



Title	$\alpha$ , $\beta$ 不飽和アルデヒド化合物の選択的水素化反応 (第1報) : 銅触媒によるクロトンアルデヒドの選択的水素化反応
Author(s)	杉岡, 正敏; Sugioka, Masatoshi; 四ツ柳, 隆夫 他
Citation	北海道大學工學部研究報告, 54, 361-372
Issue Date	1969-10-20
Doc URL	<a href="https://hdl.handle.net/2115/40963">https://hdl.handle.net/2115/40963</a>
Type	departmental bulletin paper
File Information	54_361-372.pdf



# $\alpha$ , $\beta$ 不飽和アルデヒド化合物の 選択的水素化反応 (第1報)

—銅触媒によるクロトンアルデヒドの選択的水素化反応—

杉岡正敏\*

四ツ柳隆夫\*

青村和夫\*

(昭和44年4月30日受理)

## Selective Hydrogenation of $\alpha$ , $\beta$ -Unsaturated Aldehyde to Unsaturated Alcohol (I)

— Selective Hydrogenation of Crotonaldehyde to  
Butyraldehyde over a Copper Catalyst —

Masatoshi SUGIOKA

Takao YOTSUYANAGI

Kazuo AOMURA

(Received April 30, 1969)

### Abstract

Selective hydrogenation of crotonaldehyde to produce butyraldehyde over a copper catalyst



was studied with special reference to the nature of the active sites on the catalyst by the poisoning and the heat treatment method.

The selectivity of the hydrogenation increased by poisoning the catalyst with thiophene and the same behavior was also observed in the case of the heat treatment. The increase of butyraldehyde in the product was due to the preferential inhibition of the hydrogenation of  $\text{H} \begin{array}{l} \diagup \\ \text{C}=\text{O} \end{array}$  group of butyraldehyde. These results suggest that the active sites on the catalyst for the hydrogenation of butyraldehyde clearly differs from those for the hydrogenation of C=C group of crotonaldehyde.

### 1. 緒 言

銅またはニッケル触媒で  $\alpha$ ,  $\beta$  不飽和アルデヒド化合物であるクロトンアルデヒドの水素化によるブチルアルデヒドおよびブタノールの合成は古くから工業化されており, これに関する

\* 工業分析化学第二講座

る文献，特許は多い<sup>1)~3)</sup>。

このクロトンアルデヒドの二重結合のみを選択的に水素化してブチルアルデヒドを合成するには，反応条件を種々変化させることでもその目的はある程度達せられる。

Razumovskii<sup>4)</sup>はシリカに担持させた銅触媒を用いて，100~180°Cの反応温度の範囲において，ブチルアルデヒド生成の最適条件を検討している。

また，クロトンアルデヒドのように分子内に二つの異なった基を有している化合物が逐次的に水素化される場合，一方の基だけを水素化して目的の化合物を得るには反応条件を変化させる方法の他に，触媒を被毒物質で部分被毒したり，触媒に熱処理を施して触媒の選択性を向上させる方法なども行なわれている。

本研究は，銅・カドミウムなどの触媒により $\alpha$ ， $\beta$ 不飽和アルデヒド化合物を選択的に水素化して不飽和アルコールを生成する場合の触媒の選択性に関する根本的原因を追求することを目的としているが，本報においては，まず，クロトンアルデヒドの水素化反応において，銅触媒をチオフェンなどの被毒物質で被毒した場合および触媒に熱処理を施した場合，触媒の選択性すなわちブチルアルデヒド生成への選択率がどのように変化するかについての実験を行ない，得られた結果からクロトンアルデヒドの水素化反応に対する銅触媒上の活性点の性質について検討したものである。

## 2. 実 験

### 2.1 実験装置

実験には通常の固定床流通式とガスクロマトグラフ直結のパルス反応器を用いた。流通式の反応管は外径30 mmのガラス製で，中心に触媒層温度測定用の4 mmの内薄のガラス管を通してあり，パルス式に用いた反応管は外径7 mmのU字型ガラス管である。

流通式は主に触媒の活性の経時変化と反応条件の変化が反応生成物に及ぼす影響を調べる実験に使用し，パルス式は触媒のパルス被毒法による影響および触媒の熱処理の影響を調べる実験に使用した。

### 2.2 触媒の調製

流通式にはCu-SiO<sub>2</sub>触媒を使用した。担体のシリカゲルは関東化学製のクロマト用を用いた。

触媒は所定の濃度の硝酸銅溶液に担体を浸し，蒸発乾固後，空气中400°Cで5時間焼成したものを反応管中で300°C，8時間水素還元して使用した。担持させた銅の量は酸化銅として30 wt%である。パルス式に使用した触媒は担体なし銅触媒を上記の方法で調製したものである。触媒量は流通式の場合には7.0 g，パルス式の場合には0.5 gである。

### 2.3 実験方法

流通式の場合，反応温度300°C，水素対クロトンアルデヒドのモル比4，W/F = 96.3 g·

hr/mol ( $W$ =触媒量,  $F$ =クロトンアルデヒド供給量) の反応条件で触媒が定常活性を示すようになったのち、反応温度および水素対クロトンアルデヒドのモル比を変化させた実験を行なった。水素対クロトンアルデヒドのモル比は ( $H_2+N_2$ ) の混合ガスの割合を種々変化させることを行なった。なお、( $H_2+N_2$ ) の混合ガスの流量は 6 l/hr と一定に保った。クロトンアルデヒドはマイクロフィーダーにより注入し、供給量は 0.1 ml/min である。原料クロトンアルデヒドは日本瓦斯化学社製粗クロトンアルデヒドを 101~103°C で 2 回蒸留したのち無水  $Na_2SO_4$  で乾燥して使用した。この精製クロトンアルデヒドをガスクロマトグラフで分析したところ不純物は無視しうる程度であった。

触媒層の温度は出口付近が最高となるので、この最高温度で反応温度を制御した。反応温度の制御には千野製自動温度調節器を使用した。

反応生成物は氷トラップで捕集後、柳本製 550 型ガスクロマトグラフで分析した。分離カラムは T.C.P. 4 m を用いた。

パルス反応器はガスクロマトグラフの試料注入口と分離カラムとの間に反応管を設置した通常のパルス反応装置である。キャリアーガスである水素と反応物とを反応させ、反応生成物は分離カラムで分離されたのち直ちに検出器に導入される。

#### 2. 4 被毒方法および熱処理方法

流通式の場合は触媒が定常活性を示すようになったのち、一時クロトンアルデヒドの供給を中断し、被毒溶液 (5 wt% のチオフェンを含むベンゼン溶液) を触媒層に注射器で所定量注入したのち、再びクロトンアルデヒドの供給を開始し被毒による影響を観察した。

パルス式の場合は村上<sup>5)</sup>が行なったパルス被毒法を採用した。すなわち、反応物と被毒物質とを触媒層に交互に注入することで触媒の被毒の影響を観察した。なお、触媒層に固定される被毒物質の量は微量なため、その定量を行なうことができなかったため、被毒量は触媒単位グラムに供給したチオフェンのモル数 (mol/g-cat) で表わした。

触媒の熱処理は反応管中で、水素気流中 30 分間行なった。触媒は同一の触媒を使用し、所定温度で処理後、反応温度 (300°C) まで徐冷したものを使用した。

### 3. 実験結果および考察

#### 3. 1 Cu-SiO<sub>2</sub> 触媒の定常化および水素対クロトンアルデヒドのモル比の反応生成物に及ぼす影響

Cu-SiO<sub>2</sub> 触媒を使用し反応温度 300°C、水素対クロトンアルデヒドのモル比 4,  $W/F=96.3$  g·hr/mol の反応条件でクロトンアルデヒドを水素化した場合の反応生成物の経時変化を図-1 に示す。

これにより Cu-SiO<sub>2</sub> 触媒は反応開始後直ちに定常活性を示すことがわかる。

次に反応温度 300°C で水素対クロトンアルデヒドのモル比を種々変化させた場合の実験結

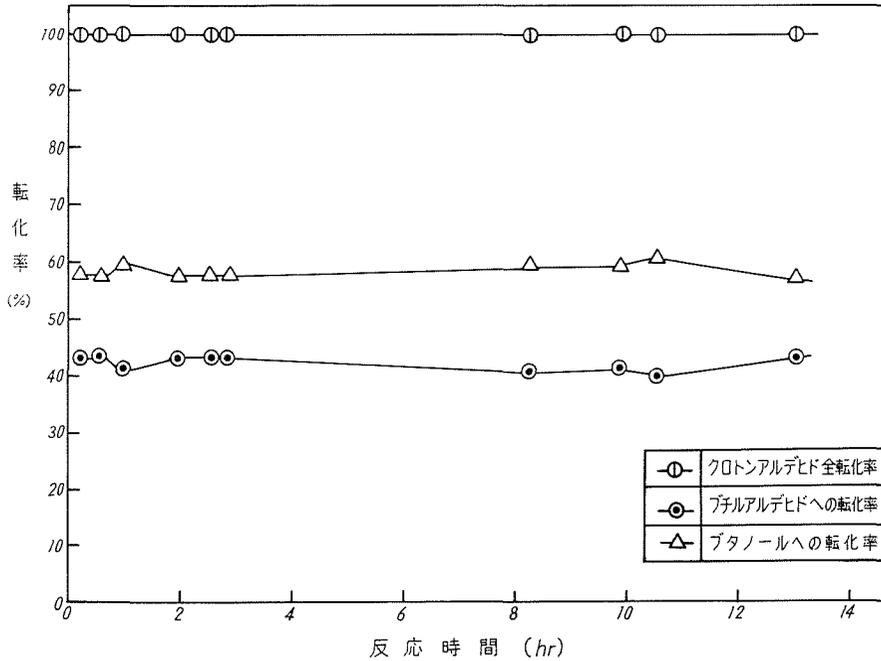


図-1 Cu-SiO<sub>2</sub> 触媒によりクロトンアルデヒドを水素化した場合の反応生成物の経時変化  
 実験条件: 反応温度 300°C, W/F=96.3 g·hr/mol, 水素/クロトンアルデヒド=4

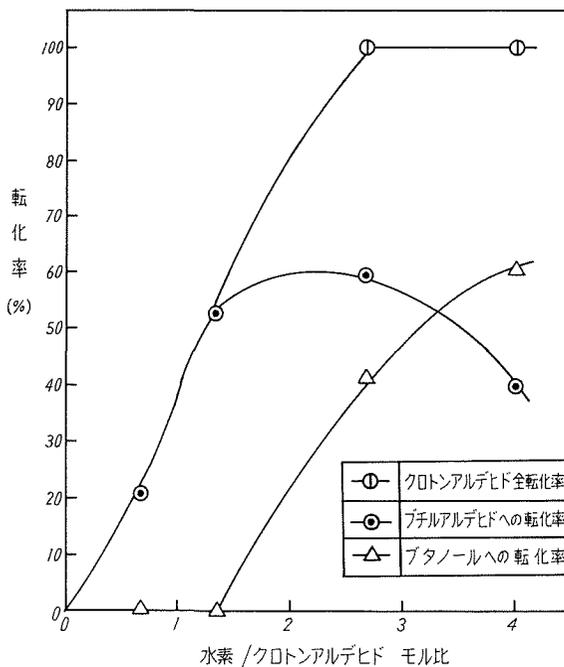


図-2 反応温度 300°C における水素対クロトンアルデヒドのモル比の影響  
 実験条件: W/F=96.3 g·hr/mol

果を図-2 に示す。

水素対クロトンアルデヒドのモル比 2 付近でブチルアルデヒドへの転化率が最大値を示すのは、水素対クロトンアルデヒドのモル比 2 以上になるとブタノールへの逐次反応がかなり進行することを示している。

なお、水素対クロトンアルデヒドのモル比を種々に変化させてもクロチルアルコールの生成は全く認められなかった。これは、Cu-SiO<sub>2</sub> 触媒ではクロトンアルデヒドのアルデヒド基より二重結合のほうが優先的に水素化されるためである。

3. 2 Cu-SiO<sub>2</sub> 触媒を使用した場合、  
 反応温度の生成物組成に及ぼす影響

水素対クロトンアルデヒドのモル比4,  $W/F=96.3 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$  の反応条件で反応温度を種々変化させた場合のブチルアルデヒド, ブタノールへの転化率を図-3に示す。反応温度  $200^\circ\text{C}$  までは, 反応温度の上昇とともにブタノールへの転化率は上昇しブチルアルデヒドへの転化率は減少する傾向にある。このことは,  $200^\circ\text{C}$  以下の反応温度ではクロトンアルデヒドのブタノールへの水素化反応はブチルアルデヒドを経る単純な逐次反応であるのに対し,  $200^\circ\text{C}$  以上で, 反応温度の上昇とともにブタノールへの転化率は減少し, 逆にブチルアルデヒドへの転化率が上昇するのは逆反応である生成ブタノールの脱水素反応も同時に起こっていることを示している。

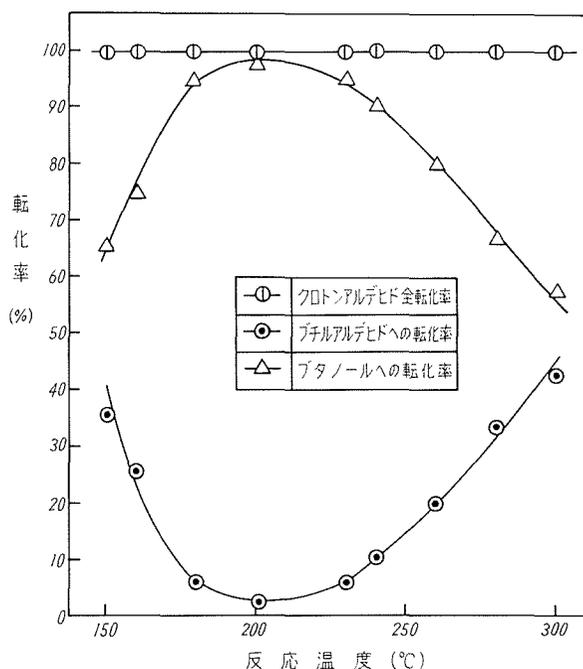


図-3 反応温度の生成物組成に及ぼす影響  
実験条件:  $W/F=96.3 \text{ g}\cdot\text{hr}/\text{mol}$ ,  
水素/クロトンデヒド=4

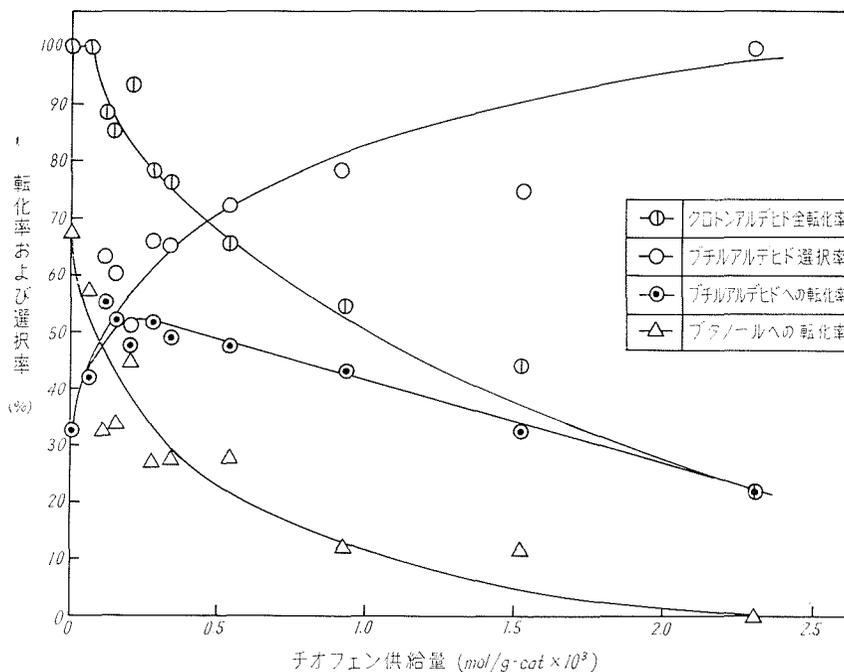
したがって,  $\text{Cu-SiO}_2$  触媒でクロトンアルデヒドを水素化すると反応温度  $200^\circ\text{C}$  以下では単純な逐次反応でブタノールが生成するのに対し,  $200^\circ\text{C}$  以上になるとブタノールの脱水素反応も同時に起こりブチルアルデヒドの生成量が増加することがわかった。

### 3.3 $\text{Cu-SiO}_2$ 触媒をチオフェンで被毒した場合の生成物組成に及ぼす影響

$\text{Cu-SiO}_2$  触媒を再び  $300^\circ\text{C}$ , 8時間水素還元を行ない定常化のときと同じ反応条件で反応させたところ, クロトンアルデヒドの全転化率は100%と同じであったが, ブタノールへの転化率は約10%高くなったがほぼ同一の触媒活性が得られたものとして, チオフェンでの被毒触媒による実験を行なった。

触媒を被毒する方法として, まず, 反応管の前に置いたトラップ中にチオフェンを1wt%含むベンゼン溶液を入れ, このトラップを  $13^\circ\text{C}$  に冷却し, 所定時間水素を通じ触媒の被毒を試みたが被毒により生成物組成変化は認められなかった。つぎに被毒溶液を室温 ( $25^\circ\text{C}$ ) にして同様の実験を行なったが触媒の活性の低下は起こらなかった。つぎに被毒液を5ccの注射器にとり, 所定量を触媒層に注入したが著しい被毒効果は認められなかったので, 被毒液の濃度を5wt%にして触媒を被毒したところ, 明らかに被毒の影響が観察された。この結果を図-4に示す。

図-4に示されるように, 供給したチオフェン量 ( $\text{mol}/\text{g}\cdot\text{cat}$ ) が増加するにつれてブタノール



図—4 チオフェン被毒触媒による生成物組成の変化 (流通式)

実験条件： 被毒および反応温度 300°C, W/F=96.3 g·hr/mol, 水素/クロトンアルデヒド=4

ルへの転化率は速やかに低下したが、ブチルアルデヒドへの転化率は被毒チオフェンがある量で最大となりその後低下した。また、被毒チオフェン量の増加とともに全転化率は減少したが、逆に選択率は上昇した。このことより、チオフェンは明らかにブタノールへの行き過ぎの水素化に対して著しい抑制効果のあることがわかる。すなわち、チオフェンは Cu-SiO<sub>2</sub> 触媒のブチルアルデヒドのアルデヒド基の水素化に有効な活性点を優先的に被毒することが明らかである。

### 3.4 パルス被毒法による実験

クロトンアルデヒド水素化の際の銅触媒の活性点についてより詳しい知見を得るために、クロトンアルデヒドの水素化、ブチルアルデヒドの水素化およびブタノールの脱水素反応をパルス反応器を使用して行ない、この実験結果と触媒の熱処理による実験結果とから銅触媒上の活性点の性質に関して検討を行なった。

流通式で被毒実験を行なう場合は大量の触媒が必要であり、実験操作が複雑であるのに対して、パルス被毒法は触媒が少量で済み、少量の反応物をそのままガスクロマトグラフに導入でき、その結果、被毒による活性低下の様子を直ちに知ることができるなどの利点を有しているので、この方法を採用した。

触媒は担体なしの銅触媒である。被毒溶液は 1 wt% のチオフェンを含むベンゼン溶液で

あり、これとクロトンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ブタノールとを触媒層に交互に注入した。被毒物質の注入を行なわない場合には触媒自体の活性低下がないことを予め確かめてから、クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒドの水素化、ブタノールの脱水素反応に及ぼすチオフェン被毒の影響を調べた。その結果を図-5 および 図-6 に示す。なお、クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒド、ブタノールおよび被毒溶液の1回の注入量はいずれも  $2 \mu\ell$  とし、パルス間の時間は約 20 分である。

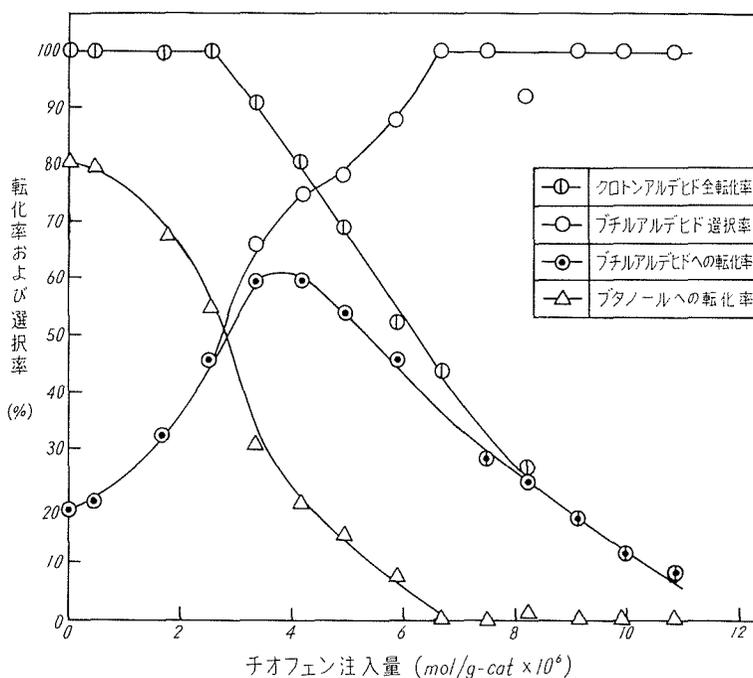


図-5 クロトンアルデヒド水素化に対するチオフェン被毒の影響 (パルス式)  
 実験条件: 被毒および反応温度  $300^{\circ}\text{C}$ , 触媒量  $0.5 \text{ g}$ , 水素流速  $30 \text{ cc/min}$ , 被毒液および試料注入量  $2 \mu\ell$

図-5 よりクロトンアルデヒドの水素化に対するパルス被毒の影響は流通式で得られたものと同じ傾向を示すことがわかった。すなわち、ブタノールへの転化率は被毒チオフェン量の増加とともに速やかに低下するが、ブチルアルデヒドへの転化率は被毒チオフェンがある量で最大となったのち低下した。この場合、被毒チオフェン量の少ないところでは全転化率は100%と同一であるのに対し、被毒チオフェン量の増加とともにブタノールへの転化率は減少し、逆にブチルアルデヒドへの転化率は増加するのは明らかにブチルアルデヒドのアルデヒド基の水素化がクロトンアルデヒドの二重結合の水素化より優先的に抑制されていることを示している。そのうち、ブチルアルデヒドへの転化率が減少するのはクロトンアルデヒドの二重結合の水素化も抑制されるためであり、この場合、当然全転化率が減少し始める。

つぎにブチルアルデヒドの水素化、ブタノールの脱水素反応に及ぼすチオフェン被毒の影響

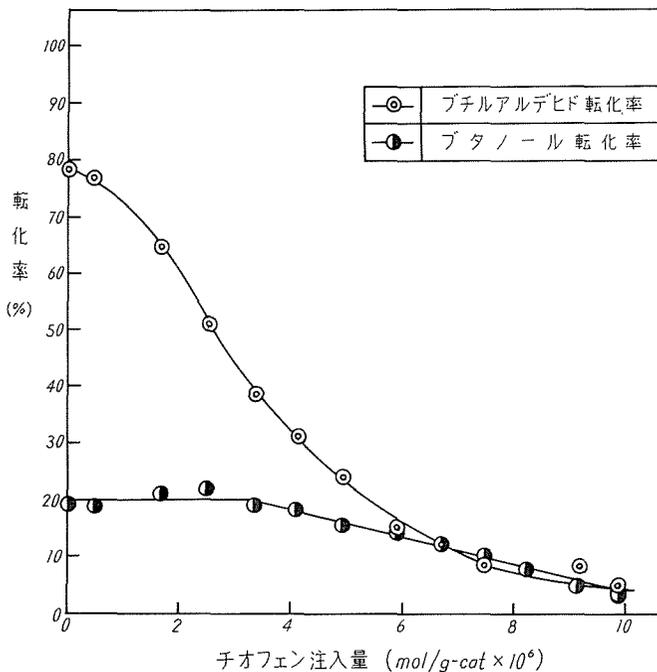


図-6 ブチルアルデヒドの水素化およびブタノールの脱水素反応に及ぼすチオフェン被毒の影響  
実験条件：クロトンアルデヒドの水素化の場合と同じ

響を観察するために行なった実験結果を図-6に示す。ブチルアルデヒドの水素化は被毒チオフェン量の増加とともに速やかに低下するのに対し、ブタノールの脱水素反応は被毒チオフェンがある量に達したのち徐々に低下し始め、両者の活性低下の傾向は異なっていた。

以上の実験結果より、銅触媒でクロトンアルデヒドを水素化する場合、クロトンアルデヒドの二重結合の水素化とブチルアルデヒドのアルデヒド基の水素化に有効な活性点はそれぞれ異なったものであることが、推定されるが、ブチルアルデヒドの水素化とブタノールの脱水素反応に有効な活性点の被毒機構

はきわめて複雑なものと考えられる。なぜならば、両者の活性低下の傾向は明らかに異なっているが、両反応に対する活性がほぼ消滅する被毒チオフェン量はほぼ同じであることから、全然異なったものであるかどうかについては以上の実験結果からだけでは不明であり、さらに他の手段による実験を必要とする。

### 3.5 銅触媒を熱処理した場合の生成物組成に及ぼす影響

クロトンアルデヒド、ブチルアルデヒドの水素化およびブタノールの脱水素反応に及ぼす熱処理の影響を調べた。触媒の熱処理は反応管中で水素気流中、30分間行なったのち反応温度300°Cに徐々に戻してその影響を観察した。クロトンアルデヒドの水素化に及ぼす熱処理の影響について観察した結果を図-7に示す。

触媒の熱処理温度の上昇とともにブタノールへの転化率は速やかに低下するのに対して、ブチルアルデヒドへの転化率はある熱処理温度で最大となりその後低下した。

このことは、クロトンアルデヒドの二重結合の水素化で生じたブチルアルデヒドのアルデヒド基の水素化によるブタノールの生成に有効な活性点は熱処理温度の上昇とともに速やかに消滅するが、クロトンアルデヒドの二重結合の水素化に有効な活性点はなかなか消滅し難いことを示している。熱処理温度400°Cまでは全転化率は100%と一定であるが、熱処理温度の上

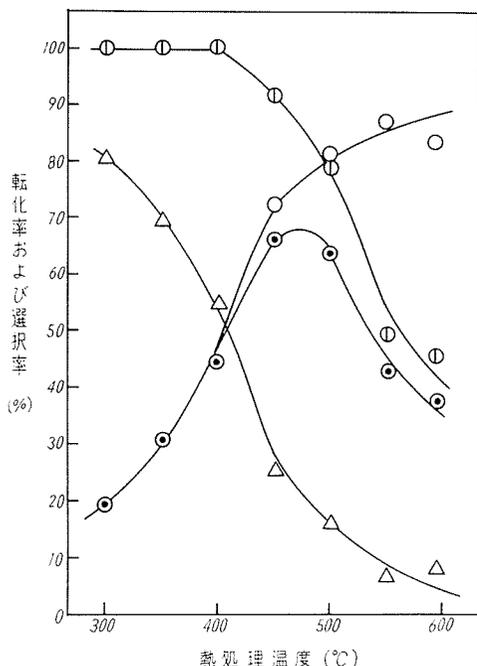


図-7 クロトンアルデヒドの水素化に対する触媒の熱処理の影響

実験条件：熱処理時間 30 分，水素流速 30 cc/min，反応温度 300°C，触媒量 0.5 g

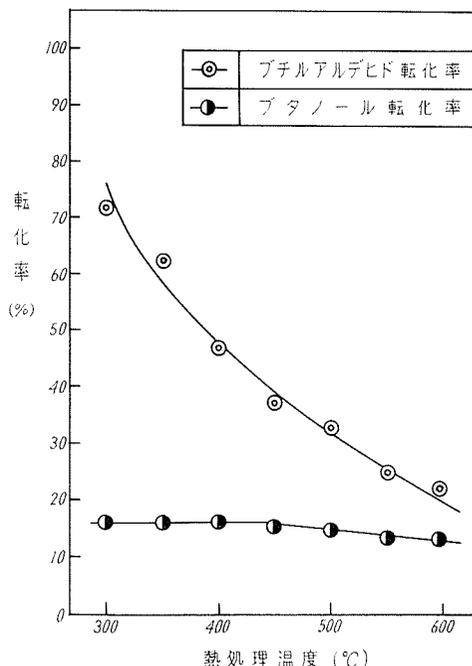


図-8 ブチルアルデヒドの水素化およびブタノールの脱水素反応に対する触媒の熱処理の影響

実験条件：クロトンアルデヒドの水素化の場合と同じ

昇とともにブタノールへの水素化は抑制され，その結果，ブチルアルデヒドへの転化率が上昇するのは明らかにそれぞれの活性点は異なった種類のものであることを示し，熱処理による触媒の選択性の変化の傾向は被毒による実験結果とよく似た傾向を示している。図-8はブチルアルデヒドの水素化とブタノールの脱水素反応に対する熱処理の影響を示したものである。この場合も被毒の場合と同様に，ブチルアルデヒドの水素化は熱処理温度の上昇とともに速やかに減少し，ブタノールの脱水素反応においては熱処理温度が上昇してもその活性低下はほとんど認められず，ある熱処理温度においてのみ，わずかに減少することが認められた。

### 3.6 他の物質により被毒させた場合

クロトンアルデヒドの水素化に及ぼす触媒の被毒をイオウ化合物以外の次の物質で行なった。被毒物質としてピリジン，クロロホルム，四塩化炭素を使用した。ピリジンは顕著な被毒効果を示さず，四塩化炭素は一時的な被毒効果のみを示した。すなわち，四塩化炭素で触媒を被毒すると被毒直後は全ての反応はかなり抑制されるが，キャリアガスである水素で触媒を処理することにより，触媒活性は被毒前とほぼ同程度まで回復した。しかし，クロロホルムで被毒すると被毒直後は四塩化炭素の場合のように全ての反応は抑制されるが（特にブチルアルデヒドの水素化，ブタノールの脱水素反応は著しく抑制される），触媒がキャリアガスの水素

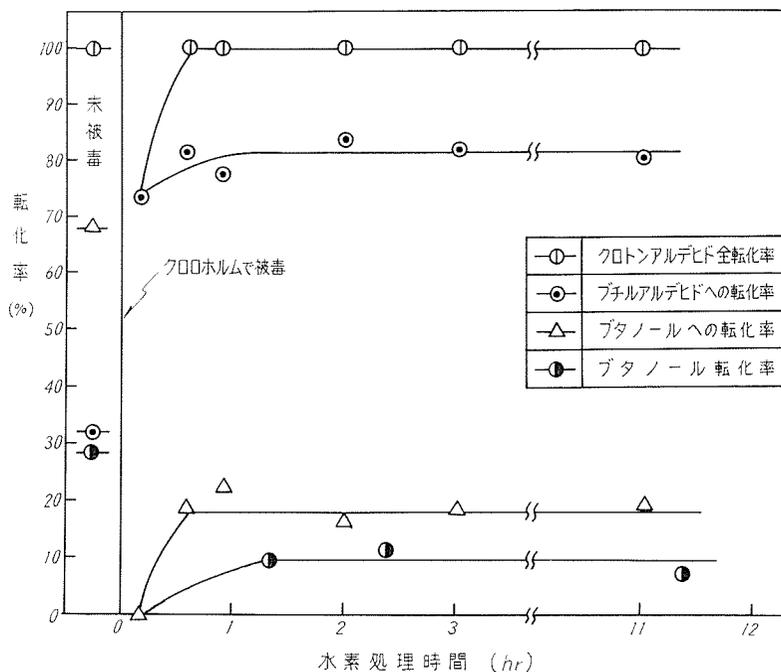


図-9 クロロホルムによる触媒の被毒と水素処理時間との関係  
 実験条件：被毒および反応温度 300°C，クロロホルム濃度  
 および注入量，100% クロロホルム 2  $\mu$ l

で処理されるにつれてクロトンアルデヒドの二重結合の水素化がかなり進行するようになるのに対し、ブチルアルデヒドの水素化に対しては被毒前の活性より著しく低下した。クロロホルム被毒による結果を図-9に示す。このことより、クロロホルムは明らかに一時的な被毒と選択的被毒の効果を有していることがわかる。なお、チオフェンは被毒初期より被毒効果を示し、触媒を水素で処理しても活性は再び回復しない。

以上の実験結果よりピリジンには被毒効果はなく、四塩化炭素は一時被毒効果のみであることに注目すると、被毒物質が単に触媒表面に付着しても触媒表面に沈着しない場合には、被毒効果は恒久的なものではなく、被毒物質が分解してできたものが触媒と化合物を作らない場合には、被毒効果は一時的なものであることがわかる。一方、チオフェン、クロロホルムが被毒効果を有しているのはそれぞれの分解生成物である  $H_2S$  あるいは  $HCl$  のようなものが触媒表面上の化合物を作り易い活性点と結合する結果、被毒現象が顕著に起こり、その結果、触媒の選択性が現われるものと考えられる。このように、これらの被毒物質と化合物を最も作り易いところがアルデヒド基の水素化に有効な活性点となっていると思われるが、このような現象は、たとえば、ニッケル触媒をチオフェンなどのイオウ化合物で被毒した場合によく観察されている。この場合には、イオウ化合物が触媒表面と定量的に化合物を作って残っていることが報告されている<sup>6),7)</sup>。

このように、触媒に被毒および熱処理を施すことにより触媒の選択性が現われるのは触媒表面上の活性点は本質的に不均質だからであろう。これらの活性点の種類に関して、菟原<sup>8)</sup>はニッケル触媒に対するチオフェン被毒や焼なましの実験結果から、これらの処理を施すことにより、C=O 化合物と C=C 化合物を同時に水素化した場合、C=O の水素化に対する活性は速やかに低下するが、C=C の水素化に対する活性は徐々に低下することから C=C 基と C=O 基が水素化される活性点は別個のものであり、かれらは、これらの活性点を金属表面の格子欠陥などと結びつけて考えている。このように、別個の化合物の C=C 基と C=O 基に対して水素化を行ないその選択性を観察した報告は種々あるが、クロトンアルデヒドのように分子内に二つの基を有している化合物について行なった報告は少ない。たとえば、上山<sup>9)</sup>はニッケル触媒でクロトンアルデヒドを水素化した場合のチオフェン被毒の影響について報告している。また、本研究によると、銅触媒はニッケル触媒を部分被毒した場合と同じような活性を示したが、この銅触媒に対して、さらにチオフェン被毒、熱処理などの処理を施した実験より、C=C 二重結合と  $\begin{matrix} \text{H} \\ \diagdown \\ \text{C}=\text{O} \end{matrix}$  二重結合の水素化に対する銅触媒上の活性点は明らかに異なった種類のものであることが確認され、同時に、本研究はクロトンアルデヒドの部分水素化によるクロチルアルコール生成反応における反応機構および触媒などに対しても一つの示唆を与えたものである。

#### 4. 総括および結論

銅触媒によるクロトンアルデヒドの水素化反応における触媒の被毒と熱処理とが触媒の選択性にいかなる影響を及ぼすかを検討したところ、チオフェン被毒と熱処理が同じような効果を示すことが知られた。触媒の被毒と熱処理によりクロトンアルデヒドからブチルアルデヒド生成への選択性が向上するのは、明らかにクロトンアルデヒドの二重結合の水素化に対する活性点とクロトンアルデヒドの二重結合の水素化で生じたブチルアルデヒドのアルデヒド基の水素化に有効な活性点とはその性質が異なるためであることを明らかにした。すなわち、ブチルアルデヒドのアルデヒド基の水素化に有効な活性点は被毒物質で被毒され易く、熱的にも不安定で、加熱することで容易に消滅するものであることを見出した。しかし、ブチルアルデヒドの水素化とブタノールの脱水素反応に有効な活性点の性質に関してはかなり複雑であり、さらに検討を要する。

以上の結果は銅・カドミウムなどの触媒により  $\alpha, \beta$  不飽和アルデヒド化合物を選択的に水素化して不飽和アルコールを生成する場合の触媒の選択性の根本的原因を解明するための一つの重要な手がかりを与えるものである。

## 引用文献

- 1) O. Horn: *Ind. Eng. Chem.*, **51**, 655 (1959).
- 2) 織戸: 東工試報, **47**, 63 (1952); **48**, 35 (1953).
- 3) I. G.: D. P. 350, 048 (1920); 362, 537 (1921); 415, 906 (1925).
- 4) Razumovskii, V. S. Levchuk, E. B. Rudovskaya: *Kinetika i Kataliz*, **8**, 572 (1967).
- 5) 村上: 工化, **71**, 779 (1968).
- 6) K. H. Bourne, P. D. Holmes, R. C. Pitkethly: Proc. Intern. Congr. Catalysis, 3rd, Amsterdam (1964), p. 1400.
- 7) C. J. Duyverman, J. C. Vlugter, W. J. van de Weerdt: *ibid.*, (1964), p. 1414.
- 8) 菟原・岸本・新谷・新藤・竹内・山本: 触媒, **6**, 363 (1964); **7**, 279 (1965).
- 9) 上山・菟原・岸本: 触媒, **10**, 70 (1968).