

마크로고리 화합물을 운반체로 하는 액체막을 통한 이온의
운반에 관한 연구 (제1보). Dibenzo-18-Crown-6-(DBC)/
H₂O-CHCl₃-H₂O 계에서 칼륨이온의 운반 메카니즘

尹昌柱* · 李心星† · 具昌賢** · 金始中

고려대학교 이과대학 화학과

*성심여자대학 화학과

**단국대학교 문리과대학 화학과

(1983. 12. 1 접수)

The Ion Transport Phenomena through the Liquid
Membrane with Macrocyclic Compound (I). Mechanism
of Potassium Ion Transport through H₂O-CHCl₃-H₂O
System with Dibenzo-18-Crown-6

Chang-Ju Yoon*, Shim-Sung Lee†, Chang-Hyun Koo** and Si-Joong Kim†

Department of Chemistry, Korea University, Seoul 132, Korea

*Department of Chemistry, Song-sim College for Women, Buchon 150-71, Korea

**Department of Chemistry, Dankook University, Seoul 140, Korea

(Received December 1, 1983)

요 약. 칼륨이온이 dibenzo-18-crown-6(DBC)에 의해 H₂O-CHCl₃-H₂O 액체막을 통하여 운반되는 속도를 10가지 칼륨염의 농도를 변화시키면서 25°C에서 측정하였다. 운반속도는 농도와 음이온의 특성에 크게 의존했으며 농도효과로부터 피크르산칼륨의 경우에는 이온쌍 형성으로 인하여 1.0×10⁻³M을 전후하여 각기 다른 양상을 보였다. 이온의 운반과정은 다단계 착물반응 및 확산과정에 의한 것으로 운반 메카니즘을 체계화하기 위해 비균질성 액체막의 각상에서 갖는 화학종의 에너지 장벽모델을 제시하였다. 또한 이를 음이온의 수화자유 에너지와의 관계를 비교함으로써 새로이 7 단계 운반과정을 제시하고 그 운반 메카니즘을 고찰하였다.

ABSTRACT. The transport rates of K⁺ ion through CHCl₃ liquid membrane containing dibenzo-18-crown-6(DBC) as a carrier molecule have been determined at 25°C. The transport rates depend highly on the ion concentration and on the nature of anion. It is concluded that K⁺ ions are transported in the form of ion-pair. In the case of potassium picrate, however, it is found that the transport proceeds with the formation of the incomplete ion-pair in the concentration less than 1.0×10⁻³M of picrate, while with the complete formation of ion-pair in the concentration more than 1.0×10⁻³M of picrate. Seven steps of the transport process are suggested and they can be illustrated in terms of energy barrier model as a function of the position of ionic species in the membrane.

† Department of Chemistry, Gyeongsang National University, Jinju 620, Korea

1. 서 론

Dibenzo-18-crown-6(DBC) 계열의 마크로고리 화합물은 구조, 물리적 성질 및 금속이온과의 반응성에 비추어 볼때 액체막 운반체의 좋은 model 화합물이다¹⁻⁹. Kobuke¹⁰ 등은 tetrahydrofuran 을 주사술로 하는 마크로고리 화합물을 합성하여 이들 화합물들이 알칼리 금속이온의 좋은 운반체이며, 이때 양이온의 운반과 더불어 음이온도 운반됨을 알았다. Izatt^{11,12} 등은 DBC, *tert*-butylbenzo-15-crown-5 등을 운반체로 하는 운반속도의 연구결과, 두 물질이 모두 다른 양이온 보다 칼륨이온에 대해 빠른 운반속도를 가지며, 운반속도는 또한 음이온에 의해 크게 좌우됨을 알았다. 그 후 그들은 착물의 안정도 상수¹³ 및 음이온의 열역학 파라메타¹² 등과 양이온의 운반속도와의 연관성을 연구한 바 있다.

그러나 아직 마크로고리 화합물 운반체에 의한 금속 이온의 운반 메카니즘은 체계적으로 규명되어 있지 않다. 따라서 본 연구는 유전상수가 비교적 작은 용매인 CHCl_3 ($\epsilon=4.7$) 액체막을 통하여 DBC 운반체에 의한 칼륨이온의 운반속도를 농도 및 음이온에 대하여 측정하여, 그 결과로부터 비균질성 액체막의 각 상에서 화학종의 이온쌍 형성, 해리 및 확산 과정의 전이상태에 대한 에너지 장벽 모델을 제시하고 DBC 운반체에 의한 금속이온의 액체막 운반 메카니즘을 체계적으로 고찰하였다.

2. 실험

2.1 시 약

DBC는 Parish Co. 제품을 벤젠에 두번 재결정하여 사용했으며 KCl, KI, KSCN, KCN 등은 E. Merck Co. 제품의 G.R 급을, KBr, K_2CrO_4 , KIO_3 , K_2CO_3 , K-biphthalate 등은 Baker Co. 제품의 G.R 급을 그대로 사용했다. 또한 피크르산칼륨은 메탄올에서 피크르산과 수산화칼륨으로부터 합성하여 거른 후 무수 메탄올로 여러번 씻고 진공건조기에서 50°C 로 3시간 가량 말려 사용하였다.

2.2 기기 및 기구

액체막 용기는 bulk 형¹²과 U-자형¹⁶을 Pyrex 유리로 제작하여 사용했으며 운반된 칼륨이온의 농도는 Varian AA 175 원자 흡수분광기를, 피크르산 음이온의 농도는 Pye-Unicam SP 500 UV-Vis 흡수분광기를 각각 사용하여 분석하였으며 이때 흡광도는 최대흡수파장인 400nm에서 측정하였다.

2.3 실험방법

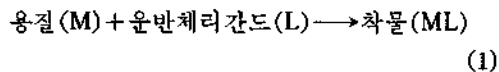
U-자형 액체막 용기의 하단에 $7.0 \times 10^{-4} M$ DBC가 녹아있는 20ml의 CHCl_3 용액을 넣고 그 위의 양쪽 관에 각기 염수용액과 탈이온수를 10ml씩 조심스럽게 넣었다. 실험은 $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 로 항온된 수조형 전기 셰이커속에서 실시했으며 이때 진동속도는 60rpm, 진동폭은 40mm로 하였다. 운반속도는 매 3~4시간 간격으로 액체막을 통해 운반된 이온의 몰수를 시간에 대해 도시한 후 그 기울기로 부터 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염의 농도에 의한 이온쌍 형성 메카니즘.

칼륨염의 농도 및 활동도에 따른 칼륨이온의 운반속도를 Table 1에 나타냈다. 칼륨이온의 운반속도는 음이온의 원자가, 농도 및 음이온에 따라 큰 차이를 나타내고 있다. 즉 칼륨이온의 운반속도는 음이온의 원자가에 따라 1가 > 2가 > 3가 순위였으며 같은 1가 음이온 중에서도 이온 반지름이 클수록 더 큰 운반속도를 갖는다. KI의 농도와 운반속도와의 관계를 Fig. 1에 나타냈는데 그 기울기가 높은 농도에서는 비교적 2.0에 접근하고 있다.

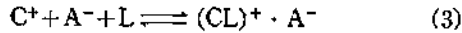
Ward^{14,15}는 수용액상과 유기상의 계면에서 착물이 형성되는 반응을 다음과 같이 나타냈다.



이 반응은 대단히 빠른 반응으로 이 과정에 의해 액체막을 통과하여 운반되는 용질의 총 flux (j)를 다음과 같이 나타내었다.

$$j = \frac{DK}{l}(C_{CS} - C_{CR}) + \frac{D_{CL}kKC_L}{l} \left(\frac{C_{CS}}{1+kKC_{CS}} - \frac{C_{CR}}{1+kKC_{CR}} \right) \quad (2)$$

여기서 l : 유기 액체막의 길이, D : 용질의 자연확산 계수, k : 용질의 분포계수, K : 착물의 안정도 상수, C_{CS} : 용질을 제공하는 쪽 수용액의 용질 농도, C_{CR} : 용질을 받는 쪽 수용액의 용질 농도, C_L : 운반체 농도, D_{CL} : 착물화된 운반체의 확산계수이다. 식(2)의 우측 첫항은 액체막 용매에 대한 용질의 용해도에 의해 자연확산되는 것이고 마지막항은 식(1)에서 운반체와의 착물반응에 의한 용질의 운반을 나타낸다. 그런데 DBC의 착물화 반응을 식(3)에서와 같이 착이온쌍 형성이 가능하다⁹.



Cusslear¹⁵ 등은 착이온쌍 형성에 의한 용질의 총

flux를 식(4)와 같이 나타냈다.

$$j = \frac{Dk}{l}(C_{CS}^2 - C_{CR}^2) + \frac{D_{CLA}kKC_L}{l} \left(\frac{C_{CS}^2}{1+kKC_{CS}^2} - \frac{C_{CR}^2}{1+kKC_{CR}^2} \right) \quad (4)$$

본 연구에서는 유전상수가 작은 $CHCl_3$ 를 액체막 용매로 사용하여 착이온쌍 형성을 용이하게 하였고, 액체막에 난용성인 무기칼륨염을 사용하여 식(4)의 자연확산에 의한 첫항을 무시할 수 있게 하였다. 또한 칼륨염의 농도를 비교적 작게 하여 식(4)의 $kKC_{CS}^2 \ll 1$ 이 되게 하고 $C_{CR} = 0$ 이 되도록 하였다. 따라서 본 연구에 알맞는 식은 식(4)를 바꾸어 식(5)와 같이 쓸 수 있으며, 따라서 총 flux는 단지 농도의 제곱에 비례한다.

$$j = \frac{D_{CLA}kKC_L}{l} C_{CS}^2 \quad (5)$$

Table 1. K^+ transport rates with anion type and concentrations in source phase at 25°C

salt	Concentration (mole/l)	Activity	Transport rate (mole/ $h \times 10^7$)
KCl	1.0	0.62	6.9(6.1)
	2.0	1.146	19.0
KBr	1.0	0.595	93.2(88.0)
	2.0	1.183	229
KI	0.01	0.009*	(0.46)
	0.1	0.778	(34)
	0.5	0.338	(370)
	1.0	0.645	638 (620)
	2.0	1.274	1120
KIO ₃	0.1	0.766*	1210
KCN	1.0	0.593	55.8
KSCN	1.0	0.630	761 (530)
K-bipthalate	0.1		82
K ₂ CO ₃	1.0		12.8
K ₂ CrO ₄	1.0		775
K ₃ PO ₄	1.0		1(1.1)

(): ref. 12. *Activities were calculated using the extended Debye-Hückel equation, $\log r_{\pm} = (-0.5115I^{1/2}) / (1 + 1.251I^{1/2})$. All others were calculated using r_{\pm} determined experimentally as tabulated by Robinson and Stokes.²⁰

Fig. 1의 결과로부터 KI의 운반속도는 칼륨이온의 농도와 그 음이온 농도의 곱에 비례하며 이는 유전상수가 작은 액체막 용매계에서 양이온과 음이온 사이의 정전기적 인력에 의해 착이온쌍 형태로 운반되기 때문이다. 그러나 이온의 반지름이 큰 유기음이온을 가진 칼륨염의 운반은 음이온의 전하 밀도가 감소하게 되어 양이온의 운반속도가 단지 착이온쌍 형성에만 의존한다고 보기 어렵다. 따라서 유기염의 운반형태를 이해하기 위하여 이온 반지름이 큰 1가 음이온으로 비교적 빠른 운반속도¹⁰를 갖는 피크르산칼륨의 운반속도를 측정하였다.

Table 2는 피크르산칼륨 농도에 대한 칼륨이온의 운반속도로 피크르산칼륨의 경우 다른 무기칼륨염과는 달리 $CHCl_3$ 에 미량 녹으므로 식(4)의 자연확산에 의한 우측 첫항을 무시할 수 없다. 따라서 전체 운반속도 중 자연확산에 의한 것과 DBC 운반체에 의한 것을 구분하기 위하여 같은 농도에서 DBC가 없이 자연확산된 칼륨이온의 농도를 측정함으로써 순전한 DBC 운반체에 의한 운반속도만을 구하였다.

Fig. 2는 이 결과를 농도에 대해 도시한 것으로 운반속도는 $1.0 \times 10^{-3} M$ 을 전후로 1.1과 1.8의 각각 다른 기울기를 나타냈다. 이는 이온 반

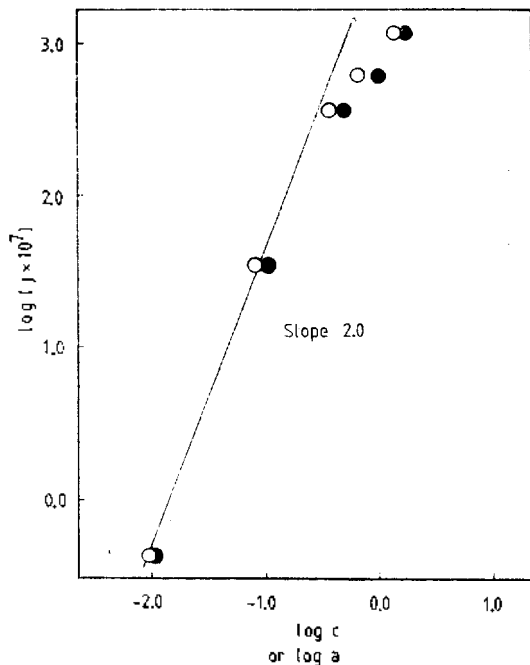


Fig. 1. Plot of K^+ transport rate vs. $\log C$ (●) or $\log a$ (○) of KI at $25^\circ C$.

저름이 크고 1가인 피크르산 음이온이 작은 농도에서는 착이온쌍 형성이 어려워 1.0에 가까운 기울기를 가지지만, 농도가 $1.0 \times 10^{-3} M$ 이상에서는 착이온쌍 형성이 가능하여 2.0에 가까운 값을 갖는다고 볼 수 있다. 따라서 피크르산칼륨과 같이 큰 유기음이온을 가진 칼륨염의 운반 과정은 무기 음이온염과는 달리 비교적 큰 농도

Table 2. Transport rates of potassium picrate through $H_2O-CHCl_3-H_2O$ membrane containing $7.0 \times 10^{-4} M$ DBC and without DBC at $25^\circ C$

Concentration (mole/l) $-\log C$	DBC		No DBC K^+ ($-\log j$)	Net rate K^+ ($-\log j$)
	K^+ ($-\log j$)	Pic ⁻ ($-\log j$)		
4.00	8.93			
3.70	8.73	8.66	9.42	8.83
3.30	8.40	8.37	9.37	8.44
2.70	8.15	8.07	9.22	8.19
2.52	7.55	7.52	9.17	7.56
2.46	7.20	7.18	8.96	7.21
2.30	6.92	6.91	8.83	6.93

U-type liquid membrane cells ($r=10.0mm$) were used.

와 작은 농도에서 서로 다른 형태의 운반 메카니즘을 나타낸다고 생각할 수 있다.

3.2 에너지 장벽 모델에 의한 메카니즘

B. Hille 은 생체계 신경막의 지질상에서 운반되는 이온종의 화학 퍼텐셜로부터 다양한 에너지 장벽 모델을 제안하였는데 생체막을 통한 이온의 운반속도는 각상에서 이온의 통과에 필요한 에너지 장벽의 크기에 의해 결정된다고 하였으며, Fig. 3 은 생체계의 운반체에 의해 신경막을 통과하는 이온의 에너지 장벽을 반정량적으로 나타낸 전형적인 두 예이다¹⁷. 피이크는 각 단계를 진행시키는데 필요한 에너지 장벽으로 중앙의 피이크는 운반체 착이온쌍이 유기막을 통과하는데 필요한 에너지 장벽이고 앞과 뒤의 피이크는 각기 착물화 반응 및 착물 해리 반응에 해당되는 것이다.

Fig. 3에서 (I)과 (II)의 근본적 차이는 이온의 운반속도 결정단계를 달리하고 있는데 (I)의 경우 막 내부에서의 착이온쌍의 통과가 극대 에너지 장벽을 갖는 느린 단계로 운반속도를 좌우하는 반면 (II)의 경우 착이온쌍의 해리과정이 극대 에너지 장벽을 가지므로 운반속도의 결정요인이 된다.

한편 Reush 와 Cussler¹⁵는 운반체에 의한 이온의 운반에 대해 5단계의 액체막 통과 과정을 제안한 바 있다. 그러나 DBC 운반체에 의한 이온의 운반과정은 각 상에서의 이온쌍 형성, 착이온 형성, 확산 및 해리 등 다단계 과정이다. 이 과정을 각 상을 통과하는 이온종의 위에서의와 같이 에너지 장벽으로 설명하기 위해서는 새로이 다음의 7단계 과정이 적합하다. 여기서 * 표는 전이상태를 의미한다.

- $C_S^+ + A_S^- \longrightarrow (C^+A^-)_M^*$
- $(C^+A^-)_M^* + L_M \longrightarrow (CL^+A^-)_M$
- $(CL^+A^-)_M \longrightarrow (CL^+A^-)_M^*$
- $(CL^+A^-)_M^* \longrightarrow (CL^+A^-)_M$
- $(CL^+A^-)_M \longrightarrow (C^+A^-)_M^* + L_M$
- $(C^+A^-)_M \longrightarrow C_R^+ + C_R^-$
- C_M diffuses back across the $CHCl_3$ phase.

양이온의 운반속도는 음이온에 의해 영향을 받

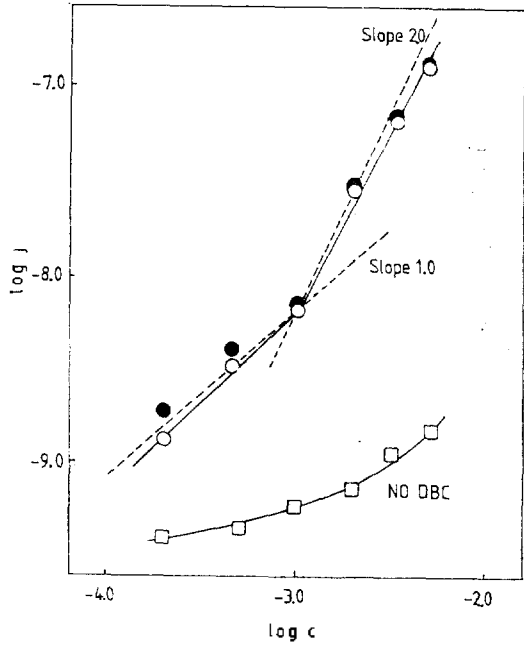


Fig. 2. Variation of K^+ ion transport with concentration of potassium picrate at $25^\circ C$. \square : Normal transport (no DBC); \bullet : total transport; \circ : carrier transport.

는데^{5,11}, 최근 운반속도와 음이온의 수화자유에너지¹² 사이의 비례관계로부터 정량적인 설명이 가능해졌다.

Table 3은 실험값으로부터 칼륨염의 농도를 0.002M로 외연장하여 식 (5)에 의해 구한 운반 속도이고 Fig. 4는 이 결과를 음이온의 수화자유에너지를 도식한 것으로 본 연구의 결과도 직접적인 비례를 만족하고 있다. 이러한 관계를 위의 단계 과정에 대해 고찰하면 단계 1은 수용액상과 액체막상에 분배하는 각 화학종의 분배자유에너지 (ΔG_p)와 식 (6)의 관계가 있고 이를 식 (5)에 대입하면 식 (7)의 관계를 얻는다.

$$\Delta G_p = -RT \ln k \quad (6)$$

$$j = \frac{D_{CLA} K C_L C_s^2}{l} \cdot e^{-\Delta G_p / RT} \quad (7)$$

일정규격의 액체막 용기에서 칼륨이온과 DBC의 농도가 일정할때 식 (7)의 우측 분수항은 일정한 값을 가지므로 식 (8)로 쓸 수 있다.

$$j = A \cdot e^{\Delta G_p / RT} \quad (8)$$

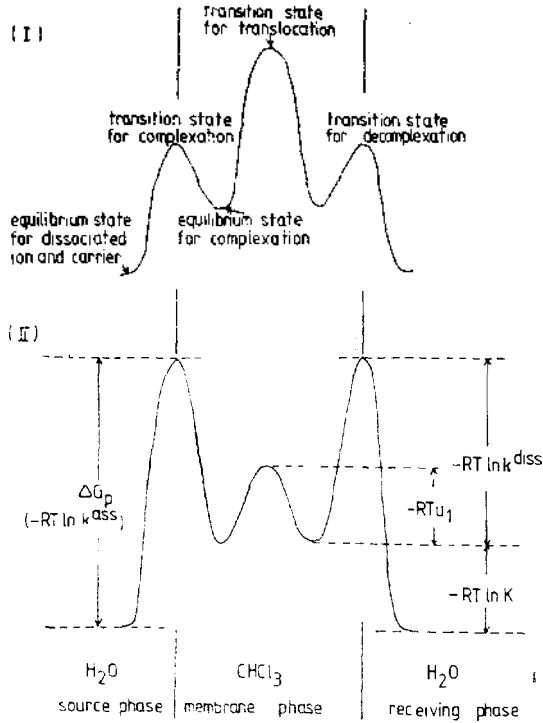


Fig. 3. Schematic diagram of energy barrier models for carrier mediated ion transport. (I) energy barrier model when ion translocation through the membrane interior is slower than ion-carrier dissociation. (II) energy barrier model when ion-carrier dissociation is rate limiting.

ΔG_p 는 양이온, 음이온 및 이온쌍에 대한 세향의 합이므로 식 (9)가 된다.

$$\Delta G_p = \Delta G_p^c + \Delta G_p^a + \Delta G_p^s \quad (9)$$

여기서 ΔG_p^c 는 수화된 음이온이 유기상에서 용매화되는 자유에너지 변화 ($\Delta G_{w \rightarrow M}^A$)로 ΔG_p^a 는 다시 식 (10)이 된다. 여기서 하첨자 g, W, M 은 각각 기체상, 수용액상 및 액체막상을 뜻한다.

$$\Delta G_p^a = \Delta G_{w \rightarrow M}^A = \Delta G_{g \rightarrow M}^A - \Delta G_{g \rightarrow w}^A \quad (10)$$

위식에서 $\Delta G_{g \rightarrow w}^A$ 는 음이온의 수화자유 에너지 변화 (ΔG_{hyd}^A)에 해당되므로 식 (9)에 대입하여 식 (11)을 얻을 수 있다.

$$\Delta G_p = \Delta G_p^c + \Delta G_{g \rightarrow M}^A - \Delta G_{g \rightarrow w}^A + \Delta G_p^s \quad (11)$$

식 (11)의 우측 세항중 $\Delta G_{g \rightarrow w}^A$ 를 제외한 세항

Table 3. K^+ transport rates adjusted to a common source phase concentration (0.002M) with anion and free energy of hydration

Anion	Transport rate ^a $\log(j \times 10^{13})$	$-\Delta G_{hyd}^{H_2O}$ (kcal/mol)
F ⁻	(0.83)	103.8
Cl ⁻	1.82(1.95)	78.5
Br ⁻	2.99(2.88)	72.5
I ⁻	3.76(4.30)	61.4
IO ₃ ⁻	4.57	
CN ⁻	2.76	74.2
Pic ⁻	7.44(8.71)	
OH ⁻	(1.01)	90.6

(), ref. 12. ^aValues at 0.002M source phase were obtained from $j = (j \text{ at measured } C_{CS}) (a \text{ at } 0.002 M)^2 / (a \text{ at experimental } C_{CS})^2$, where a at 0.002M is 0.0019.

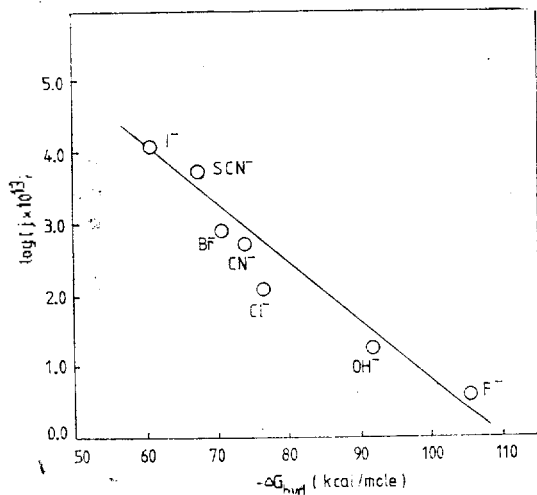


Fig. 4. Izatt plot of transport rate vs. hydration free energy of anion.

의 합이 각 음이온에 대해 거의 일정하거나 각 항의 절대치의 변화가 매우 작아 상쇄되거나 무시할 수 있을 정도로 작다면 식(8)로부터 $\log j$ 와 $\Delta G_{hyd}^{H_2O}$ 사이의 직선관계를 예측할 수 있다. 따라서 Table 3과 Fig. 4의 결과로부터 운반 과정의 단계적 에너지 장벽을 나타낸 Fig. 3의 두 모델과 비교해보면 운반속도는 극대 에너지 장벽을 갖는 단계에 의존하므로 식(8)에 의해

DBC 액체막을 통한 칼륨이온의 운반은 DBC가 극대에너지 장벽인 (II)가 (I)보다 적합하다. ΔG_p 는 Fig. 3에서와 같이 두 자유에너지 변화의 합이므로 식(12)로 된다.

$$\Delta G_p = (-RT \ln K) + (-RT \ln k^{dis}) \quad (12)$$

이때 K 는 1 및 2의 착이온쌍 형성반응의 안정도 상수, k^{dis} 는 단계 5의 착이온 해리 속도상수이다¹⁷. 따라서 식(12)의 우측 첫항의 안정도 상수는 칼륨염의 모든 음이온에 따라 거의 일정한 값을 가지므로 운반속도는 둘째항, 즉 단계 5의 에너지 장벽의 크기에 크게 의존함을 알 수 있다.

결론적으로 Fig. 3과 식(12)의 결과를 종합하면 음이온에 의한 칼륨이온 운반속도의 의존성은 착이온쌍에서 운반체리간드와 이온쌍과의 해리과정에 의해 결정되는데 이는 음이온의 수화 자유에너지의 음의 값이 작을수록 이 해리과정이 낮은 전이상태의 에너지 장벽을 가지므로 이 전이상태를 통과하는 속도가 빨라져 전체 운반속도가 빨라진다. 반대로 음이온의 수화자유 에너지가 큰 음의 값을 가지면 높은 전이상태의 에너지 장벽을 갖게 되어 전체 운반속도는 느려진다.

본 연구는 한국과학재단 연구비 지원에 의하여 이루어진 것으로 저자들은 과학재단 당국에 감사사를 드린다.

인용문헌

1. M. Dobler, J. D. Dunitz and J. Krajewski, *J. Mol. Biol.*, **42**, 603 (1969).
2. J. E. Moore and R. S. Schechter, *Nature*, **222**, 476 (1969).
3. H. Lardy, *Federation Proc.*, **27**, 1278 (1968).
4. M. Kirch and J. M. Lehn, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **14**, 555 (1975).
5. S. S. Lee, M. S. Thesis, Korea Univ., 1981.
6. Y. H. Kim, M. S. Thesis, Korea Univ., 1983.
7. C. J. Yoon, S. J. Kim, S. H. Lee and S. S. Lee, *Sungsim Women's Coll. Report*, **13**, 115 (1982)

8. W. E. Morf, "The Principles of Ion-Selective Electrodes and of Membran Transport," P. 101, Elsevier Co., Budapest, Hungary, 1981.
9. C. J. Pederson, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 7017 (1967).
10. Y. Kobuke, K. Hanji, K. Horiguchi, M. Asada, Y. Nakayama and J. Furukawa, *ibid.*, **98**, 7414 (1976).
11. J. J. Christensen J. D. Lamb, S. R. Izatt, S. E. Starr, G. C. Weed, M. S. Astin, B. D. Stitt and R. M. Izatt, *ibid.*, **100**, 3219 (1978).
12. J. D. Lamb, J. J. Christensen, S. R. Izatt, K. Bedke, M. S. Astin and R. M. Izatt, *ibid.*, **102**, 3399 (1980).
13. J. D. Lamb, J. J. Christensen J. L. Oscarson, B. L. Nielsen, B. W. Asay and R. M. Izatt, *ibid.*, **102**, 6820 (1980).
14. W. J. Ward, *AICHE Journal*, **16**, 405 (1970).
15. C. F. Reusch and E. L. Cussler, *ibid.*, **19**, 736 (1973).
16. M. Newcomb, J. L. Toner, R. C. Helgenson and D. J. Cram, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 4941 (1979).
17. A. Finkelstein, "Membrane Physiology," P. 225, T. E. Andreoli, J. F. Hoffman and D. D. Fanestil, Ed., Plenum, New York, U. S. A., 1980.
18. H. L. Friedman and C. V. Krishnam "Water, a Comprehensive Treatise," Vol. 3, F. Franks, Ed., Plenum, New York, U. S. A., 1973.
19. D. W. Smith, *J. Chem. Educ.*, **54**, 540 (1977).
20. R. A. Robinson and R. H. Stokes, "Electrolyte Solutions," P. 494, 2nd Edition, Butterworths Co., London, 1959.