

아미드 Group을 배위자로 가지는 킬레이트 수지의 합성과 성질

김 완 영 · 정 봉 우 · 육 경 창

전북대학교 공업화학과

(1988년 1월 14일 접수)

Synthesis and Characterization of the Chelating Resin Containing Amide Groups

Wan-Young Kim, Bong-Woo Chung, and Geong-Chang Yug

Dept. of Chemical Technology, Chonbuk National Univ. Chonju 560-756, Korea

(Received January 14, 1988)

요 약 : 가교결합제로 가교결합한 polyacrylonitrile을 가수분해, 아세틸화 및 아미노화 반응에 의하여 아미드기를 가지는 킬레이트수지를 제조하였다. 가교결합제로서 diallyladipate, diallylphthalate 및 divinylbenzene을 각각 사용하여 얻은 공중합체중에서 diallyladipate를 사용했을 때 아미노화가 제일 용이하였다. 그리고 di-*n*-butylamine과 di-*iso*-butylamine으로 각각 아미노화하여 얻은 킬레이트수지 중에서 di-*n*-butylamine으로 아미노화한 킬레이트수지가 금속이온을 더욱 효과적으로 흡착하였으며, 단위체에 대한 가교결합제의 비는 5%일 때 높은 금속이온의 흡착성을 나타내었다. 본 실험에서 시료로 사용한 금속이온 Cu(II), Zn(II), Ni(II), Mn(II), V(IV), Ti(IV), Cr(IV) 모두가 본 킬레이트수지에 흡착하였다.

Abstract : The chelating resins with amide group were prepared through the hydrolysis of crosslinked polyacrylonitrile followed by amination. The copolymer obtained with diallyl adipate was easily aminated compared with that with diallyl phthalate or divinyl benzene. And the resin obtained by amination with di-*n*-butylamine was adsorbed more metal ions than that with di-*iso*-butylamine. The optimum ratio of crosslinking agents to monomer was 5% for reasonable adsorptivity. In the study for various metal ions, Cu(II) and Zn(II) showed comparatively higher uptake compared to Ni(II), Mn(II), V(IV), Ti(IV) and Cr(VI).

서 론

아미드기를 배위자로 하는 킬레이트수지는 여러가지 방법으로 많은 사람에 의하여 연구되었다. Ray¹ 등은 thionyl chloride 존재하에서 이염기성 산을 에틸형 디아민과 반응시켜 polyamide-imide

을 제조하였고, Luttrell² 등은 silica gel에 아미드기를 도입하여 그의 특성을 조사하였다. Ueda^{3,4} 등은 Co-polyamide의 제조에 대하여 보고한 바 있으며, Orf⁵ 등은 스티렌-디비닐벤젠 공중합체를 1,4-dichlorobutane과 반응시켜 제2아민으로 만든 다음 이를 초산무수물로 acetylation 시켜 아미드

를 합성하였다. Hashimoto⁶ 등은 bicyclic oxalactam 으로부터 아미드기를 가지는 새로운 종류의 telechelic polyamide 을 제조하였다. 한편 스티렌-디비닐벤젠 공중합체에 직접 아미드기를 도입시키는 방법 즉 dibutyl-4-chlorobutaneamide 을 반응시켜 아미드기를 도입 제조하였다.^{7,8} 본 연구에서는 위의 여러 합성법을 참고하여 아크릴로니트릴과 디비닐벤젠의 공중합체를 만들고 이 공중합체중의 니트릴기를 알칼리로 가수분해하여 카복실기로 전환시킨 다음에 thionyl chloride 에 의하여 산염화물을 만들고 여기에 디부틸아민을 반응시켜 아미드를 제조하고 이의 특성에 대하여 연구 검토하였다.

실 험

본 실험에 사용한 $K_2S_2O_8$ (Junsei), $K_2S_2O_5$ (Kanto), benzoyl peroxide (Aldrich), $NaHSO_3$ (Aldrich), $NaOH$ (Chameleon), $SOCl_2$ (Wako), petroleum ether (일본 석유), di-*n*-butylamine (Junsei), di-iso-butylamine (Wako), $BaCl_2$ (Santoku), pyridine (Chameleon), $Na_2S_2O_3$ (Aldrich), divinylbenzene (Wako), diallylphthalate (Fluka), diallyladipate (TCI), Na_2SO_4 (Aldrich), acrylonitrile (국산화학) 등의 시약은 모두 1급 시약이며 금속이온 표준 용액 (Junsei) 은 1000ppm 표준 용액을 희석하여 사용하였다. 그리고 모든 실험에 사용한 물은 DDW (Deionized Distilled Water) 을 사용하였다. 금속이온 정량은 ICP-AES (Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectroscopy) Labbam Model-710 을 사용하였고 IR-Spectrum 은 Perkin Elmer Model-682 Infrared Spectrophotometer 에 의하여 얻었으며 질소의 정량은 CHN-Corder (Yanaco MT-3) 을 이용하여 실시하였다.

아크릴로니트릴과 디비닐벤젠 공중합체를 산화환원제를 개시제로 하여 현탁 중합반응에 의하여 만들었다. 즉 냉각장치와 교반기가 부착된 2 l 사

에 $K_2S_2O_8$ 및 $K_2S_2O_5$ 을 각각 1.5g 과 무수황산나트륨을 가하고 60~65℃에서 질소가스를 통과시키면서 여기에 아크릴로니트릴 150ml 와 디비닐벤젠 7g (55% 15g) 을 혼합한 혼합물을 서서히 가하였다. 3시간 동안 중합시킨 후 여과하고 여액이 황산이온을 포함하지 않을 때까지 온수로 세척한다. 여액중의 황산이온의 존재여부는 여액에 0.1N- $BaCl_2$ 용액을 적하하여 황산바륨의 침전이 생성되는지의 여부에 의하여 확인하였다. 이때 얻어진 중합체는 백색의 bead 상으로 공기중에서 72시간 건조한 후 100℃로 유지된 건조기에서 1시간 건조한 후 분쇄 입도 분리하였다. 다음 이를 가수분해 하기 위하여 상기에서 얻은 공중합체 5g 을 밀 둥근 플라스크에 취하고 여기에 묽은 가성소다 용액 100 ml 을 가하고 50℃에서 1.5시간 가열 여과한 후 DDW로 세척 건조하였다. 가수분해 결과 얻어진 carboxylate 5g 에 피라딘 2 ml 와 $SOCl_2$ 100 ml 을 가하고 60℃에서 30분간 반응시킨 후 여과하고 *n*-hexane 으로 세척하고 건조하여 산염화물을 얻었다. 여기에서 얻어진 산염화물을 4g 을 반응기에 취하고 석유에틸 21 ml 을 가한 후 디부틸아민 12 ml 을 가한 후 디부틸아민 12 ml 을 가하고 0℃에서 2시간 반응시킨 후 24시간 방치하고 여과한 다음 석유에틸로 세척 건조하여 최종 수지를 얻었다. 그리고 diallyladipate 와 diallylphthalate 의 경우에도 이와 같은 방법에 의하여 최종 수지를 합성하였다.

pH 에 따른 킬레이트수지의 금속이온 흡착 실험은 회분식에 의해서 실시하였다. 즉 수지 50mg 을 60ml 폴리에틸렌병에 취하고 250ppm 금속이온 용액을 25ml 가한 후 24시간 동안 전동식 교반기로 교반하면서 반응시켰다. 이 용액의 pH 는 수지와 혼합하기 전에 묽은 질산과 묽은 암모니아수로 각각 조정하였다. 24시간 반응시킨 후 여액중에 남아있는 금속이온의 농도는 ICP-AES 로 정량하였다.

결과 및 고찰

수지합성

디비닐벤젠과 아크릴로니트릴 공중합체를 산화환원 개시제를 사용 제조하였는데 여기에서 사용한 산화환원 개시제는 $K_2S_2O_8$ - $K_2S_2O_5$, BPO - $NaHSO_3$, $K_2S_2O_8$ - $Na_2S_2O_3$ 의 3종류로서 이들의 종류와 농도에 따른 중합수율에 대하여 검토 한 바 그 결과는 Fig. 1과 같다.

그림에서 보는 바와 같이 상기의 3가지중에서 $K_2S_2O_8$ - $K_2S_2O_5$ 가 중합수율이 제일 높고 나머지는 $K_2S_2O_5$ - $Na_2S_2O_3$, BPO - $NaHSO_3$ 의 순이며 그리고 이들은 모두 그의 농도가 증가할수록 역시 중합수율이 증가하고 있다. $K_2S_2O_8$ - $K_2S_2O_5$ 와 $K_2S_2O_8$ - $Na_2S_2O_3$ 의 경우는 그의 농도가 0.11%에서 중합수율이 85% 이상에 달하였고 그 이상부터는 그의 증가율이 완만한 반면 BPO - $NaHSO_3$ 는 0.2%일때 비로서 85%에 이르렀고 그의 상승 경향이 전기 두 가지의 경우와는 다른 경향으로 진행되었다. 아미드기를 가지는 킬레이트수지의 합성과정을 대략 표시하면 Fig. 2와 같다.

그리고 Fig. 3에서 a는 디비닐벤젠과 아크릴로니트릴로 부터 얻어진 공중합체의 IR-spectrum 이고 b는 공중합체로 부터 합성한 amide group 을 가지는 킬레이트수지에 대한 IR-spectrum 이다. Fig. 3의 a인 DVB-AN 공중합체의 IR-spectrum

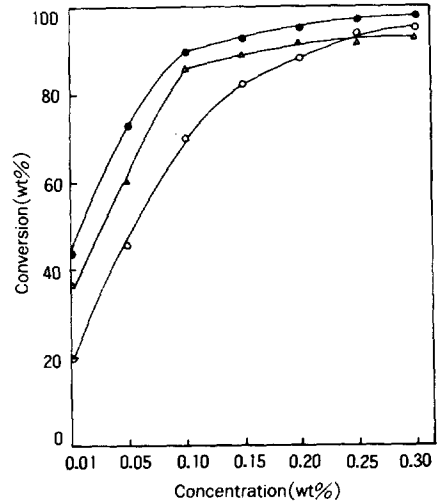


Fig. 1. Effect of initiator concentration on conversion
● : $K_2S_2O_8$ - $K_2S_2O_5$, ○ : BPO - $NaHSO_3$, △ : $K_2S_2O_8$ - $Na_2S_2O_3$, 65 °C, 3 hr.

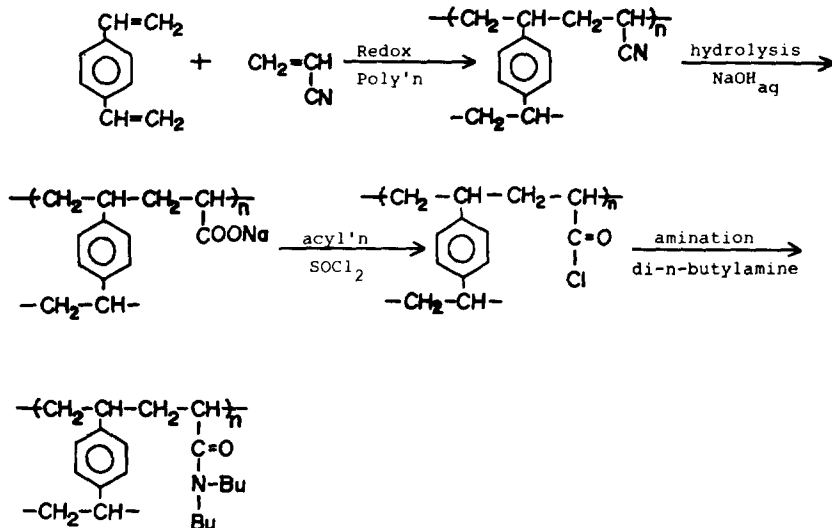


Fig. 2. Reaction scheme for the formation of vinyl di-butylamide-divinylbenzene copolymer.

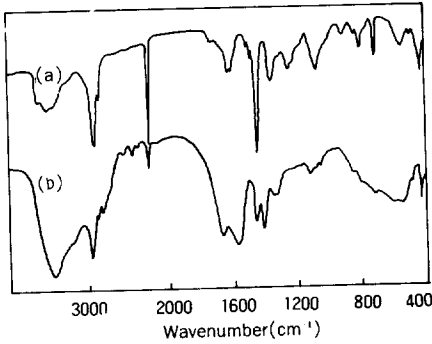


Fig. 3. IR spectra of DVB / AN copolymer(a) and copolymer aminated with di-*n*-butylamine (b).

에서 nitrile group의 특성적인 흡수는 2225cm^{-1} 에서 일어났으며 $700\sim 1000\text{cm}^{-1}$ 의 범위에서는 공중합체에 존재하는 방향족, 핵의 존재를 나타내었다.

한편, Fig. 3의 b인 킬레이트수지의 IR-spectrum을 Fig. 1의 a인 공중합체의 IR-spectrum과 비교할 때 많은 변화가 일어나고 있음을 알 수 있다. 즉 $\text{CH}_3\text{C}=\text{O}$ group이 2920cm^{-1} 에서 CH_3N 및 $-\text{CH}_2\text{N}$ group이 2820cm^{-1} 에서 흡수가 일어났고 tertiary amide group은 1650cm^{-1} 에서 흡수가 일어났다. 그리고 수지중에 남아 있는 이반응의 nitrile group이 2225cm^{-1} 에서 역시 흡수를 나타내고 있다.

가교결합제의 종류 및 함량과 아미드기의 치환

본 실험은 가교결합제의 종류와 가교결합제와 아크릴로니트릴과의 비가 아미드기의 함량에 미치는 영향을 알기 위하여 실시하였다.

일반적으로 금속이온의 흡착은 금속이온과 금속 킬레이트를 이루는데 직접 참여하는 배위자의 양에 따라 좌우된다. 그래서 본 실험은 금속 킬레이트 형성에 중요한 역할을 하는 아미드기가 가교결합제의 종류와 공중합체중의 그들의 양에 의해서 어떻게 영향을 받는가를 알기 위하여 실시하였다.

아미드기의 양은 CHN corder로 질소를 정량하여 이로부터 산출하였다. 가교결합제는 divinyl-

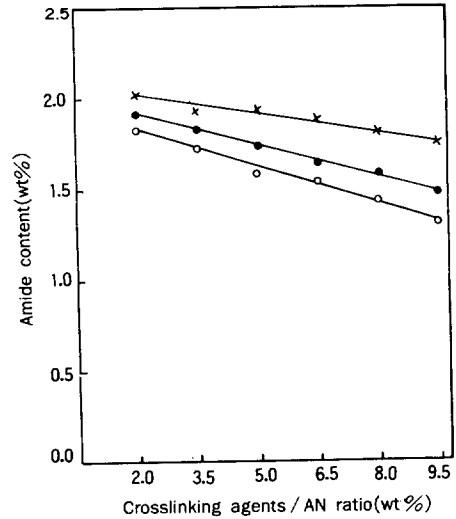


Fig. 4. Effect of [crosslinking agents] / [AN] ratio on amide content, di-*n*-butylamine : amination agent, ● : diallyl phthalate, ○ : divinyl benzene, × : diallyl adipate, 0°C , 2 hr.

benzene, diallylphthalate 및 diallyladipate를 사용하였으며 그 실험 결과는 Fig. 4와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 이들 모두 그들의 비가 증가함에 따라 아미드의 함량은 점점 감소하였다. 이것은 첫째로 그의 비가 증가할수록 공중합체의 단위 용적당 배위자가 도입될 수 있는 니트릴기의 수가 감소되고, 둘째로는 그의 비가 증가할수록 공중합체중에 포함되어 있는 가교결합체의 양이 증가하게 되고 또한 가교결합체가 증가하면 니트릴기가 다른 치환기에 의한 치환이 보다 곤란하게 되기 때문이라고 생각된다. 또한 이것은 toluene diisocyanate를 가교제로 한 polytetra-ethylene pentamine의 경우에도 비슷한 결과를 나타내었다.⁹

앞에서 기술한 바와 같이 배위자인 아미드기의 양이 금속이온의 흡착에 미치는 영향을 알기 위하여 위에 열거한 3종류의 가교결합제를 각각 함량을 달리하여 얻은 공중합체로부터 유도된 킬레이트수지에 대하여 Cu(II), Zn(II)의 흡착량을 측정 비교하였다. 그 결과는 Table 1, Table 2, Table 3과 같다.

먼저, 디비닐벤젠의 경우 Table 1에서 보고한 바와 같이 디비닐벤젠의 양이 증가함에 따라 금속이온 흡착량과 직접 관계가 있는 배위자인 아미드기의 양은 감소하나 금속이온의 흡착량은 디비닐벤젠의 양이 5.0% 일때 Cu(II)에 대한 흡착이 최대이며 물리적 성질도 우수하였다. 여기에서 디비닐벤젠의 양이 5.0% 이하일 경우는 아미

드기의 함량은 많으나 Cu(II)의 흡착이 적고 수용성 물질이 포함되어 수지의 재생등에 문제가 있으므로 실제로 금속이온의 흡착에 응용하기에는 곤란하다. 그리고 5.0% 이상일 경우는 아미드기의 양이 적는데 원인이 있을 뿐 아니라 가교결합제가 증가함에 따라 배위자와 금속이온이 입체적인 장애로 인하여 chelation이 어렵게 되는데 원인이 있다고 생각된다. Zn(II)의 경우도 흡착량은 적지만 경향은 비슷함을 볼 수 있다.

Table 1. DVB / AN Ratio and Metal Ion Uptake.

DVB / AN ratio	Amide content (wt%)	Metal ion uptake(wt%)*	
		Cu(II)	Zn(II)
2.0	1.82	38.5	35.2
3.5	1.71	62.3	50.6
5.0	1.58	69.5	60.2
6.5	1.51	58.6	52.5
8.0	1.42	51.3	48.7
9.5	1.30	45.2	43.3

*pH 6, amination with di-n-butylamine

Table 2. Diallyl Phthalate / AN Ratio and Metal Ion Uptake.

Diallyl phthalate / AN ratio	Amide content (wt%)	Metal ion uptake(wt%)*	
		Cu(II)	Zn(II)
2.0	1.91	43.2	38.5
3.5	1.82	68.1	55.1
5.0	1.73	73.5	66.5
6.5	1.62	66.8	61.8
8.0	1.59	55.3	53.3
9.5	1.49	43.6	46.1

*pH 6, amination with di-n-butylamine

Table 3. Diallyl Adipate / AN Ratio and Metal Ion Uptake.

Diallyl adipate / AN ratio	Amide content (wt%)	Metal ion uptake(wt%)*	
		Cu(II)	Zn(II)
2.0	2.02	52.1	42.6
3.5	1.93	74.4	68.2
5.0	1.90	86.3	75.5
6.5	1.88	80.7	70.3
8.0	1.80	73.5	60.8
9.5	1.74	65.8	50.3

*pH 6, amination with di-n-butylamine

가교결합제가 diallylphthalate 및 diallyladipate 인 경우에도 Table 2와 Table 3에서 보는 바와 같이 divinylbenzene과 유사한 모양으로 변화하고 있음을 볼 수 있다. 그리고 가교결합제의 종류에 따른 금속이온 흡착량을 조사하였는데 그 결과는 Fig. 5 및 Fig. 6과 같다. Fig. 5는 Cu(II)에 대한 것으로 가교결합제와 아크릴로니트릴과의 비에 거의 관계없이 diallyladipate가 제일 우수하고 다음이 diallylphthalate, 다음이 divinylbenzene의 순이다. 이것은 이들이 각각 가교결합하여 망상구조를 이루게 되는데 이때 생긴 망상구조의 크기가 divinylbenzene, diallylphthalate, diallyladipate의 순으로 금속이온의 흡착량이 망상구조의 크기와 관계가 있다고 생각된다. 즉 그 구조의 크기가 클수록 functional group이 자유로워져서 ligand의 도입이 용이하게 되므로 도입된 ligand의 양이 증가하게 되고 또한 ligand와 금속이온과의 금속 킬레이트를 형성하는데 있어서 입체적인 장애가 적기 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 Zn(II)에 대한 것으로 Cu(II)에 비하여 금속이온의 흡착량은 적지만 거의 유사한 경향을 나타내었다.

pH에 따른 금속이온 흡착

금속이온의 흡착과 pH와의 관계 실험은 킬레이트수지와 금속이온간에 금속 킬레이트를 형성함에 있어서 가장 적절한 pH를 알기 위하여 행하였으며 본 실험조건은 킬레이트수지에 비하여 금속이온이 과잉으로 존재하는 조건하에서 실시하였다. 또한 이는 본 킬레이트수지가 어느 금속

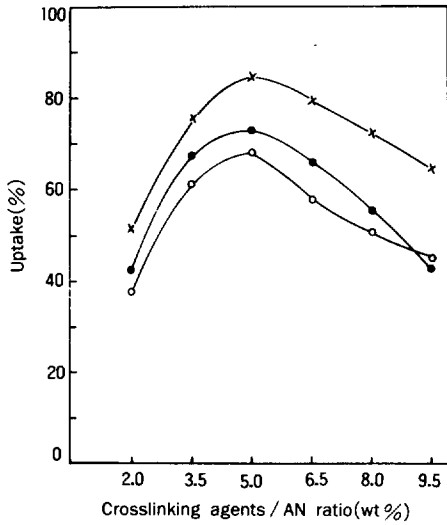


Fig. 5. Effect of [crosslinking agents] / [AN] ratio on Cu(II) uptake. pH 6, di-*n*-butylamine : amination agent ● : divinyl benzene, ○ : diallyl phthalate, × : diallyl adipate.

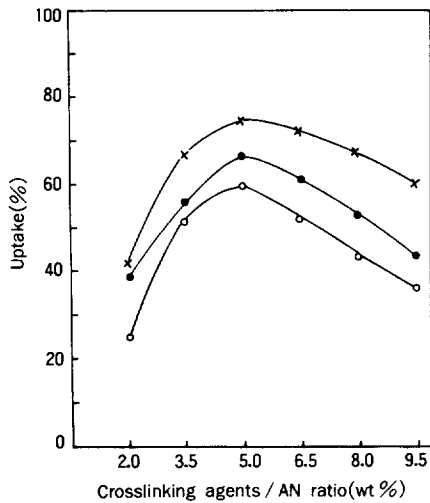


Fig. 6. Effect of [crosslinking agent] / [AN] ratio on Zn(II) uptake. pH 6, di-*n*-butylamine : amination agent. ● : diallyl phthalate, ○ : divinyl benzene, × : diallyl adipate.

이온과 금속 킬레이트를 형성할 수 있는가를 결정하여 주는 하나의 예비적인 선별 과정이기도

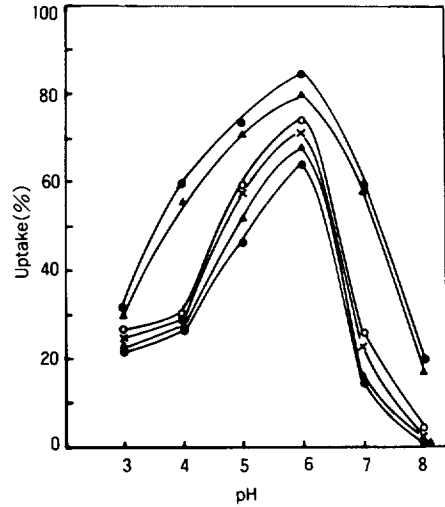
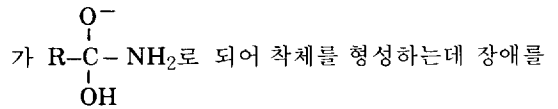


Fig. 7. Effect of pH on Cu(II) ion uptake, ▲ : di-*n*-butylamine, ● : di-iso-butylamine in divinyl benzene as crosslinking agent, ○ : di-*n*-butylamine, × : di-iso-butylamine in diallyl phthalate as crosslinking agent, ● : di-*n*-butylamine, △ : di-iso-butylamine in diallyl adipate as crosslinking agent.

하다. Fig. 7은 Cu(II)에 대한 것으로 pH 3과 pH 8의 범위에서 행한 바 pH 6에 최대 흡착을 나타냈으며 그 이상에서는 점점 감소하였다. 여기에서 pH가 낮은 경우에는 $RCONH_2$ 가 $RCONH_3^+$ 로 되어 착물을 형성할 수 없어 Cu(II)의 흡착량이 적고 또한 pH가 높은 경우에는 $RCONH_2$



받기 때문에 Cu(II)의 흡착이 적은 것으로 생각된다.

가교결합제의 종류에 따른 금속이온의 흡착 경향을 비교하면 전기에서와 같이 diallyladipate가 제일 우수하고 diallylphthalate가 다음이며 divinylbenzene의 경우가 제일 낮았다. Fig. 8에서는 Mn(II)의 경우 본 실험에서 행한 pH 범위에서 대단히 낮은 흡착을 하였으나 pH가 증가할수록 아주 완만하게 증가함을 나타내고 있다. 또한 Ni

(II)의 경우는 pH가 상승함에 따라 완만하거는 하지만 약간씩 증가하며 pH 6에서 제일 높고 그 이상에서는 점점 감소하였다. Fig. 9는 Zn(II)과 Cr(IV)에 대한 것으로 Zn(II)은 pH가 증가함에 따라 흡착량도 증가하며 pH 6에서 최대 흡착을 하며 그 이상에서는 감소하였다. 한편 Cr(VI)은 다른 금속이온들과는 달리 di-*n*-butylamine의 경우 pH 4까지는 상승하다가 그 이상에서는 감소하여 pH 6에서는 최저치를 나타냈으며 그 이상에서는 다시 점점 상승하였다.

한편 di-iso-butylamine의 경우에는 di-*n*-butylamine의 경우와는 달리 pH가 상승함에 따라 아주 완만하게 증가하였는데 그 이유는 분명하지 않다. Fig. 10에서 볼 수 있는 바와 같이 V(IV)는 낮은 흡착량을 나타내고 있지만 pH가 낮은 부분에서 비교적 높은 흡착량을 보여주고 있고 pH 5이상에서는 아주 낮은 흡착치를 나타내고 있다. Ti(IV)는 본 실험에서 행한 모든 pH 범위 내에서 낮은 흡착을 하고 있는 바 pH가 상승함에 따라 역시 흡착량이 상승하여 pH 6에서 제일

높고 그 이상에서는 점점 감소하였다.

이상의 실험에서 Fig. 7을 제외한 Fig. 8~10에서 사용한 시료는 가교결합제로서 디비닐벤젠을 사용하였으며 또한 동일한 가교결합제의 경우 di-

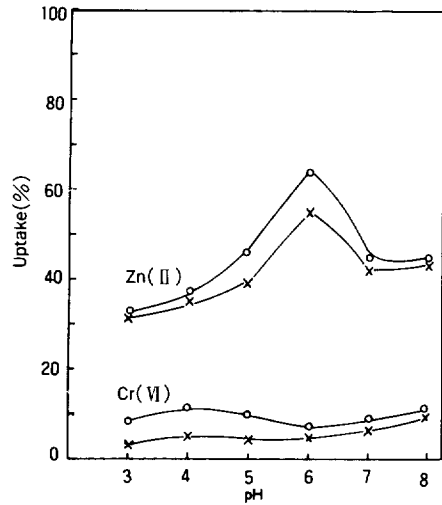


Fig. 9. Effect of pH on metal ion uptake, Zn(II), Cr(II). ○ : di-*n*-butylamine, × : di-iso-butylamine, divinyl benzene : crosslinking agent.

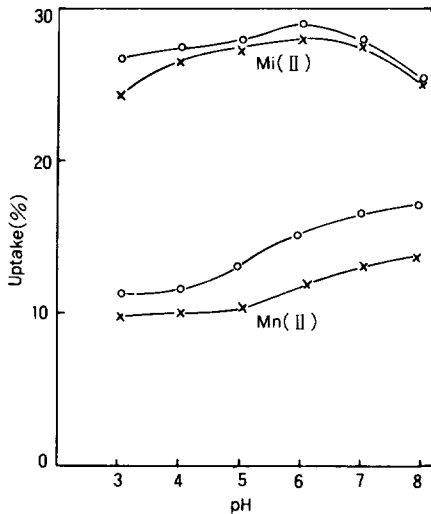


Fig. 8. Effect of pH on metal ion uptake, Ni(II), Mn(II). ○ : di-*n*-butylamine, × : di-iso-butylamine, divinyl benzene : crosslinking agent.

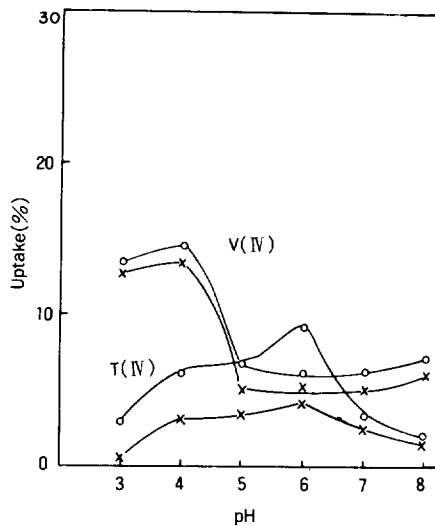


Fig. 10. Effect of pH on metal ion uptake, V(IV). ○ : di-*n*-butylamine, × : di-iso-butylamine, divinyl benzene : crosslinking agent.

n-butylamine과 di-*iso*-butylamine으로 각각 amination 시켰을 때 di-*n*-butylamine이 di-*iso*-butylamine 보다 본 실험에서 행한 모든 금속이온에 있어서 아주 적은 양이지만 우수하였다. 이것은 di-*n*-butylamine이 di-*iso*-butylamine 보다 금속 킬레이트를 형성하는데 있어서 입체 장애가 적기 때문으로 생각된다. 그리고 Fig. 8에서 Mn(II) (0.91 Å)에 비하여 Ni(II) (0.74 Å)이 Fig. 10에서 V(IV) (0.57 Å)이 Ti(IV) (0.64 Å)보다 더 많은 흡착을 하는데 이것은 이온 반지름이 적을수록 흡착도가 증가한다는 Nightingale¹⁰의 주장과 일치함을 볼 수 있다.

또한 본 실험에서 시료이온으로 사용한 Ti(IV), V(IV), Cr(VI), Mn(II), Ni(II), Cu(II) 및 Zn(II)의 수지에 대한 흡착량의 크기를 비교하면 Cu(II) > Zn(II) > Ni(II) > Mn(II) > Cr(VI) > V(IV) > Ti(IV)의 순으로, 이것은 킬레이트수지가 금속 킬레이트를 형성할 때 원자번호가 중요한 영향을 미쳐 즉 중금속 원소일수록 그 이온의 수지에 의한 흡착이 용이하다고 보고 되었는데¹¹ 위의 금속이온의 흡착 순서는 이와 유사한 경향을 나타내었다. 한편 Cu(II)와 Cr(VI)과 같은 연금속과 경금속의 흡착량을 비교하면 연금속인 Cu(II)의 경우가 경금속인 Cr(IV)보다 흡착이 더욱 용이한데 이것은 연금속의 “d” orbital이 보다 더욱 용이하게 혼성화가 이루어지기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. A. Ray, Y. V. Rao, V. K. Bhattacharya, and S. Maiti, *Polymer J.*, **15**, 169(1983).
2. G. H. Luttrell and D. E. Leyden, *Anal. Chem.*, **47**, 1612(1975).
3. M. Ueda, S. Aoyama, M. Konno, and Y. Imai, *Makromol. Chem.*, **179**, 2089(1978).
4. Y. Inoue, T. Fukutomi, and R. Chujo, *Polymer J.*, **15**, 103(1983).
5. G. M. Orf and J. S. Fritz, *Anal. Chem.*, **50**, 1328(1978).
6. K. Hashimoto and H. Sumitomo, *Polymer J.*, **15**, 547(1983).
7. J. S. Fritz and G. M. Orf, *Anal. Chem.*, **47**, 2043(1975).
8. D. E. Leyden, G. H. Luttrell, and T. A. Patterson, *Anal. Letter*, **8**, 51(1975).
9. J. Dingman, S. Siggia, C. Barton, and K. B. Hissock, *Anal. Chem.*, **44**, 1351(1972).
10. E. R. Nightingale, Jr., *J. Phys. Chem.*, **63**, 1381(1959).
11. S. Siggia, A. H. Beeber and O. Vogl, *Anal. Chimica Acta.* **96**, 373(1978).