

## イオン交換膜の特殊イオン選択透過性に関する研究 (第1報)

ビニールピリジン系陰イオン交換膜内における  $\text{Cl}^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の選択透過性小坂 勇次郎  
江村 徳昭

## Studies on specific transport through the ion exchange membrane [1]

Competitive electromigration of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  through the anion exchange membrane prepared from poly-4-vinylpyridineYujiro Kosaka  
Noriaki Emura

A new type homogeneous anion exchange membrane has been prepared by reaction of poly-4-vinylpyridine and polyepoxide compounds. Relative rates for competitive electromigration of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  across the membrane in  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$  mixed solutions were studied by use of electro dialysis cell consisting of 7 compartments in the conventional fashion.

Following phenomena were observed; 1) The membrane was specific uptake of  $\text{Cl}^-$  over  $\text{SO}_4^{2-}$  in a system which is in equilibrium with solution, and was selectively permeable to  $\text{Cl}^-$  as opposed to  $\text{SO}_4^{2-}$  under electric field. 2) This specific permeability to  $\text{Cl}^-$  was found to decrease as current density increased. 3) The specific permeability to  $\text{Cl}^-$  showed that it depends upon stirring rate of the solution donating the counter ion to the membrane but independent of stirring rate of the solution receiving the counter ion from the membrane, and with increasing stirring rate, the specific permeability to  $\text{Cl}^-$  increased. This phenomena is attributable to concentration polarization at interface of the membrane and the solution. 4) The higher pH of external solutions, the greater is the specific permeability to  $\text{Cl}^-$ .

## 1. ま え が き

我国におけるイオン交換膜の製造研究は海水の電気泳動的濃縮への応用を主対象に進められており、従って、海水中の食塩採取を目的とする限り、 $\text{Na}^+$ および $\text{Cl}^-$ 以外の、特に2価イオンの透過をできるだけ小さくするようなイオン交換膜が望まれていることは周知のごとくである。

このような目的のために、同符号異種イオン間の特殊選択透過性を有するイオン交換膜を製造する試みは早くから行なわれており、若干の報告もみられるが、その詳細な選択透過機構に関してはいまだ不明な点が多く、平衡時における選択吸着性、すなわち、counter ionとfixed chargeとの相互作用、あるいは電流密度などの外的条件等の影響するといわれているに過ぎな

い。

本報は、ビニールピリジン系陰イオン交換膜を製造し  $\text{NaCl}-\text{Na}_2\text{SO}_4$  混合溶液中における  $\text{Cl}^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  の選択透過性について検討したものである。すなわち、この膜は  $\text{Cl}^-$  を選択的に透過し、 $\text{SO}_4^{2-}$  を透過しにくい性質を有することを確かめるとともに、このような特殊イオン選択透過性が電流密度、外液のpH、外液のカキマゼ状態等によって著しく変化することを確かめたので報告する。

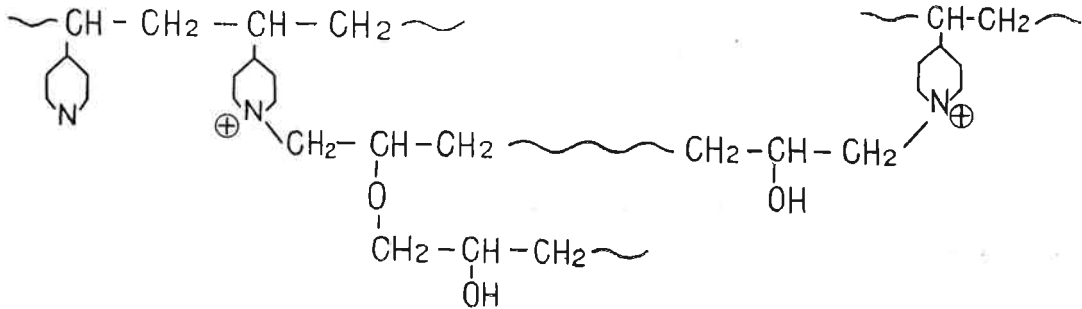
## 2. 実験法および結果

## (1) 試料膜の製造

ビニールピリジン系陰イオン交換膜の製造法に関してはすでに報告されているが<sup>1)</sup>、ここで用いた膜は次の条件で製造した。4ビニールピリジン10部を12.2部

のメチルアルコールに溶解し、開始剤として0.23部の過酸化ベンゾイルを添加して70°Cで7hr.溶液重合を行ない4ビニルピリジン重合物を作る。この重合物9部に多価脂肪族アルコール系のエポキシ化合物 (Epikote 562) 6部とビスフェノール系のエポキシ化合物 (Epikote 828) 2部を適量のメチルアルコー

ルに混合溶解して、これにサランスクリーンを浸漬して製膜した。製膜後溶剤を蒸発させるとともに、室温で約5hr.硬化反応を行ない、海水中に投じて反応を停止した。この膜の構造は次のごとくであると推定される。



なお、この膜の一般的性質についてはすでに報告した<sup>2)</sup>。

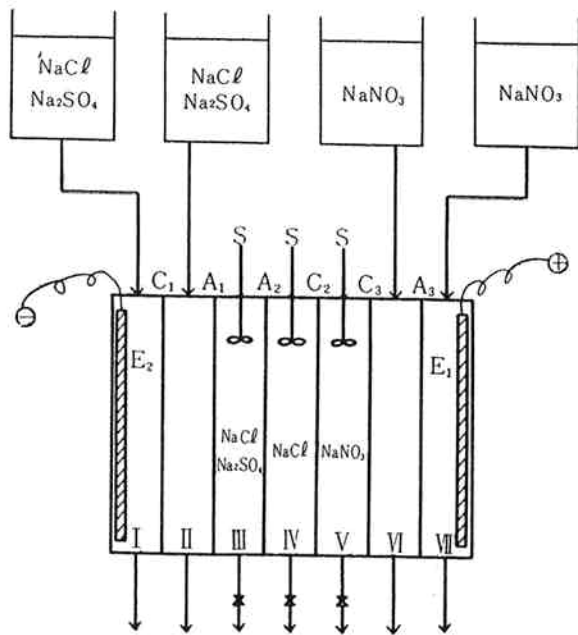
(2) 電解実験

図1に実験装置の概略を示した。電槽は、ビニルピリジン系陰イオン交換膜 A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> およびスチレン系陽イオン交換膜 C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> により7室に分割され、その有効膜面積はいずれも46.5cm<sup>2</sup>, 各内容積

は100cm<sup>3</sup>である。このうち選択透過性に関して対象とする膜はA<sub>1</sub>およびA<sub>2</sub>である。III, IVおよびV室にはカキマゼ機をとりつけた。電源には50V, 10Aセレン整流器を使用し、途中回路に抵抗器, 電流計および電量計を挿入した。

まず、各膜を十分 conditioning した後、IおよびII室にはNaCl~Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合溶液 (Na<sup>+</sup>濃度0.5N, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>当量分率0.2), VIおよびVII室には0.5N NaNO<sub>3</sub>溶液をそれぞれ電解中ほとんど濃度変化が起らないよう多量に流下させる。III室にはNaCl~Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>混合溶液 (IおよびII室と同一濃度), IV室には0.4N NaCl溶液, V室には0.5N NaNO<sub>3</sub>溶液を一定量入れる。この際各室溶液のpHはいずれも同一になるよう予め調整した。しかる後、所定の電流密度で約2000 coul. 通電後、III, IVおよびV室溶液を抜き出し、容積を測るとともに、Cl<sup>-</sup>濃度をMohr法, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>濃度をEDTA法により求めた。

しかして、III, IVおよびV室の電解前後における各イオン濃度変化並びに全体の物質収支より、A<sub>1</sub>膜およびA<sub>2</sub>膜を通過したCl<sup>-</sup>およびSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>の割合を求めることができる。この際、III室よりIV室に入ったSO<sub>4</sub><sup>2-</sup>はC<sub>2</sub>膜を通過してV室に入らない、またIV室よりV室に入ったCl<sup>-</sup>はC<sub>3</sub>膜を通過してVI室に損失しないと仮定し、またさらに各膜内に各イオンが蓄積したりまたは排出することがないと仮定した。このようにして得られた実験前後における濃度変化および各膜を通るイオンの輸率*t* (若干拡散の影響が入っているため真輸率とは異なる。ここではFaraday当りの透過当量数を示す) は一例として次のごとくになった。



- E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> ; electrode
- C<sub>1</sub>, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> ; cation exchange membrane
- A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub>; anion exchange membrane
- S ; stirrer

Fig. 1 Schematic representation of apparatus for electroanalysis.

例1 電流密度 2.0Amp./dm<sup>2</sup>  
 PH 5.0~6.3  
 通電量 2165 coulombs  
 カキマゼ状態

(II)	A <sub>1</sub>	(III)	A <sub>2</sub>	(IV)	C <sub>2</sub>	(V)
C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.398N		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.398N		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.412N		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0
C <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 0.097N		C <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 0.097N		C <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 0		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.0001N
		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.389N		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.600N		v <sub>0</sub> = 100.0c.c.
		C <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 0.106N		C <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 0.0068N		v = 100.0c.c.
		v <sub>0</sub> = 100.0cc		v <sub>0</sub> = 100.0c.c.		
		v = 100.1cc		v = 103.4c.c.		
		$\bar{t}_{Cl^-} = 0.895$		$\bar{t}_{Cl^-} = 0.935$		$\bar{t}_{Cl^-} = 0.005$
		$\bar{t}_{SO_4^{2-}} = 0.069$		$\bar{t}_{SO_4^{2-}} = 0.031$		

例2 電流密度 1.5Amp./dm<sup>2</sup>  
 pH 5.2~6.4  
 通電量 2125 coulombs  
 カキマゼ状態

(II)	A <sub>1</sub>	(III)	A <sub>2</sub>	(IV)	C <sub>2</sub>	(V)
C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.398N		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.398N		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.412N		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0
C <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 0.098N		C <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 0.098N		C <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 0		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.0001N
		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.392N		C <sub>Cl<sup>-</sup></sub> = 0.596N		v <sub>0</sub> = 100.0c.c.
		C <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 0.104N		C <sub>SO<sub>4</sub><sup>2-</sup></sub> = 0.0053N		v = 100.1c.c.
		v <sub>0</sub> = 100.0c.c.		v <sub>0</sub> = 100.0c.c.		
		v = 100.0c.c.		v = 103.7c.c.		
		$\bar{t}_{Cl^-} = 0.912$		$\bar{t}_{Cl^-} = 0.940$		$\bar{t}_{Cl^-} = 0.005$
		$\bar{t}_{SO_4^{2-}} = 0.053$		$\bar{t}_{SO_4^{2-}} = 0.025$		

(ここで C°, および C は実験前, 後における濃度, v<sub>0</sub> および v は実験前, 後における容積を示す。)

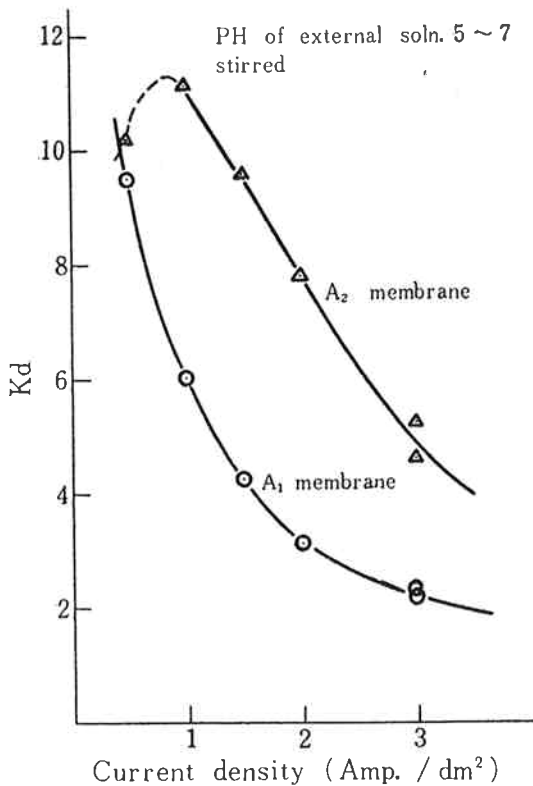


Fig. 2 Variation of Kd with current density.

Table 1 Effects of stirring of external solutions on Kd. (current density 1.5 Amp./dm<sup>2</sup>) (pH of the solutions 5.8~6.2)

condition of stirring	Kd	
	A <sub>1</sub> membrane	A <sub>2</sub> membrane
violent stirring	4.3	9.6
moderate stirring	4.1	6.0
unstirred	4.0	3.2
unstirred	4.3	3.2

Table 2 Effects of pH of external solutions on Kd. (current density 1.5 Amp./dm<sup>2</sup>, stirred)

pH	Kd	
	A <sub>1</sub> membrane	A <sub>2</sub> membrane
10.2	4.0	10.3
5.8	4.3	9.6
3.9	2.5	3.6
2.9	2.2	3.2
2.5	2.0	3.1

このような輸率  $\bar{i}$  より選択透過性  $K_d$  を次のように定義して求めた。

$$K_d = \bar{i}_{Cl^-} / \bar{i}_{SO_4^{2-}} / C_{Cl^-} / C_{SO_4^{2-}} \quad (1)$$

ここで  $C_{Cl^-}$  および  $C_{SO_4^{2-}}$  はそれぞれ膜にイオンを与える側の溶液濃度を示す。

このようにして得られた  $K_d$  と電流密度の関係を図2に示す。またカキマゼ速度の影響を表1に、外液のpHの影響を表2に示す。

(3) 選択吸着係数

試料膜を NaCl~Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 混合溶液 (Na<sup>+</sup> 濃度 0.5 N, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 当量分率 0.2) と十分平衡せしめた後、常法により膜内の Cl<sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 濃度を測定し、次式により選択吸着係数を求めた。

$$K_e = \bar{C}_{Cl^-} / \bar{C}_{SO_4^{2-}} / C_{Cl^-} / C_{SO_4^{2-}} \quad (2)$$

ここで、 $\bar{C}_{Cl^-}$  および  $\bar{C}_{SO_4^{2-}}$  はそれぞれの膜内濃度、 $C_{Cl^-}$  および  $C_{SO_4^{2-}}$  は外液濃度を示す。結果を表4に示す。

(4) 電気電導度

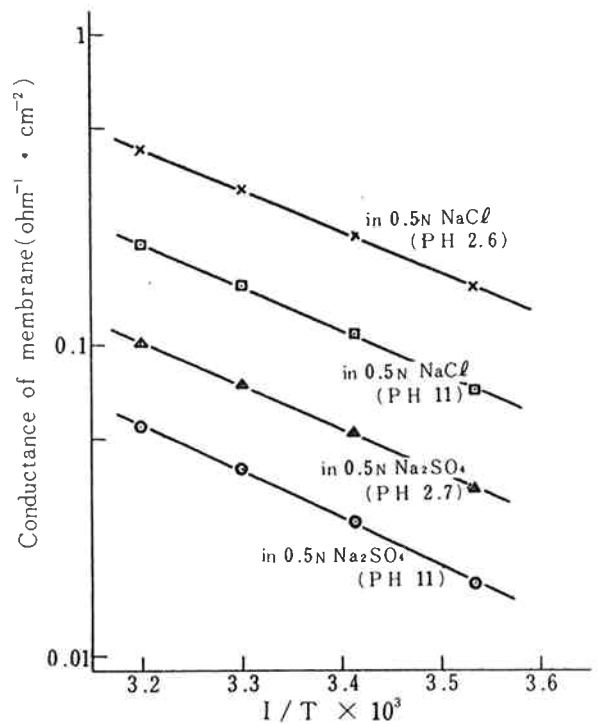
白金黒電極を有する二室型電槽に試料膜をはさみ、pHの異なる 0.5N NaCl または 0.5N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液を入れ十分平衡せしめた後、常法により1000cycle/sec 交流にて、膜および溶液を含めた全抵抗を測定し、溶液の抵抗を差引いて膜の電気抵抗を求めた。結果を図3に示す。また別に co-ion の存在しない状態での膜抵抗の測定を行なった。すなわち、所定の pH に調節した水を用いて Donnan 塩を完全に排除した Cl 型または SO<sub>4</sub> 型の試料膜の両面に水銀を満し、1000 cycle/sec. 交流にて抵抗を求めた。この場合水銀面と膜界面の分極容量が誤差の原因となるが、特に考慮しなかった。結果を表3に示す。

**Table 3** Ohmic resistance of the membrane of Cl form or SO<sub>4</sub> form under condition co-ion free.

form	pH	resistance (ohm-cm <sup>2</sup> )
Cl	2.7	11.7
Cl	11.0	19.6
SO <sub>4</sub>	2.6	27.6
SO <sub>4</sub>	11.0	75.1

**Table 4** K<sub>e</sub> and K<sub>d</sub>(e)

pH	K <sub>e</sub>	l <sub>ce</sub> <sup>-</sup> /l <sub>so4</sub> <sup>2-</sup>	K <sub>d</sub> (e)
11	16	3.8	61
2.7	1.3	2.4	3.1



**Fig. 3** conductance of the membrane equilibrated with 0.5N NaCl or 0.5N Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

3. 考 察

SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> に比し Cl<sup>-</sup> を選択的に透過する膜についてはすでに若干報告されているが<sup>3)</sup>ここで検討したビニールピリジン系陰イオン交換膜は著るしく Cl<sup>-</sup> を選択的に透過する。

一般に同符号異種イオン間の選択透過性は電流密度の函数といわれ、電流密度の上昇とともに K<sub>d</sub> はそのイオンの自由溶液中の移動速度比に近づく<sup>4)</sup>~<sup>5)</sup>。図2の結果も電流密度の上昇とともに K<sub>a</sub> は小さくなっており、このような傾向を見せている。このような現象は、水の移動<sup>5)</sup>、Wien 効果<sup>4)</sup>等の影響ともいわれているが、膜内イオンの分配が電流密度によって変化することに起因する<sup>6)</sup>。また Sollner 等は膜表面の分極現象が非常に影響することを述べている<sup>7)</sup>。

さて一般に電流密度が無限小になったとき、すなわち平衡時における選択透過性 K<sub>d</sub>(e) は次式で示すことができる。

$$K_d(e) = \frac{\bar{i}_{Cl^-} / \bar{i}_{SO_4^{2-}}}{C_{Cl^-} / C_{SO_4^{2-}}} = \frac{\bar{C}_{Cl^-} / \bar{C}_{SO_4^{2-}} \cdot l_{Cl^-} / l_{SO_4^{2-}}}{C_{Cl^-} / C_{SO_4^{2-}}} \quad (3)$$

ここで l<sub>Cl<sup>-</sup></sub> および l<sub>so4<sup>2-</sup></sub> は混合溶液と平衡した膜内における Cl<sup>-</sup> および SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> の易動度を示す。(3)式に (2) 式を代入すると

$$K_d(e) = K_e \cdot l_{Cl^-} / l_{SO_4^{2-}} \quad (4)$$

ここで K<sub>e</sub> には実測値をそのまま代入し、また l<sub>Cl<sup>-</sup></sub> / l<sub>so4<sup>2-</sup></sub> は近似的に表3より求めた電導度の比を代入す

ると  $K_d(e)$  を求めることができる。結果を表4に示す。

pHが高い場合には  $K_d(e)$  は60にも達するが、実際に電気泳動したときの  $K_d$  は低電流密度 ( $0.5 \text{ Amp./dm}^2$ ) においても10程度である。この差は前述のごとく、電気泳動による  $\text{Cl}^-$  の膜内における移動量が膜-溶液界面における交換反応量を上廻るため、膜内のイオン組成は平衡時におけるイオン組成を保持し得なくなることで定性的に説明される。

しかし、図2  $A_2$  膜の  $K_d$  は低電流密度において  $K_d(e)$  の値に近づこうとしないで逆に低下している。このような現象は Sollner らの実験結果<sup>6)</sup> にもみられるが、拡散の影響であると推測される。すなわち、 $A_2$  膜にイオンを与える側には  $\text{NaCl} \sim \text{Na}_2\text{SO}_4$  混合溶液、他方側には  $\text{NaCl}$  溶液が入っているため、低電流密度においては、電氣的に移動する  $\text{SO}_4^{--}$  量に比べ同じ方向に拡散で移動する  $\text{SO}_4^{--}$  の割合が大きくなり、また  $\text{Cl}^-$  については逆の現象がみられるため、見かけ上  $K_d$  が低下することになる。従って前述のごとき  $K_d$  の電流密度依存性は膜両側に等濃度、等組成の溶液をおいたときのみ満足される。

次に膜表面の濃度分極の影響についてのべる。図2において、同一組成の膜であるにもかかわらず、 $A_1$  膜と  $A_2$  膜の  $K_d$  値が相違するのは拡散の影響もさることながら、おもにカキマゼ速度の影響と思われる。ここでは  $A_1$  膜にイオンを与える側の溶液は自然流下させているので十分カキマゼされた状態ではないが、 $A_2$  膜の方は激しくカキマゼしている。また表1においては、 $A_1$  膜にイオンを与える側の溶液は自然流下させ、 $A_2$  膜のその溶液のカキマゼ速度を変化した結果を示しているが、 $A_1$  膜の  $K_d$  はほとんど変化しないのに反し、 $A_2$  膜のそれは著しく変化している。これは他の条件をほぼ同一にしているため明らかにカキマゼ速度の影響である。すなわち、イオンを膜から受けとる側の溶液のカキマゼ状態はほとんど  $K_d$  に影響しないが、イオンを膜に与える側の溶液のカキマゼ速度は著しく  $K_d$  を変化させる。陽イオン交換膜系についてこの点を指摘した例もある<sup>7)</sup>。

このような現象は定性的に次のように説明できる。一般にイオン交換膜面を電流が通過する際必ず膜表面において濃度分極を生じ、カキマゼの影響を受けない拡散層ができる。イオンを膜に与える側の界面においては、膜に入る  $\text{Cl}^-$  と  $\text{SO}_4^{--}$  の比は拡散層内に電氣的および拡散によって供給される  $\text{Cl}^-$  と  $\text{SO}_4^{--}$  の比より大きいため、拡散層内では  $\text{Cl}^-$  は不足し  $\text{SO}_4^{--}$  は過剰となる。したがって、膜表面の交換反応において  $K_e$  を一定とすれば  $C_{\text{Cl}^-}/C_{\text{SO}_4^{--}}$  比を小さくする

傾向をみせ、結局  $\bar{c}_{\text{Cl}^-}/\bar{c}_{\text{SO}_4^{--}}$  比を減少せしめることになる。膜表面に拡散層を通じて拡散により供給するイオン量は拡散層の厚さに比例する。激しくカキマゼした際の拡散層の厚みは  $10^{-4} \text{ cm}$  程度でカキマゼしないときのそれは  $10^{-2} \text{ cm}$  の order といわれ<sup>10)</sup> その差は大きく、カキマゼ速度は著しく膜表面へのイオンの供給量すなわち  $K_d$  に影響を与える。実験結果もこのことをはっきり示している。このような分極現象は電流密度の上昇とともに著しくなるため、図2の  $K_d$  の電流密度依存性の原因にも分極現象が大いに関与していると推測される。

次に表2において外液のpHが著しく  $K_d$  に影響を与えている。このようなpHの影響は表4の  $K_e$  において著しく、さらに  $K_d(e)$  も大きく変化している。すなわちpHが低下すれば特殊イオン選択透過性がしだいに失われることを示している。表2においてはpH 5付近を境にして  $K_d$  が急変しているが、この点は既報<sup>9)</sup> で示した滴定曲線の湾曲点とはほぼ一致している。すなわち3級アミン基の解離状態がこのような選択透過性に関与していることが推定される。

ここで検討した膜は  $\text{Cl}^-$  を選択的に吸着し、さらに  $\text{Cl}^-$  の易動度は  $\text{SO}_4^{--}$  に比べて大きい。また非対立イオンがかなり入った状態で正確に counter ion の mobility を示してはいないが、図3の結果より電導に対する活性化エネルギーは、 $0.5 \text{ N NaCl}$  (pH 11) のときを1.0とすれば、 $0.5 \text{ N NaCl}$  (pH 2.6)、 $0.5 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$  (pH 11)  $0.5 \text{ N Na}_2\text{SO}_4$  (pH 2.7) ではそれぞれ0.9、1.4、1.0となった。すなわち  $\text{SO}_4^{--}$  が透過しがたい状態では活性化エネルギーが大きいことを示す。これらのことより、 $\text{SO}_4^{--}$  は固定電荷との相互作用が大きいために透過しにくいと考えるのは妥当ではない。

$\text{Cl}^-$  が  $\text{SO}_4^{--}$  に比べ選択的に吸着され易い原因または機構に関してはなお不明な点が多く詳細な検討を必要とするが、膜内における  $\text{Cl}^-$  の易動度が  $\text{SO}_4^{--}$  のそれに比べ大である原因を次のように推定した。一般にイオン交換膜の network pore は水和イオン半径よりかなり大きいと考えられているが、実際にはこの pore 内には fixed water が存在し見かけの pore は小さくなる。この膜の含水率は通常の膜と大差はないが、電気透過量は極度に小さい。このことは mono functional な膜に比べて3級アミン基、アルコール性 OH 基を有するこの膜は fixed water が多く mobile water が少ないことを示す。結局イオン半径の大きい  $\text{SO}_4^{--}$  は fixed water の障害によって移動を阻害されるものと思われる。

## 4. むすび

## 文 献

ビニールピリジン系陰イオン交換膜の  $\text{NaCl} \sim \text{Na}_2\text{SO}_4$  混合溶液中における  $\text{Cl}^-$  と  $\text{SO}_4^{2-}$  間の選択透過性について検討した。その結果次の諸点が明らかになった。

- (1) この膜は  $\text{Cl}^-$  を選択的に透過し  $\text{SO}_4^{2-}$  を透過しにくい。
- (2) 膜両側液の濃度および組成が同一の場合、 $\text{Cl}^-$  に対する特殊選択透過性は電流密度の上昇とともに低下する。
- (3)  $\text{Cl}^-$  に対する特殊選択透過性は膜よりイオンを受けとる側の溶液のカキマゼ速度にはほとんど影響されないが、膜にイオンを与える側の溶液のカキマゼ速度に著るしく影響され、よくカキマゼした状態では  $\text{Cl}^-$  をより多く透過する。これはおもに膜表面の分極現象に基づく。
- (4) 外液の pH が低下すると、 $\text{Cl}^-$  に対する特殊選択透過性が減少する。

本研究の概要は昭和35年学協会連合秋季研究発表会において講演した。

- 1) 日本特許 294, 387.  
小坂, 清水: 昭和35年秋季学協会連合研究発表会にて講演
- 2) 小坂, 江村: 東洋曹達研究報告 4, 82 (1960)
- 3) 尾上, 水谷, 秋山: 電化 29, 223 (1961)  
尾上, 水谷, 泉: 同誌 29, 653 (1961)
- 4) Gregor, Wetstone; Discuss. Farad. Soc. No. 21 162 (1956)
- 5) 織田, 村越, 齊藤, 松田: 電化 25, 328 (1957)
- 6) 石橋: 工化 61, 798 (1958)
- 7) 尾上, 水谷, 山根, 高崎: 電化 29, 187 (1961)
- 8) Peers; J. Appl. Chem. 8 57 (1958)  
小坂, 江村, 脇山: 東洋曹達研究報告 3, 30 (1959)  
Benedetto, Lightfoot; Ind. Eng. Chem. 50 691 (1958)
- 9) McClintock, Neihof, Sollner; J. Electrochem. Soc. 107 315 (1960)
- 10) Helfferich; Discuss. Farad. Soc. No. 21 91 (1956)