

셀로판과 폴리아크릴아미드 겔내에서의 무기결정성 침전막의 생성과 특성

최 정 균 · 김 주 봉*

부산전문대학 공업화학과 · *동아대학교 화학공학과

(1989년 5월 15일 접수)

The Formation and Characteristics of Inorganic Crystalline Precipitation Membrane in Cellophanes and Polyacrylamide Gels

Jung-Gyun Choi and Joo-Bong Kim*

Department of Industrial Chemistry, Pusan Junior College, Pusan 616-092, Korea

*Department of chemical Engineering, College of Engineering, Donga University, Pusan 604-714, Korea

(Received May, 15, 1989)

요 약 : 셀로판지를 통과시키거나 겔내에서 옥살산염과 CaCl_2 , BaCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 수용액의 상호확산에 의하여 무기결정성 침전막을 각각 생성 시켰으며, 무기결정성침전막의 특성을 연구하였다. 그리고 셀로판지 또는 겔내에서 옥살산침전물의 생성속도를 시간의 함수로 막진 위의 측정에 의하여 연구하였다. 옥살산칼륨염을 함유한 폴리아크릴아미드겔을 여러가지 무기염의 수용액과 각각 접촉반응시켰으며 겔과 용액상에서의 전해질농도가 체계적으로 변화하였다. 이때, 특정농도 (C_s^*) 가 존재하며, 이러한 특정농도 (C_s^*) 이하에서만 옥살산 침전물의 침전영역이 성장하고 있음을 알수있으며, 특정농도 (C_s^*) 이상에서 침전영역의 성장은 최대 2mm 자란 후 멈추었다.

Abstract : It was investigated the characteristics of inorganic crystalline precipitation membrane that were formed by interdiffusion of aqueous solution of CaCl_2 , BaCl_2 , $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ and oxalate salts across cellophane skins or within gels. And the kinetics of formation of oxalate precipitates in cellophane skins or gels was also studied by measurements of the membrane potential as a function of time. Polyacrylamide gels containing potassium oxalate were brought into contact with various inorganic aqueous solutions respectively. The electrolyte concentrations in the gel phase and in the solutions are varied systematically. There exists a characteristic concentration (C_s^*) below which advancing precipitation zones of oxalate precipitates in the gel are observed. Above this concentration the precipitation zones did not grow after advancing for about 2mm maximally.

서 론

최근막을 이용한 투과법^{1~5}이 공업제품의 정제, 금속물질의 분리, 폐수처리, 담수화, 기체의 분리⁶, 인공폐에 이용되는 실리칸고무,⁷ 인공신장기⁸ 등 다방면에 이용되고 있으며, 막의 제조 및 개발에 관한 연구가 많이 진행중에 있다. 그러나 국내에서는 별로 생산되지 않고 또한 가격이 고가이므로 이용하는 데 많은 어려움이 있다.

무기결정성 $BaSO_4$ 침전막은 $Ba(OH)_2$ 와 H_2SO_4 용액을 셀로판지에 통과 시키거나 켈내에서 두 용액의 상호확산에 의하여 생성시킬 수 있으며 Fig. 1은 투과반응 메카니즘을 도시한 것으로 $BaSO_4$ 결정은 Ba 염의 용액에서 Ba^{2+} 을 선택적으로 흡착하여 양전하를 가지며, 황산또는 알칼리염과 접촉하는 $BaSO_4$ 결정은 SO_4^{2-} 을 선택적으로 흡착하여 음전하를 가지게 된다. 따라서 무기결정성 침전막은 양극성을 띤 선택흡착능이 있어²⁸ 공업적 응용범위가 넓으므로 많은 연구가 필요하다.

지금까지 알려진 침전막의 제조에 관한 연구로는 P. Hirsch-Ayalon 이 침전막 합성의 기초가 되는 여러가지 사실^{9~11}을 밝혔으며, $BaSO_4$ 셀로판 막에서의 막전위식,¹² 막의 성질,¹³ 투과성¹⁴ 등 계의 성질에 대하여 연구 발표하였다.^{12~23}

P. Hirsch-Ayalon,¹⁸ E.P. Honig,^{24~25} G.Bähr²²

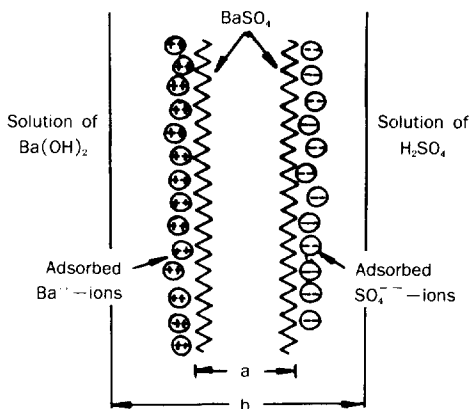


Fig. 1. $BaSO_4$ precipitate within a cellophane sheet: a: $BaSO_4$ precipitate, b: within a cellophane sheet.

등은 침전막의 특성, R.D. Reinhardt²⁶, D.Woermann²⁷ 등은 $BaSO_4$, $SrSO_4$, $PbSO_4$ 의 침전영역을 켈내에서도 관찰하였으며, 이때의 침전영역은 적당한 조건하에서 막의 성질을 얻을 수 있다고 발표하였다.

그러나 셀로판지 또는 폴리아크릴아미드 켈을 지지층으로 하여 옥살염용액과 무기염용액을 사용한 침전막의 생성에 관한 연구는 별로 알려져 있지 않다.

본 연구는 셀로판지 또는 켈을 지지층으로 하여 potassium oxalate 용액을 여러 종류의 무기염수용액과 접촉, 반응시켜 무기결정성 침전막을 제조하였으며, 이때 생성된 침전막의 전기화학적 특성을 막 전위차, 전류-전압곡선의 측정으로 조사하였으며, 지지층이 켈인 경우 침전영역의 변화속도로 유효확산계수를 구하였으며, 침전영역의 성장에 미치는 농도의 영향을 조사하여 침전막의 형성과정과 전달특성을 연구하였다.

실 험

지지층 및 시약의 제조

지지층으로는 셀로판지와 폴리아크릴아미드 켈을 사용하였으며 이러한 켈의 제조방법을 Table 1에 표시하였다. 제조한 켈을 시험관(길이 10cm, 내경 1cm)에 주입할 때에는 공기의 기포가 생기지 않도록 감압시켜 공기를 제거하고 주사기를 사용하여 조용히 주입한 후 켈이 새어나지 않도록 필름막으로 시험관을 꼭조이게 덮었다. 셀로판지는 시판중인 것으로 Kalle Co. (Wiesbaden)을 사용하였으며 그 특성은 Table 2와 같다. 그밖에 실험에 사용한 시약은 모두 특급시약으로 Merck Co. (Darmstadt)를 각각 사용하였다.

실험장치 및 방법

막 전위

막 전위 측정에 사용한 장치는 Fig. 2와 같이 셀로판막을 M에 끼워 고정시키고 두 종류의 수용성 전해질용액을 농도를 같게 하여 K_1, K_2 에 채웠으며,

Table 1. Prepatation of Polyacrylamide Gel

Solution A	contanins 0.23ml TEMED(N,N,N',N'-tetra-methyl ethylene diamine) dissolved in 100ml aqueous $K_2(COO)_2$ solution
Soultion B	contains 30g acrylamide and 0.8g N,N'-methylene bisacrylamide dissolved in 100ml aqueous $K_2(COO)_2$ solution
Solution C	contains 0.235g $K_2S_2O_8$ dissolved in 100ml aqueous $K_2(COO)_2$ solution
Standard Solution	Soltion A : Solution B : Water = 1 : 2 : 1 (volume ratio)
Gel	Standard solution : Solution C = 1 : 1 (volume ratio)

Table 2. Characterization of Cellophane Skins (Kalle, Wiesbaden) ($C^*=1\text{mol} / \text{dm}^3$)

	P350	Nadir Special
Thickness in dried state (μm)	22	55
Thickness in swollen state (μm)	46	115
Water content in % of swollen material	63.3	60.2
Fixed ion concentration (coo^-)	$2.10 \cdot 10^{-3} C^*$	$6.10 \cdot 10^{-3} C^*$

제조시간은 60-160hr으로 하였다. 상 사이의 전기전위차를 두개의 같은 Calomel 전극 (Ingold Co. Frankfurt)으로 유도하여, Digital Electrometer (Keithley Co. Model 616)로 전위차를 측정하였으며, Digital Amperemeter (Keithley Co.)로 전류의 강도를 측정하였고, 전류의 일정유지를 위하여 Potentiostate (Wenking Potentiostate Model ST7 2, Bank Electronic Co. Göttingen)를 설치하였다.

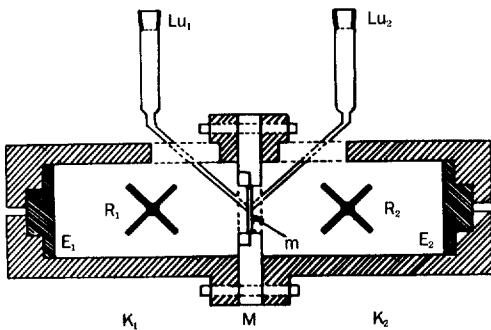


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus for permeation of two ions. Lu₁, Lu₂:Luggin capillaries, R₁, R₂:magnet stirrer, m: membranes, M: membrane support, E₁, E₂:electrode, K₁, K₂: for electrolyte solution

겔내에서의 침전영역

침전영역의 실험장치는 Fig. 3와 같으며 Table 1에서 제조한 기지농도의 옥살염을 함유하는 폴리아크릴 아미드겔로 완전히 채운 시험관을 잘 교반된 기지농도의 무기염용액과 반응시켜 겔내에서의 결정성막의 성질을 가진 침전층의 형성여부와 침전영역의 변화속도를 관찰하였다. 계의 온도는 상온으로하여 접하는 끝면을 개방시켜 놓은채로 시험관을 수직으로 설치하였다.

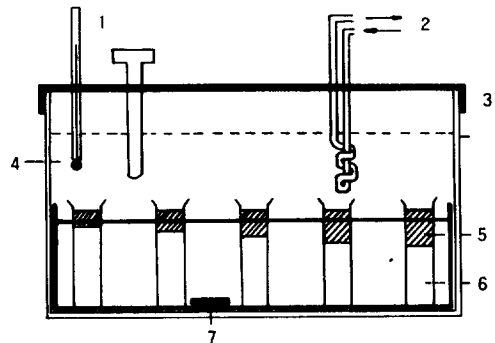


Fig. 3. Schematic diagram of experimental apparatus for precipitation zones in gels: 1. thermometer, 2. cooling water, 3. lid, 4. solution of ionic species A, 5. precipitation zone within gel, 6. gel with ionic species B, 7. magnet stirrer.

결과 및 고찰

막 전위의 측정

부기결정성 침전막의 생성속도는 시간과 전위차의 측정에서 알수있으며 침전영역은 상의 다른 이온종에 대하여 서로다른 확산저항을 나타낸다. Fig. 4는 0.1C⁺K₂(COO)₂와 농도가 같은 CaCl₂용액을 셀로판지에서 상호접촉시켜 생성한 Ca(COO)₂ 침전막에서의 전위차와 시간과의 관계를 도시한 것으로 초기의 막 전위 값은 시간의 변화에 약간 감소하였으나 2.5분후 전위차는 급격히 증가한후 평형에 도달하였으며 이때 막 전위는 약 120mV이었다. 이는 확실한 막의 층이 형성된후에야 막의 성질을 가지는 침전영역이 존재함을 의미한다.³¹ 실험의 초기에 막 전위값이 감소하는것은 다음 반응식과 같이 KCl이 생성되기때문이다.³¹

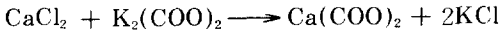


Fig.5는 0.1C⁺K₂(COO)₂를 함유한 겔을 농도가 같은 CaCl₂ 용액과 상호접촉시켜 생성한 Ca(COO)₂ 침전막에서의 전위차와 시간과의 관계를 도시한것으로 초기에 떨어진 전위값이 약 2.5시간 후에 다시 상승하기 시작하였으며 8.0시간후 70mV의 평형값에 도달하였다.

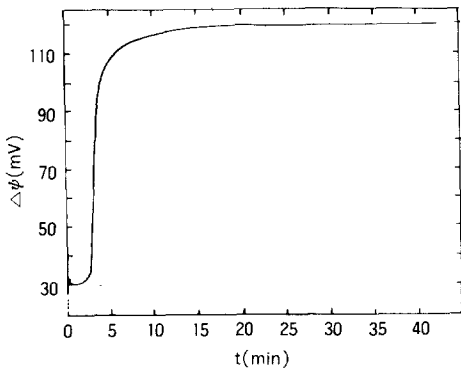


Fig. 4. Electrical potential difference $\Delta\psi(=\psi-\psi'')$ as function of time t during the formation of $Ca(COO)_2$ precipitation membrane in cellophane skin. $C'(CaCl_2)=0.1C^+/m / C''(K_2(COO)_2)=0.1C^+ : C^+=1mol / dm^3$

전류 전압곡선의 측정

Fig.6은 0.1C⁺의 K₂(COO)₂와 농도가 같은 CaCl₂ 용액을 셀로판지에서 상호확산시켜 생성된 Ca(COO)₂막의 전류와 전위차와의 관계를 도시한것으로 약 2~3분후, 전위차가 생기기 시작하여 약 10분후 I=0인곳에서 전위차가 120mV이었다. 이는 Ca(COO)₂ 막이 Ca²⁺와 접촉한영역은 음이온만 투과할수있는 음이온 교환막의 성질을, 반면에 COO⁻와 접촉한 영역은 양이온만 투과할수 있는 양이온 교환막의 성질을 각각가지는 정류성질이있는 막으로 행동하고 있음을 알았다.²⁸ Fig. 7은 Fig. 6과 동일한 게로 하였으나 지지층을 깬로 하였을

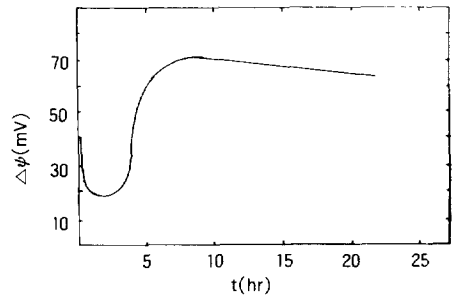


Fig. 5. Electrical potential difference $\Delta\psi(\psi-\psi'')$ as function of time t during the formation of $Ca(COO)_2$ precipitation membrane in polyacrylamide gel. $C'(CaCl_2)=0.1C^+/m / C''(K_2(COO)_2)=0.1C^+ : C^+=1mol / dm^3$

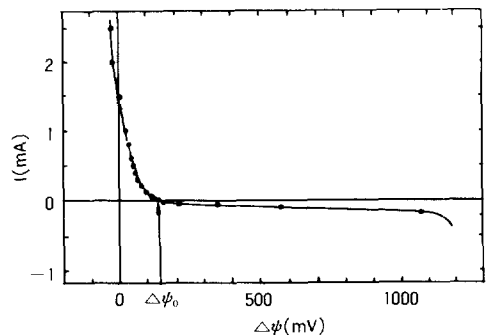


Fig. 6. Electric current I / voltage $\Delta\psi(=\psi-\psi'')$ characteristic of $Ca(COO)_2$ precipitation membrane generated by interdiffusion of $CaCl_2$ and $K_2(COO)_2$ solutions ($C_s(aq)=C_s(gel)=C_s=0.1C^+$) in cellophane skins. $\Delta\psi$: electrical potential difference, $\Delta\psi_0$: electrical potential difference at $I=0$

경우이다. 약 2.5시간 이후, 전위차가 생기기 시작하여 8.0시간후, $I=0$ 인곳에서 전위차가 약 70mV에 달하였으며 Fig. 6 과 유사한 결과를 나타내어 성장을 멈춘 침전영역은 역시 막으로 행동하고 있음을 알았다.

겔내에서의 침전 영역

기지농도의 $K_2(COO)_2$ 용액을 함유하는 겔을 기지농도의 $Pb(NO_3)_2$ 등의 무기염의 용액과 상호 접촉반응시켜 겔내에서 무기결정성 침전막의 침전영역을 만들었으며, Cathetometer로 습윤상태에서 침전영역의 두께를 재었다. Fig. 8 은 $0.05C^+$, 0.15

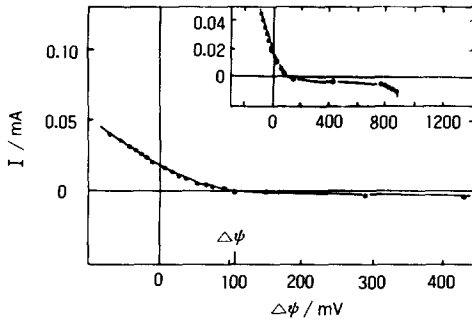


Fig. 7. Electric current I / voltage $\Delta\psi (= \psi - \psi'')$ characteristic of $Ca(COO)_2$ membrane generated by interdiffusion of $CaCl_2$ and $K_2(COO)_2$ solutions ($C_0=0.1C^+$) in polyacrylamide gel, diameter 7mm, thickness 5mm $\Delta\psi$: electrical potential difference, $\Delta\psi_0$: electrical potential difference at $I=0$

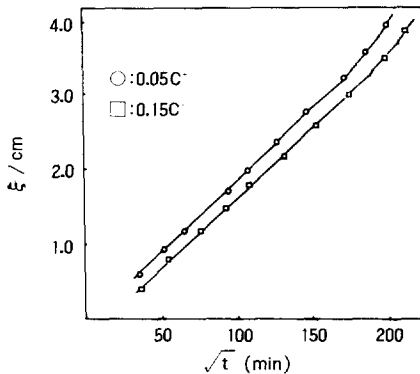


Fig. 8. Space coordinate ξ of the front of the precipitation zone relative to the phase boundary gel / aqueous solution as a function of time in system $K_2(COO)_2 / Pb(NO_3)_2 : C^+=1\text{mol} / \text{dm}^3$

$C^+ K_2(COO)_2$ 를 함유한 겔을 농도가 같은 $Pb(NO_3)_2$ 용액과 반응시켰을때의 결과이다. 침전영역의 두께(ξ)와 시간(\sqrt{t})과의 관계는 직선적으로 비례하였으며, 두께가 3.0cm 될때까지 약 30일이 경과하였고, 원점을 통과하지 아니하는것은 겔과 용액을 구분할수있는 상 경계의 불확실한 위치때문이며²⁶ 다른계에서도 유사한 결과를 나타내었다.

겔내의 침전영역에서 무기염 수용액 (A)과 겔 (B)의 농도분포는 다음과 같이 가정을 하면 식 (1)과 식(2)로 나타낼수 있다.^{29,30}

- (a) $A(aq) + B(gel) = AB(S)$ 에 의하여 침전이 생성된다.
- (b) 침전물의 생성에서 삼투현상의 영향은 무시한다.
- (c) A,B종은 같은 확산계수를 가진다.
- (d) 생성된 침전물 AB는 확산과정을 방해하지 아니한다.

$$C_A = C_A^0 (1 - \text{erf}(z) / K) \quad \text{for } x < \xi \quad (1)$$

$$C_B = C_B^0 ((1 - \text{erf}(z) / (1 - K)) \quad \text{for } x > \xi \quad (2)$$

$$Z = x / 2\sqrt{DT}$$

$$K = \text{erf}(\xi / 2\sqrt{DT})$$

여기서, D는 확산계수, X는 공간좌표, ξ 은 침전영역의 두께, erf(Z)는 error함수이며 C_A^0, C_B^0 는 겔과 용액의 경계상에서의 수용상 A와 겔상B의 농도를 각각 나타낸다.

두가지의 다른 확산시간에 대하여 식(1), 식(2)에서 계산된 겔내의 A,B의 농도분포 (C_A, C_B)를 Fig. 9 에 각각 도시하였다.

Fig. 9의 결과에서 시간 t에서의 침전영역은 $x=0$ 에서 $x=\xi$ 까지 확대되었으며, 침전영역의 두께 (ξ)는 시간의 함수임을 알수 있었다.

J.J. Hermans 등에 의하면^{29,30} 침전영역의 두께에서 식(3)이 성립하여, 식(1), 식(2)에서 미분계수 ($\partial C_A / \partial x$) ξ 와 ($\partial C_B / \partial x$) ξ 를 각각 계산하여 식 (3)에 대입하면 식(4)가 된다.

$$D(\partial C_A / \partial x) \xi = -D(\partial C_B / \partial x) \xi \quad (3)$$

$$C_A^\circ / (C_A^\circ + C_B^\circ) = \text{erf}(\xi / 2\sqrt{DT}) \quad (4)$$

Fig. 8과 다른 계에서의 기울기 $m(=\xi / \sqrt{t})$ 와 기지농도값 C_A°, C_B° 를 식(4)에 대입하면 유효 확산계수 D 값을 계산할수 있으며 $K_2(\text{COO})_2$ 를 함유한 겔을 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2, \text{CaCl}_2, \text{BaCl}_2$ 용액과 접촉반응 시켰을 때의 유효확산계수값은 Table 3과 같으며, $\text{Pb}(\text{COO})_2$ 막의 생성속도가 가장함을 알수있었

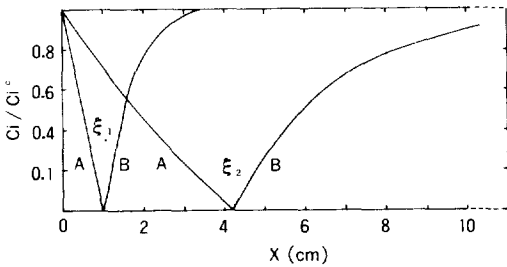


Fig. 9. Concentration profiles of C_A and C_B within a polyacrylamide gel for two different diffusion times calculated from Eq.(1)(2), x =space coordinate: ξ_1, ξ_2 =space coordinates of the front of the precipitation zone relative to the phase boundary gel/aqueous solution at two different diffusion times, $t_2 > t_1$.

다. 겔내의 침전형성에 미치는 겔과 수용상의 무기염의 농도와의 관계를 조사하기 위하여 10개의 시험관에 옥살염을 함유한 겔을 채운후, 같은 농도의 여러종류의 무기염의 용액을 접촉, 반응시켜 침전형성의 영역을 겔상과 수용액상에서의 전해질농도가 같은 조건하에서 실험, 조사하였다. 각각 여러농도에서 반복, 실험하여 침전성장을 멈춘 시험관갯수의 비율을 Table4에 나타내었다. 이때, 겔상과 용액상에서의 전해질 농도가 체계적으로 변화하였으며, 침전영역이 관찰되는 특정농도(C_s^*)가 존재함을 알았다. 이러한 특정농도(C_s^*)이하에서 침전영역을 관찰할수 있으며, C_s^* 이상에서는 침전영역이 성장되지 아니하며, C_s^* 의 좁은 농도범위에서 침전영역의 성장이 최대 2mm의 두께에 도달한 후 성장을 멈추었으며, 이는 침전물을 생성하는 이온에대한 불투과성 때문이다. 이러한 침전영역에서 막의 성질을 가지며 삼투성질을 나타낸다. Fig.10은 겔상과 수용액상에서의 전해질농도가 서로다른 조건하에서 $\text{Na}_2(\text{COO})_2(\text{gel})/\text{Pb}(\text{NO}_3)_2(\text{aq})$ 인 계에 대하여 겔 상에서 성장을 멈춘 침전영역에서의 시험관갯수의 비율을 도시한 것으로 C_s

Table 3. Effective Diffusion Coefficients D in Polyacrylamide Gels Obtained from Measurements of Thickness of Precipitation Zones as Function of Time: $C_s = C_s(\text{aq}) = C_s(\text{gel}) = C^+ = 1\text{mol} / \text{dm}^3$

System	$C_s(\text{aq})$	$C_s(\text{gel})$	$D \cdot 10^6$ $\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$
	C^+	C^+	
$K_2(\text{COO})_2 / \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.05	0.05	6.96 ± 0.12
$K_2(\text{COO})_2 / \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.1	0.1	6.63 ± 0.17
$K_2(\text{COO})_2 / \text{CaCl}_2$	0.3	0.3	3.10 ± 0.14
$K_2(\text{COO})_2 / \text{CaCl}_2$	0.4	0.4	2.63 ± 0.11
$K_2(\text{COO})_2 / \text{BaCl}_2$	0.2	0.2	4.84 ± 0.13
$K_2(\text{COO})_2 / \text{BaCl}_2$	0.3	0.3	5.70 ± 0.10

Table 4. Fraction of the Number of Test Tubes in which the Precipitation Zone as Stopped to Grow as Function of Concentration $C_s(\text{aq}) = C_s(\text{gel}) = C_s, C^+ = 1\text{mol} / \text{dm}^3$

System	Fraction						
	C_s / C^+						
	0.05	0.10	0.15	0.20	0.25	0.30	0.40
$K_2(\text{COO})_2 / \text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	0.	0.	0.1	0.2	1.0	1.0	1.0
$K_2(\text{COO})_2 / \text{CaCl}_2$	1.	0.1	—	0.5	1.0	1.0	1.0
$K_2(\text{COO})_2 / \text{BaCl}_2$	1.	0.	0.	—	0.1	0.1	1.0

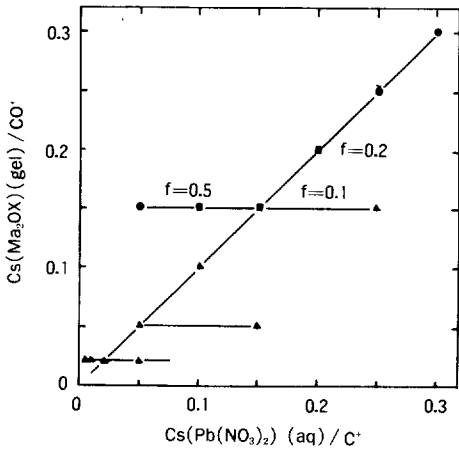


Fig. 10. Precipitation zones for the system $Na_2(COO)_2$ (gel) / $Pb(NO_3)_2$ with $Cs(gel) \neq Cs(aq)$; $C^+ = 1 \text{ mol} / \text{dm}^3$ \blacktriangle : $f=0$, \blacksquare : $0 < f < 0.4$, \bullet : $f=1$, f : fraction of the number of test tubes in which precipitation zones do not advance into the gel phase. $C^+ = 1 \text{ mol} / \text{dm}^3$

(gel) / $Cs(aq) > 3$ 에 대하여 (단, $Cs(gel)$, $Cs(aq)$ (C_s^*) 침전물 $Pb(COO)_2$ 는 겔상과 수용상의 경계층에서 형성되었으며 이때, 침전영역의 성장을 관찰할수 없었다.

결 론

옥살염용액을 셀로판지 또는 겔을 지지층으로 하여 염화칼슘, 염화바륨, 질산납의 무기염수용액과 접촉반응시켜 무기결정성 침전막을 생성시켰으며 전기화학적 특성과 겔내에서의 침전영역등을 실험, 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 겔내에서의 무기결정성 침전막은 셀로판지에서의 무기결정성 침전막의 전기화학적 특성과 유사하였다.

2. 옥살산 칼륨염용액을 함유한 겔내에서 염화칼슘, 염화바륨, 질산납의 무기염수용액으로 옥살산 칼슘, 옥살산바륨, 옥살산납의 무기결정성 침전막의 형성과정을 각각 구명하였다.

3. 겔내의 각 침전영역 두께로 부터 확산계수를 각각 구하였으며, 또한 어떤 특정농도 (C_s^*) 내에서

만 침전영역을 관찰할수 있었다.

4. 특정농도(C_s)에서 침전영역의 성장은 최대 2mm 두께에 도달한후, 멈추었다.

참 고 문 헌

1. N. N. Li, *AICHE J.*, **17**, 459(1971).
2. C. F. Reusch and E. L. Cussler, *J. Am. Chem. Soc.*, **19**, 736(1973).
3. R. W. Baker, M. E. Tuttle, D. J. Kelly, and H. K. Lonsdale, *J. Membrane Science*, **2**, 213 (1977).
4. K. H. Lee, D. E. Evans, and E. L. Cussler, *AICHE J.*, **24**, 860(1978).
5. E. M. Choy, E. F. Evans, and E. L. Cussler, *J. Am. Chem. Soc.*, **96**, 7085(1974).
6. T. Graham, *Phil. Mag.*, **32**, 402(1866).
7. K. Kammermeyer, *Ind. Eng. Chem.*, **49**, 1685 (1957).
8. B. J. Lipps, R. D. Stewart, H. A. Perkins, and G. W. Holmes, *Trans. Amer. Soc. Artif. Int. Organs*, **13**, 200(1967).
9. P. Hirsch, *Rec. Trav. Chim.*, **70**, 567(1951).
10. P. Hirsch, *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 354(1952).
11. P. Hirsch, *Rec. Trav. Chim.*, **71**, 525(1952).
12. P. Hirsch-Ayalon, *Rec. Trav. Chim.*, **75**, 1065 (1956).
13. P. Hirsch-Ayalon, *Rec. Trav. Chim.*, **79**, 383 (1960).
14. P. Hirsch-Ayalon, *Rec. Trav. Chim.*, **80**, 365 (1961).
15. P. Hirsch-Ayalon, *Chemisch Weekblad.*, **52**, 557(1956).
16. P. Hirsch-Ayalon, *J. Poly. Sci.*, **23**, 697 (1957).
17. P. Hirsch-Ayalon, *Rec. Trav. Chim.*, **80**, 376 (1961).

18. P. Hirsch-Ayalon, *Electrochim. Acta.*, **10**, 773(1965).
19. E. P. Honig, J. H. Th. Hengst, and P. Hirsch-Ayalon, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **72**, 1231(1968).
20. A. Katzir-Katchalsky, P. Hirsch-Ayalon, and I. Michaeli, *Isr. J. Chem.*, **11**, 357, (1973).
21. P. Hirsch-Aylon, *J. Membrane Biol.*, **12**, 349 (1973).
22. G. Bähr and P. Hirsch-Ayalon, *J. Membrane Biol.*, **15**, 405(1974).
23. P. Hirsch-Ayalon, *J. Membrane Biol.*, **51**, 1 (1979).
24. E. P. Honig and J.H. Th. Hengst, *Electrochim. Acta*, **17**, 75(1972).
25. E. P. Honig and J. H. TH. Hengst, *Electrochim. Acta*, **15**, 491(1970).
26. R. D. Reinhardt, R. Ortmann, and D. Woermann, *J. Colloid and Interf. Sci.*, **104**, 136(1985).
27. D. Woermann, *Z. Physik. Chem. Neue Folge.*, **142**, 117(1984).
28. A. Ayalon, *J. Member. Sci.*, **20**, 93(1984).
29. J. J. Hermans, *J. Colloid Sci.*, **2**, 387(1947).
30. C. Wagner, *J. Colloid Sci.*, **5**, 85(1950).
31. R. Ortmann and D. Woermann, *Reactive Poly.*, **2**, 133(1984).