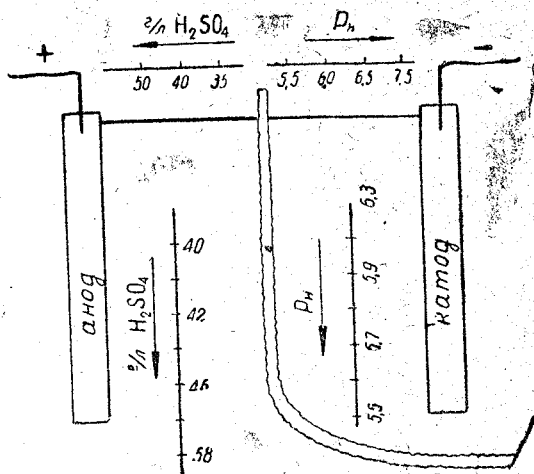


Рис. 5. Увеличение кислотности электролита в действующей ванне от катода к аноду

На рис. 12 приведена фотография отдельного дендрита, выросшего на катоде в течение 10 дней непрерывного электролиза. На рис. 13 дана микрофотография электролитического марганца.

ТАБЛИЦА 2

№ п/п	Продолжительность электролиза час	Катодная плотность тока A/dm^2	Напряжение V	Выход по току %	Расход электро-энергии квч	Получено металличе-ского марганца кг	Анализ полученного металла				
							Mn %	S %	Fe %	P %	C %
1	100	2,1	4,2	56,0	7,8	1,168	99,92	0,030	0,004	~0,001	0,01
2	40	2,0	4,15	49,5	8,6	0,594	99,91	0,027	0,003	~0,001	0,02
3	170	2,2	4,2	50,4	8,62	2,570	99,95	0,032	0,004	~0,001	0,01
4	36	2,8	4,5	46,5	8,9	0,504	99,93	0,035	0,002	~0,001	0,01
5	80	2,2	4,2	49,8	8,7	1,190	99,89	0,040	0,001	Следы	0,02
6	48	2,2	4,2	70,1	6,15	1,050	99,92	0,020	Следы	—	0,01
7	24	2,2	4,2	68,0	6,33	0,490	99,90	0,018	0,004	~0,002	0,03
8	250	2,1	4,2	46,0	6,3	3,490	99,91	—	0,003	—	0,02
9	100	2,1	4,15	80,0	6,0	2,460	99,85	0,020	0,005	0,001	0,02

Катодное осаждение металлического марганца нам удавалось при использовании электролита, который содержал от 210 до 150 г/л $(NH_4)_2SO_4$ и от 70 до 20 г/л $MnSO_4$ при pH католита 6,5—8 и температуре электролита в ванне 20—25°. Катоды изготавливались из нержавеющей стали, содержащей 18% Cr, 8% Ni, 0,5% Ti и 0,7% Mn. Содержание свинца в анодах составляло 99,9%. При нечистом свинце наблюдались отклонения от нормального процесса катодного высаживания марганца, особенно первое время, пока еще аноды полностью не покрылись защитным слоем MnO_2 . Финк [8] рекомендует аноды состава: 30—50% Sn, 0,3—0,4% Co и остальное свинец. Указание Финка о том, что на таких анодах MnO_2 при электролизе вовсе не образуется и это, якобы, позволяет работать без диафрагмы, нами не подтверждается. Нами делались попытки заменить свинцовые аноды анодами из ферросилиция и MnO_2 . При работе свинцовые аноды покрываются толстыми наслоениями MnO_2 . Время от времени аноды приходится встряхивать для того, чтобы наслоенная

двуокись марганца, увеличивающая омическое сопротивление ванны, отслаивалась. Средний срок службы 5-миллиметрового анода 2 года. Однако, в зависимости от содержания хлоридов и других примесей

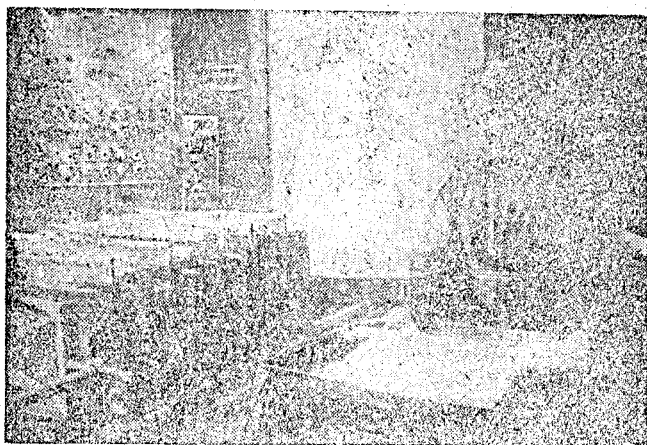


Рис. 6. Опускание катода с отложением, вынутого под током из опытного электролизера на 250 А в сосуд для оксидирования

в электролите, срок службы анодов может сильно колебаться в ту и другую сторону.

Одной из особенностей наших электролизеров была та, что ток подводился к катодам с помощью гибких шин, благодаря чему возможно было производить как опускание, так и выгрузку катодов под током. Вынутые из ванны под током катоды с отложением марганца оксидировались в растворе бихромата калия для того, чтобы поверхность марганца не теряла впоследствии своего серебряного

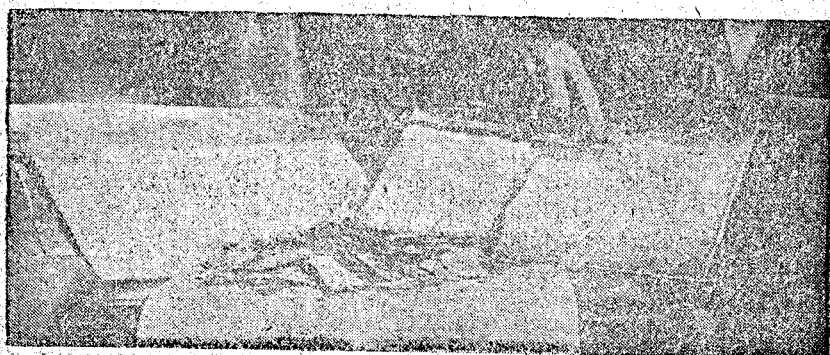


Рис. 7. Катоды и отслоенные пластинки металлического марганца.

блеска. На рис. 6 показано опускание вынутого из ванны под током катода в сосуд для оксидирования. Тот факт, что оксидированные катодные отложения, хранившиеся у нас более 4 лет, не потускнели, дает нам основание предположить, что в ближайшем будущем марганец найдет применение и в гальванотехнике. Особенно хорошо оксидируется металлический марганец в крепкой азотной кислоте. На возможности применения марганцевых покрытий уже указывалось в литературе [9].

Схема процесса

Требуемые для электролиза растворы сульфата марганца нами готовились из ферромарганца или пиролюзита. Выщелачивание пиролюзита велось серной кислотой с добавкой глюкозы при 80° . Полученный сульфат до электролиза подвергался тщательной очистке. Полнота извлечения марганца из пиролюзита не превышала 60%. На рис. 14. показана схема процесса получения марганца из ферромарганца. В табл. 3 сведены результаты опытов. Ферромарганец выщелачивался отработанным электролитом, содержащим H_2SO_4 и MnO_2 . Перешедшее в раствор железо окислялось электролитической двуокисью и осаждалось в виде $Fe(OH)_3$, который отделялся от нейтрального раствора фильтрованием. Потери H_2SO_4 и $(NH_4)_2 SO_4$ периодически пополнялись.

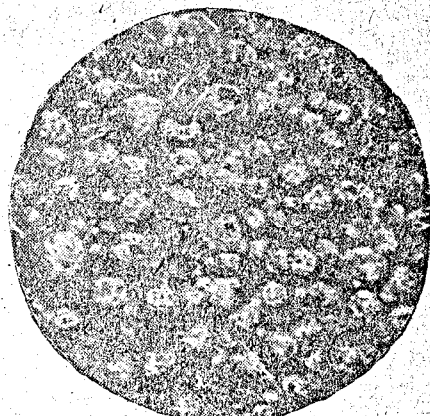


Рис. 8. Фотография дендритов металлического марганца, выросших на катоде при большой плотности тока

Очистка электролита

Часто наблюдаемые при электролизе неполадки в основном относятся к плохой предварительной очистке электролита. Гидроокись железа выпадает при значении pH, равном 4,6, а гидроокись марганца при pH, равном 7,5—8,5; следовательно, если окислить железо и подщелочить раствор, можно осадить железо, а марганец оставить в растворе.

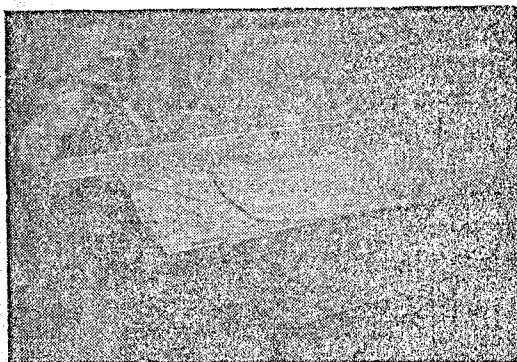


Рис. 9. Фотоснимок катода с отслоенным с него отложением марганца. Вес отслоенного с этого катода металла превышал 3,5 кг, а толщина 0,5 см.

Табл. 4 показывает, что при подщелачивании раствора до получения значения pH, равного 7, мы отделяем не только железо, но и гидроокиси других металлов, например, алюминия. Что касается никеля и кобальта, то хотя гидроокиси этих металлов и начинают осаждаться при значениях pH, меньших 7, все же

осадить никель и кобальт из электролита одним подщелачиванием без больших потерь марганца не удавалось.

Имея в виду полное осаждение никеля и кобальта, мы вели работу в двух направлениях: мы исследовали осаждение путем цементации металлическим марганцем и осаждение в виде сульфидов.

Исходя из данных нормальных потенциалов, металлический марганец должен был бы вытеснять из раствора (цементировать) на много более электроположительные никель и кобальт. Полученный электролитическим путем металлический марганец вводился в раствор в

тонко измельченном состоянии в количествах, начиная от эквивалентного по отношению ко всем выделяемым металлам и кончая трехкратным запасом. При этом наблюдалось бурное выделение водорода,

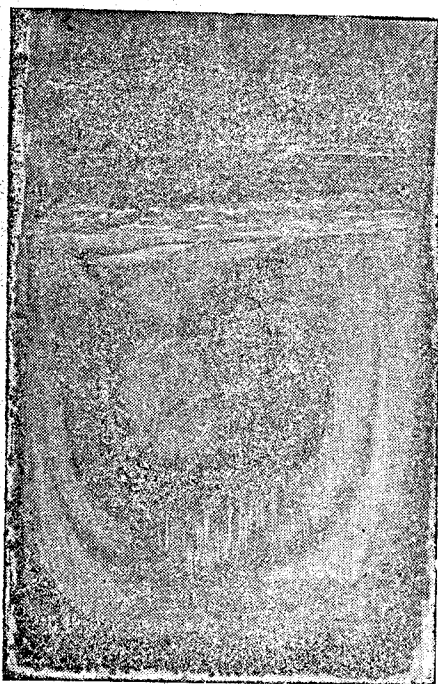


Рис. 10. Фотоснимок испортившегося катодного отложения марганца (отложение начало растворяться)

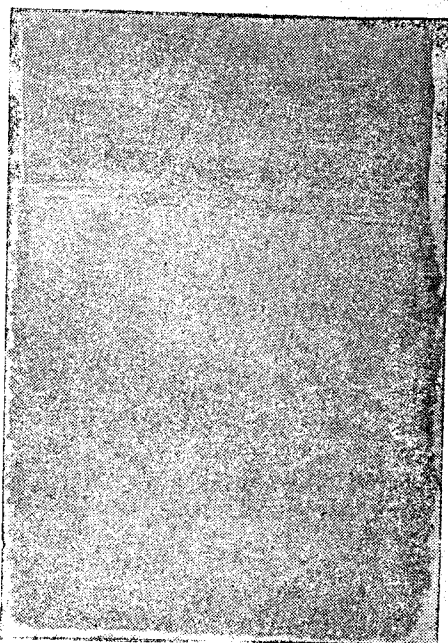


Рис. 11. Фотоснимок 4-миллиметрового отложения марганца (полученного из ванны с керамиковыми диафрагмами)

раствор приобретал щелочную реакцию, а из раствора выпадал осадок гидроокиси марганца. Выделение водорода наблюдалось даже на четвертый и пятый день, а никель еще оставался в растворе. О наличии никеля мы судим по появлению розового окрашивания при применении реакции Чугаева (проба с диметилглиоксимом). Вероятно, в данном случае мы имеем ту же аномалию, которая отмечается Из-

ТАБЛИЦА 3

№ опыта	Полнота извлечения марганца %	Выход по току %	Напряжение на электродах V
1	89,6	61,1	4,2
2	87,1	51,2	4,3
3	93,1	52,1	4,2
4	91,0	50,8	4,3
5	89,0	40,2	5,0

ТАБЛИЦА 4

Гидроокиси	pH
Al(OH) ₃	4,10
Fe(OH) ₃	4,12
Zn(OH) ₂	5,20
Cr(OH) ₃	5,30
Cu(OH) ₂	5,30
Fe(OH) ₂	5,49
Pb(OH) ₂	6,00
Ni(OH) ₂	6,60
Co(OH) ₂	6,81
Mn(OH) ₂	8,41
Mg(OH) ₂	10,49

гарышевым [10], указавшим, что никель плохо цементируется цинком и даже алюминием. Для полного выделения никеля мы пробовали добавлять к раствору медь и окись мышьяка, которые употребляют

в качестве катализаторов при цементации никеля цинком, но это также не дало удовлетворительных результатов. Электролитический марганец, прибавленный к растворам солей меди, весьма энергично

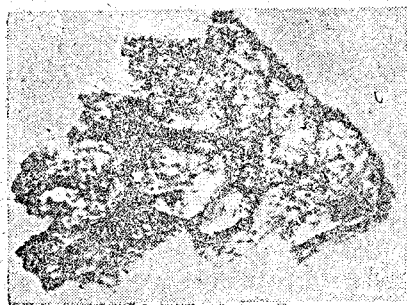


Рис. 12. Фотоснимок большого плотного дендрита металлического марганца, выросшего на катоде в течение 11-дневного непрерывного электролиза.

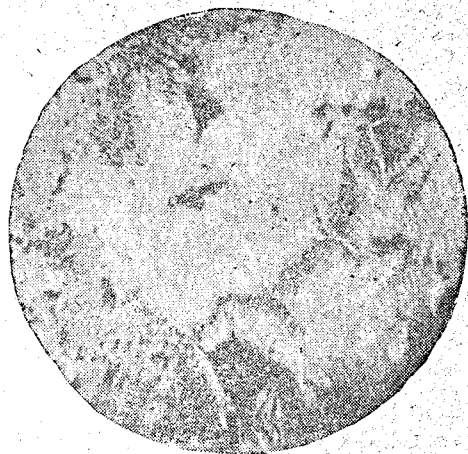


Рис. 13. Микрофотография поперечного среза отслоенной с катода пластинки электролитического марганца

и быстро выделяет из раствора медь, причем раствор сильно разогревается.

Приводимая нами таблица растворимости различных сульфидов (табл. 5) показывает, что примеси можно удалить из раствора путем добавки сульфидов (Na_2S , BaS или $(\text{NH}_4)_2\text{S}$). Растворимость сульфидов сильно зависит от pH раствора и поэтому процесс отделения

ТАБЛИЦА 5

Наименование сульфидов	Растворимость
MnS (телесного цвета)	$6,3 \cdot 10^{-7}$
MnS (зеленого цвета)	$5,6 \cdot 10^{-1}$
FeS	$3,4 \cdot 10^{-4}$
ZnS	$6,3 \cdot 10^{-3}$
CoS	$1,7 \cdot 10^{-4}$
NiS	$1,0 \cdot 10^{-5}$
CdS	$4,6 \cdot 10^{-6}$
PbS	$3,1 \cdot 10^{-9}$
CuS	$3,0 \cdot 10^{-19}$

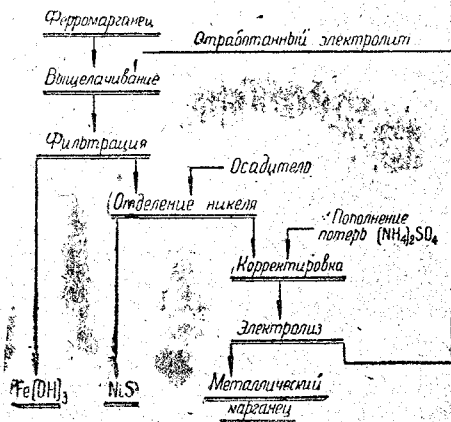


Рис. 14. Схема получения металлического марганца из ферромарганца

сульфидов не мог быть изучен без точного контроля pH. При измерении pH мы пользовались стеклянным электродом, так как для марганцевых растворов измерения pH, произведенные с хингидронным, водородным и сурьмяным электродами, не дали точных результатов.

Точное регулирование pH растворов имеет большое значение не только для процесса осаждения никеля и кобальта в виде сульфида,

но и для осаждения железа в виде гидроокиси, а также для отложения металлического марганца на катоде при электролизе. Схема установки со стеклянным электродом, собранной для непрерывного измерения pH, приведена на рис. 15. Стеклянный шарик (чувствитель-

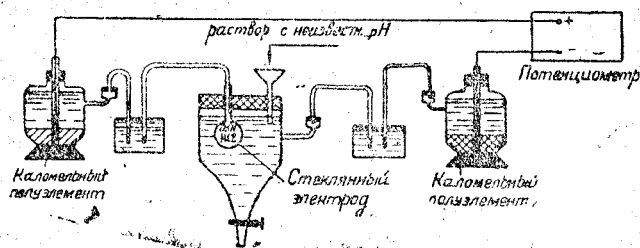


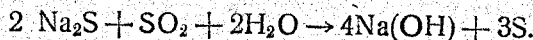
Рис. 15. Схема установки для непрерывного измерения pH электролита с помощью стеклянного электрода

ная стеклянная пленка) нами выдувался из стекла следующего состава: 28% Na_2O , 8% MgO и 64% SiO_2 . Этот состав рекомендован Пасинским [11]. Работая со стеклом указанного состава, можно измерять pH в пределах 2,0—9,0 с точностью до 0,03—0,05 в значении pH (при применении простого потенциометра отечественного производства [ЦНИЛКИП]).

Опыты показали, что, чем выше pH раствора, тем скорее осаждаются никель и кобальт. После сульфидной очистки растворов со значением pH, меньшим 4,5, получались неудовлетворительные электролиты для последующего катодного выделения марганца.

Мы изучали возможность полного удаления сульфидов из растворов, содержащих различные металлы. Опыты проводились с растворами, экв. содержавшими по анализу 2,012 г-экв. MnSO_4 , 0,0321 г-экв. CuSO_4 и 0,032 г-экв. NiSO_4 в 1 л. Были взяты 25 колб с указанным раствором, причем в каждую из них были добавлены порции Na_2S , постепенно увеличивавшиеся от колбы к колбе. Добавлением соответствующих количеств воды достигалось постоянство разбавления во всех колбах. После подогрева до 70° в растворах, взятых из колб, качественно определялось наличие металлов. Таким путем было установлено, что медь переходит в осадок при добавлении почти эквивалентного количества сульфида и не требует избытка осадителя. Кобальт и никель выделяются совместно и всегда требуют применения избытка осадителя. При полном удалении всех примесей (никель, кобальт, медь) из раствора в виде сульфидов, марганец осаждался в количествах, равных 1—4% от общего содержания его в растворе. Полученные осадки сульфидов никеля, кобальта и меди хорошо отстаивались и отфильтровывались. При применении непогретых растворов осаждение никеля и кобальта замедляется; при наличии в растворе железа добавляемый Na_2S в первую очередь расходуется на осаждение его и только после осаждения железа начиналось осаждение никеля и кобальта*.

Если раствор, подвергавшийся очистке с помощью Na_2S , содержал сернистый газ, то он мутнел, видимо, от выделения серы:



Мутные, содержащие коллоидальную серу растворы плохо фильтруются.

* Шелтон рекомендует для более полной очистки электролитных растворов от никеля и кобальта осаждение последних в виде ксантогенатов [7].

При помощи сульфидной очистки растворов, полученных путем выщелачивания чистурских марганцевых руд, нами были изготовлены концентраты, содержавшие 3,21% никеля и 1,02% кобальта.

Пределы очистки растворов могут быть установлены на основании нижеприведенного примерного анализа электролита, из которого мы выделяли на катодах плотный металлический марганец высокой чистоты (в г/л):

MnSO ₄		70,5
(NH ₄) ₂ SO ₄		180
Fe и Cu	менее	0,006
Ni и Co	„	0,005
NO ₃ и Cl'	„	0,001
As и Sb	„	0,002

Выводы

1. В статье описаны лабораторные и крупнолабораторные электролизеры для получения металлического марганца, с помощью которых были получены отложения с содержанием 99,9% Mn. Толщина отложенного слоя марганца достигала 0,5 см. Вес марганца, снятого с одного катода, превышал 3 кг.

2. При проведении исследования составлен материальный баланс электролизера. Достигнуто 90% извлечение марганца при работе на ферромарганце. Определены выходы по току для марганца при электролизе MnSO₄. Проведены длительные опыты (до 250 часов) непрерывного наращивания марганца.

3. Описаны опыты по очистке растворов путем подщелачивания, добавки сульфидов и цементации металлическим марганцем.

4. Определен расход электроэнергии (6—9 квч на 1 кг электролитического марганца).

ЛИТЕРАТУРА

1. Агладзе. Электролиз солей марганца с целью получения металлического марганца. Диссертация, МХТИ им. Менделеева (1938).— 2. Dean, Anderson, Moss a. Ambrose. United States Bureau of Mines. Report of Investigations, Manganese and its Alloys, XI, No. 3477 (1939).— 3. Агладзе. Тр. МХТИ им. Менделеева, 5, 93 (1940); 7, 112 (1940); сов. авт. свид. 59273 и 59306.— Агладзе. Металлург, 9, 16—33 (1939); Горный журнал, 12, 40 (1939); Behr. Metal Industry, London, 56, 12, 265 (1940).— 5. Каштанов и Олешук. ЖОХ, 8, 4, 341 (1938).— 6. Shelton a. Koster. Engineering and Mining Journal, 137, 10, 510—514 (1936).— 7. Shelton a. Royer. Trans. Am. Electrochem. Soc., 74, 447 (1938).— 8. Flink a. Colodney. Trans. Am. Electrochem. Soc., 76, reprint 5 (1939); 73, 567 (1938).— 9. Oaks a. Bratt. Trans. Electrochem. Soc., 69, 567 (1936); 71, 279 (1937); Bratt, Taylor a. Edwards. Trans. Electrochem. Soc., 73, 327 (1938); 73, 337 (1938); Агладзе. Бюлл. Всесоюз. хим. о-ва им. Менделеева, 5, 41 (1940); 5, 29 (1941).— 10. Изгарышев. Теория и практика выделения металлов в свете современной электрохимии (1936).— 11. Пасинский. ЗЛ, 8, 871 (1939).

Поступило в редакцию
13 ноября 1940 г.