

UDC 669.14-14 620.193.93 541.127

## 鋼鑄物における焼着の反応速度†

中山 勝\* 木下 禾大\*\* 松田 公扶\*\*

## Metal-Mold Interface Reaction Rate in Steel Casting

by Masaru NAKAYAMA, Toshihiro KINOSHITA, Dr. Eng.  
and Kimio MATSUDA, Dr. Eng.

## Synopsis:

The metal-mold interface reactions in steel casting were investigated by bringing sodium silicate-bonded mold of silica sand, olivine sand, zircon sand and chromite sand into contact with steel on the surface of which FeO was formed in mixed gas atmosphere of CO and CO<sub>2</sub>. In these different sand molds, the reaction depth  $h$  is related to the reaction time  $t$  by the following equation;  $h^2 = Kt - \alpha$ , where  $K$  and  $\alpha$  are constants. And the steel-mold interface reactions are determined by the formation rate of FeO at steel-mold interface.

## 1. 緒 言

前報<sup>1)~3)</sup>で、鑄型と FeO とを反応させ得る焼着反応実験装置を用いて、鑄型の焼着に及ぼす鋼中の合金元素や粘結材の影響を明らかにした。また、実際の鑄物における焼着組織の観察から、焼着反応の生成物が鑄物砂の種類による影響を受けることも、明らかにした。本報告は、けい砂を含めて工業的に使用されているオリビン砂、ジルコン砂及びクロマイト砂の4種類の鑄物砂の焼着反応実験から、これらの鑄物砂における焼着の反応速度と反応の律速過程を考察したものである。

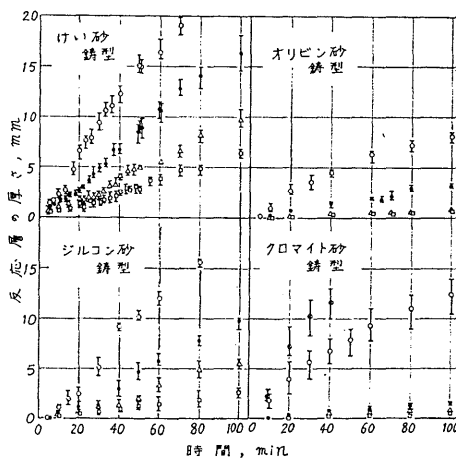
## 2. 供試材料及び実験方法

使用した4種類の鑄物砂の化学組成及び粒度分布、並びに粘結材として用いた水ガラス(けい砂に対して6wt%添加)については、さきの報告と同様である。反応実験には14φ×25mmの砂型試験片を用い、その下に14φ×4mmの低炭素鋼片を密着させた。反応実験の手順についても、さきの報告と同様であるので省略する。

## 3. 実験結果及び考察

図1は、反応実験の結果を示したものである。時間の経過に伴う反応層の厚さの増加は、すべての鑄型において、放物線的な上昇傾向が認められる。また、反応層の厚さは、同一温度ではけい砂鑄型が最も大きく、次にジルコン砂鑄型の順となり、オリビン砂鑄型及びクロマイ

ト砂鑄型についてはどちらが大きいといえないが、これら鑄型の焼着反応層の厚さは、けい砂鑄型やジルコン砂鑄型のそれよりも小さい。前者2種類の鑄型では、1,250°Cでも時間の経過に伴って反応層の厚さの増大が認められるが、後者2種類の鑄型では、1,350°C以下では非常に小さい。



○1,450°C, ○1,400°C, ▲1,350°C, △1,300°C,  
□1,250°C

図1 反応層の厚さと時間との関係

† 昭和55年7月18日原稿受理

\* 九州大学工学部

\*\* 同 工博

反応層の厚さを  $h$ 、反応時間を  $t$  とおいて、 $h^2$  と  $t$  との関係性を求めると、図2に示すような直線関係が得られる。したがって、 $h$  と  $t$  との関係は

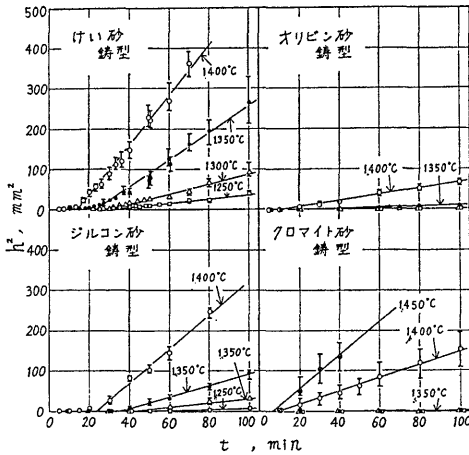


図2  $h^2$  と  $t$  との関係

$$h^2 = K \cdot t - \alpha \quad \dots\dots(1)$$

と表せる。ここで、 $K$  及び  $\alpha$  は正の定数である。なお、図1のけい砂鑄型及びジルコン砂鑄型の反応初期に見られる反応層は、 $h^2$  と  $t$  との関係でみればほとんど無視できるので、(1)式による主反応の潜伏期とみなせる。

一般に、鋼鑄物における焼着は、まず鑄型中の空気あるいは水分から発生する酸素と溶鋼とが反応して酸化鉄が形成され<sup>4)</sup>、次にこの酸化鉄と鑄型の主構成粒子、たとえばけい砂鑄型では  $\text{SiO}_2$  との反応による鉄けい酸塩が形成され<sup>5)</sup>、これが砂粒子間げきへ侵入して焼着が生じる、とされている。<sup>6)~8)</sup>

さきの報告<sup>3)</sup>によれば、けい砂鑄型やジルコン砂鑄型での焼着反応生成物はファイアライトが主成分であり、オリビン砂鑄型及びクロマイト砂鑄型では、粘結材を含んだ  $\text{FeO}$  融液であることがわかった。このことから、前者の二つの鑄型での焼着はファイアライト融液の砂粒子間げきへの浸透であり、後者の鑄型では  $\text{FeO}$  融液の浸透によるものであることが推察された。

以上のように、焼着が低融点の鉄けい酸塩融液あるいは  $\text{FeO}$  融液の砂粒子間げきへの浸透によって生じるとすれば、砂粒子間げきは一種の毛細管とみなせるので、反応生成物融液の浸透の駆動力は毛細管作用によるものであることが推定される。しかし、焼着反応量すなわち反応層の厚さは、酸化鉄の生成速度、反応生成物融液の生成速度及び融液の砂粒子間げきへの毛管浸透速度のう

ちのいずれか最も遅い速度に律速される。そこで、毛細管作用による融液の砂粒子間げきへの浸透について検討した後、 $\text{FeO}$  並びにファイアライト融液の生成速度について考慮した。

### 3.1 毛細管作用による浸透速度から求められた焼着深さ

多孔質体への液体の毛細管浸透に関しては、古くから多くの研究がなされている<sup>9)</sup>。なかでも R. Lucas<sup>10)</sup>は、毛細管による液体の浸透について詳しい解析を行っている。

今、半径  $r$  (cm) の毛細管を粘性  $\eta$  ( $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{sec}$ ) の融液が毛細管作用によって上昇し、最高上昇高さ  $h_{\text{max}}$  (cm) でつり合っているとす。砂と融液との接触角を  $\theta$ 、融液の表面張力を  $\sigma$  ( $\text{dyne}/\text{cm}$ ) とおけば、つり合い状態では

$$2\pi r \cdot \sigma \cdot \cos\theta = \pi r^2 \cdot \rho \cdot g \cdot h_{\text{max}} \quad \dots\dots(2)$$

ここで、 $\rho$  : 融液の密度 ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )、 $g$  : 重力定数

Poiseuille の式を用いれば、毛細管中を融液が上昇する速度は、高さ  $h$  では

$$\frac{dh}{dt} = \frac{r^2(h_{\text{max}} - h) \cdot \rho \cdot g}{8\eta \cdot h} \quad \dots\dots(3)$$

が導き出される。(3)式を  $h$  と  $t$  について整理し、積分展開すれば

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} h^2 \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left( \frac{h}{h_{\text{max}}} \right) + \frac{2}{4} \left( \frac{h}{h_{\text{max}}} \right)^2 + \frac{2}{5} \left( \frac{h}{h_{\text{max}}} \right)^3 \dots \right\} \\ & = \frac{r^2 \cdot \rho \cdot g \cdot h_{\text{max}}}{8\eta} \cdot t \quad \dots\dots(4) \end{aligned}$$

となる。 $h$  が  $h_{\text{max}}$  に対してじゅうぶん小さければ、 $h/h_{\text{max}}$  を含む項を省略できるので

$$h^2 = (r^2 \cdot \sigma \cdot g \cdot h_{\text{max}} / 4\eta) \cdot t \quad \dots\dots(5)$$

となる。ここで、(2)式での  $h_{\text{max}}$  を(5)式に代入すると

$$h^2 = (r \cdot \sigma \cdot \cos\theta / 2\eta) \cdot t \quad \dots\dots(6)$$

これは、(1)式と同じ形の式になり、 $h$  と  $t$  との関係は放物線則となる。

本実験の場合について、この関係を適用してみる。融液の組成は、厳密には鑄型の種類によって多少異なるが、ここでは、けい砂鑄型及びジルコン砂鑄型ではファイアライト融液とし、オリビン砂鑄型及びクロマイト砂鑄型では  $\text{FeO}$  融液とする。検討例としてけい砂鑄型とクロマイト砂鑄型をとり、最も焼着層の厚い  $1,400^\circ\text{C}$  の場合について、 $h^2$  と  $t$  との関係における定数 ( $r \cdot \sigma \cdot \cos\theta / 2\eta$ ) を計算した。表面張力等の物性値は、すでに報告されている表1の値<sup>11)</sup>を用いた。砂粒子間げきの半径については、さきの報告<sup>12)</sup>で求めたように、これらの鑄型では平均砂粒子間げきの大きさが  $(6 \sim 10) \times 10^{-3}$  cm であ

表 1 浸透融液の物性値<sup>11)</sup>

	ファイアライト	FeO
$\sigma$ , dyne/cm	420	580
$\eta$ , g/cm·sec	0.8	0.2
$\rho$ , g/cm <sup>3</sup>	3.7	4.8

ったので、 $r=4 \times 10^{-3}$  cm とした。また、ファイアライト融液並びに FeO 融液の砂型との接触角については詳しい報告がないので、砂型とスラグとの濡(ぬ)れは大きいとの報告<sup>13)</sup>から、両鑄型とも  $\cos\theta=0.5$  として計算した。計算の結果、 $h_{max}$  は、けい砂鑄型では 28.9 cm、クロマイト砂鑄型では 30.8 cm となった。本実験での反応時間内では、反応層の厚さは最も大きくて約 2.0 cm で、得られた  $h_{max}$  に対して非常に小さい。したがって、本実験では(6)式を適用できる。この式における定数 ( $r \cdot \sigma \cdot \cos\theta / 2\eta$ ) を  $K_{cap}$  とおくと、 $K_{cap}$  は(1)式の定数  $K$  に対応できる。

本実験では、鑄型内の空げきを毛細管とみなしたが、この空げきは、うねり曲っている。鑄型の層の層さを  $L$  とすれば、層中の管の長さ  $L_0$  との比、 $L_0/L$  は Tortuosity と呼ばれ<sup>14)</sup>、Fowler ら<sup>15)</sup>は、空げき中の毛細管がつねに粒子の面に平行であるとして、球状粒子の層について  $(L_0/L)^2=1.5$  なる値を得ている。

本実験においては、(6)式での  $h$  が  $L_0$  とみなせるので、Tortuosity を考慮した反応層の厚さを  $h^*$  とすれば  $h^2=h^2/1.5$  ……(7)

となる。したがって、この場合の定数  $K^*_{cap}$  は  $K^*_{cap}=K_{cap}/1.5$  ……(8)

で表される。

表 2 に、 $K^*_{cap}$  と  $K$  との比較を示したが、いずれの

表 2 毛細管浸透による計算値と実験結果との比較 (1,400°C の場合)

	けい砂鑄型	クロマイト砂鑄型
$K^*_{cap}$ , cm <sup>2</sup> /sec	0.35	1.9
$K$ , cm <sup>2</sup> /sec	$1.0 \times 10^{-3}$	$2.8 \times 10^{-4}$

鑄型においても、 $K^*_{cap}$  のほうがはるかに大きい。これは、他の鑄型でも同様であった。この結果からすれば、反応層の厚さに対しては、融液の砂粒子間げきへの毛細管作用による浸透速度が律速ではないといえる。

3.2 FeO の生成速度に律速される焼着深さ

溶湯—鑄型界面での FeO の形成は拡散律速であり、その生成量は次式で示される<sup>16)</sup>。

$$(W/A)^2=K_p^2 \cdot t \quad \dots\dots(9)$$

$W$ : FeO の生成量(g),  $A$ : 鋼の表面積 (cm<sup>2</sup>),  $K_p$ : 定数(g/cm<sup>2</sup>·sec<sup>1/2</sup>),  $t$ : 時間(sec)

ここで、FeO の生成体積を  $V_{FeO}$  (cm<sup>3</sup>), 密度を  $\rho_{FeO}$  (g/cm<sup>3</sup>) とすると、(9)式は

$$(\rho_{FeO} \cdot V_{FeO})^2=(A \cdot K_p)^2 \cdot t \quad \dots\dots(10)$$

$$V_{FeO}^2=(A \cdot K_p / \rho_{FeO})^2 \cdot t \quad \dots\dots(11)$$

と表せる。

今、FeO の生成面に  $n$  個の半径  $r$  cm の円筒状の空げきをもつ鑄型が接しているとすれば、生成した FeO 融液は、この空げきに浸透する。このときの浸透深さを  $h_{FeO}$  cm とすると

$$V_{FeO}=n \cdot \pi r^2 \cdot h_{FeO} \quad \dots\dots(12)$$

これを(11)式に代入して、 $h_{FeO}$  について整理すれば

$$h^2_{FeO}=(A \cdot K_p / n \cdot \pi r^2 \cdot \rho_{FeO})^2 \cdot t \quad \dots\dots(13)$$

FeO 融液が形成される面の半径を  $R$  (cm) とすると、 $A=\pi R^2$  であるから、(13)式は次のように変形される。

$$h^2_{FeO}=(\pi R^2 \cdot K_p / n \cdot \pi r^2 \cdot \rho_{FeO})^2 \cdot t \\ = (R^2 \cdot K_p / n \cdot r^2 \cdot \rho_{FeO})^2 \cdot t \quad \dots\dots(14)$$

(14)式の右辺の  $t$  の係数は、(1)式の  $K$  に対応できる。これを  $K_{FeO}$  とする。

$$K_{FeO}=(R^2 \cdot K_p / n \cdot r^2 \cdot \rho_{FeO})^2 \quad \dots\dots(15)$$

Tortuosity を考慮すれば、(8)式と同様にして

$$K^*_{FeO}=(R^2 \cdot K_p / n \cdot r^2 \cdot \rho_{FeO})^2 / 1.5 \quad \dots\dots(16)$$

これは、浸透融液が FeO であるオリビン砂鑄型及びクロマイト砂鑄型に適用される。

さて、 $K^*_{FeO}$  を(16)式から計算するには、 $K_p$  の値を求める必要がある。これについては、Himmel らの固相 FeO の生成について求めた値<sup>16)</sup>(表 3)を用いた。なお、

表 3 各温度での  $K_p$  の値 (g/cm·sec<sup>1/2</sup>)

1,250°C	1,300°C	1,350°C	1,400°C
$3.1 \times 10^{-3}$	$3.8 \times 10^{-3}$	$4.5 \times 10^{-3}$	$1.1 \times 10^{-2}$ ( $5.4 \times 10^{-3}$ )

1,400°C の場合には FeO 融液が形成されるので、森<sup>17)</sup>及び Darken ら<sup>18)19)</sup>の熱力学データをもとにして、Wagner<sup>20)21)</sup>の式から  $K_p$  を求めた。その結果、表 3 のように、 $K_p$  は  $1.1 \times 10^{-2}$  g/cm·sec<sup>1/2</sup> となる。この値は、表中のかっこ内に示した固相 FeO の生成の場合の外挿値の約 2 倍である。

表 4 に、オリビン砂鑄型およびクロマイト砂鑄型での 1,400°C における  $K^*_{FeO}$  と  $K$  との比較を示した。

表4  $K^*_{FeO}$  と  $K$  との比較(1,400°C)

	オリビン砂鑄型	クロマイト砂鑄型
$K^*_{FeO}$ , cm <sup>2</sup> /sec	$6.5 \times 10^{-4}$	$8.5 \times 10^{-4}$
$K$ , cm <sup>2</sup> /sec	$1.2 \times 10^{-4}$	$2.8 \times 10^{-4}$

なお、鋼表面と接する鑄型の空げき数  $n$  は、次のようにして求めた。円柱状砂型試験片の横断面の直径上の砂粒子数を  $N$  とすれば、 $N$  が大きいとき、直径上の空げきの数はほぼ  $N$  に等しい。したがって、定量組織学の見地から、半径  $R$  の円内にある空げきの数  $n$  は、 $N^2 \cdot (\pi R^2 / 4R^2)$  と表すことができる。直径上の砂粒子の数は顕微鏡を用いて測定したが、その結果、 $N$  は直径 1.4 cm (=2R) に対して、けい砂鑄型では 58~67 個(平均 61.2)、オリビン砂鑄型では 50~63 個(平均 53.6)、ジルコン砂鑄型では 68~72 個(平均 69.4)、クロマイト砂鑄型では 48~52 個(平均 50.0) であった。表 4 及び後掲の表 5 での計算結果には、上述の  $N$  の平均値から求めた  $n$  の値を用いた。また  $r$  については、さきに示したように  $4 \times 10^{-3}$  cm を用いた。

表 4 の結果では両鑄型とも、 $K^*_{FeO}$  は  $K$  にくらべていく分大きく、3~5 倍ほどである。さきの  $K_p$  を求める際に使用した数値の誤差などを考慮すれば、 $K$  は  $K^*_{FeO}$  にはほぼ近いといえる。したがって、オリビン砂鑄型及びクロマイト砂鑄型での焼着は、FeO 融液の生成速度に律速されると考えられる。 また、これらの鑄型においては、1,350°C 以下では、焼着反応層の厚さが非常に小さい。これはこの温度域が FeO の融点以下であり、FeO が固相として存在しているからである。

### 3.3 ファイアライトの生成速度に律速される焼着深さ

一方、ファイアライトの生成されるけい砂鑄型及びジルコン砂鑄型では、ファイアライトが生成される場合について検討しなければならない。この場合、FeO と鑄物砂の反応速度については不明な点が多いので、生成される FeO がすぐにファイアライト生成に費されるものとする。

ファイアライトは  $2FeO \cdot SiO_2$  で表され、FeO 2 モルからファイアライト 1 モルが形成される。FeO の生成量を  $W$  とし、FeO 及び  $2FeO \cdot SiO_2$  の分子量をそれぞれ  $M_{FeO}$ 、 $M_{Fay}$  とすると、ファイアライトの生成量は  $(M_{Fay}/2M_{FeO}) \cdot W$  となる。 $M_{Fay}/2M_{FeO} = m (=1.537)$  とおけば、ファイアライト生成量は、 $m \cdot W$  で表される。したがって、ファイアライトの密度を  $\rho_{Fay}$  とすれ

ば、その体積  $V_{Fay}$  は

$$V_{Fay} = m \cdot W / \rho_{Fay} \quad \dots\dots (17)$$

この  $W$  を (9) 式に代入して整理すれば

$$V^2_{Fay} = (m \cdot A \cdot K_p / \rho_{Fay})^2 \cdot t \quad \dots\dots (18)$$

(13) 式を求める場合と同様にして、 $h_{Fay}$  を求めると

$$h^2_{Fay} = (m \cdot R^2 \cdot K_p / n \cdot r^2 \cdot \rho_{Fay})^2 \cdot t \quad \dots\dots (19)$$

したがって、ファイアライト生成における Tortuosity を考慮した定数  $K^*_{Fay}$  は

$$K^*_{Fay} = (m \cdot R^2 \cdot K_p / n \cdot r^2 \cdot \rho_{Fay})^2 / 1.5 \quad \dots\dots (20)$$

で表される。

表 5 は、けい砂鑄型及びジルコン砂鑄型での  $K^*_{Fay}$

表 5 ファイアライト生成量から計算した  $K^*_{Fay}$  と  $K$  との比較(cm<sup>2</sup>/sec)

	けい砂鑄型		ジルコン砂鑄型	
	$K^*_{Fay}$	$K$	$K^*_{Fay}$	$K$
1,400°C	$1.5 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$9.3 \times 10^{-4}$	$7.1 \times 10^{-4}$
1,350°C	$2.5 \times 10^{-4}$	$5.5 \times 10^{-4}$	$1.5 \times 10^{-4}$	$2.4 \times 10^{-4}$
1,300°C	$1.8 \times 10^{-4}$	$2.0 \times 10^{-4}$	$1.1 \times 10^{-4}$	$0.9 \times 10^{-4}$
1,250°C	$1.2 \times 10^{-4}$	$0.9 \times 10^{-4}$	$0.7 \times 10^{-4}$	$0.2 \times 10^{-4}$

と  $K$  との比較を示したものである。ファイアライトの融点は 1,205°C であるので、これらの鑄型では、1,250°C までの定数を求めた。これによれば、 $K$  は  $K^*_{Fay}$  に非常に近い。このことから、これらの鑄型では、焼着がファイアライト融液の生成速度に支配されているといえる。

### 3.4 各種鑄型における焼着の律速段階

$K$  を  $K^*_{cap}$  並びに  $K^*_{FeO}$  及び  $K^*_{Fay}$  と比較することによって、各鑄型に生じる焼着の律速段階を検討してきた。その結果、焼着に対しては、オリビン砂鑄型及びクロマイト砂鑄型では FeO 融液の生成速度が、けい砂鑄型及びジルコン砂鑄型ではファイアライト融液の生成速度が律速段階で、従来いわれている毛細管浸透が律速ではないことがわかった。 なお、ファイアライトの生成速度は、FeO が砂粒子とただちに反応してファイアライトを形成するものとして求められたものであるから、ファイアライトの生成速度は FeO の生成速度に支配され、結果的には、これらの鑄型でも焼着が FeO の生成速度に支配される。したがって、すべての鑄型において、焼着は鋼-鑄型界面に形成される FeO の生成速度に支配される、 といつてよい。

## 4. 速度定数の温度との依存性

反応層の厚さと時間との関係は、(1)式で示されるように放物線則となったが、ここで、速度定数Kと温度との関係について検討してみる。図3は、各铸件でのlog Kと1/Tとの関係を、Arrhenius plotによって図示したものである。

けい砂铸件及びジルコン砂铸件では、本実験の温度範囲では、log Kと1/Tとは直線関係を示す。一方、オリビン砂铸件及びクロマイト砂铸件では、FeOの融点(1,369°C)を境にして、それより高温ではFeOが液相、以下では固相として存在するので、log K

と1/Tとの関係は、二つの直線によって表される。これらの铸件において、log Kと1/Tとが直線関係を示すことから、本実験で行った温度範囲外の反応温度での速度定数を推定できる。また、これらの铸件での直線の傾きから、活性化エネルギーを求めることができるが、これらの値については図中に示した。

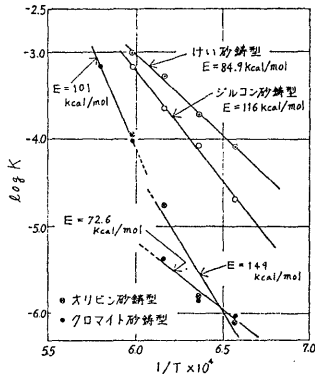


図3 log K と 1/T との関係

## 5. 結 言

水ガラスを粘結材とするけい砂、オリビン砂、ジルコン砂及びクロマイト砂の铸件について、実験室的規模の焼着反応実験を行い、鋼铸件における焼着の反応過程を検討した。その結果、焼着反応層の厚さhと時間tとの関係は、一定の温度ではいずれの铸件でも、 $h^2 = K \cdot t - \alpha$  (K,  $\alpha$  は定数) で表された。また、铸件の焼着は、FeO または ファイアライト 融液の毛細管による浸透速度が律速過程ではなく、オリビン砂铸件及びクロマイト

砂铸件における焼着は FeO 融液の生成速度に、またけい砂铸件及びジルコン砂铸件でもファイアライトの生成に必要なFeOの生成速度に、それぞれ律速されることが明らかになった。

## 文 献

- ① 木下, 中山: 铸件, 43 (1971), 3, 184
- ② 木下, 中山: 铸件, 44 (1972), 8, 645
- ③ 中山, 木下: 铸件, 46 (1974), 10, 885
- ④ 牧口: 生型铸造に関する研究
- ⑤ 木下, 竹本: 铸件, 40 (1968), 10, 813
- ⑥ R. E. Savage, H. F. Taylor: Trans. of AFS, 58 (1950), 564
- ⑦ H. F. Taylor: Foundry, 85 (1957), 6, 76
- ⑧ E. H. Phelps: Modern Castings, 44 (1963), 574
- ⑨ たとえば, Wo. Ostwald: Kolloid Zeitschr. 2, Suppl-Heft II, (1908)
- ⑩ R. Lucas: Kolloid Zeitschr., 23 (1918), 15
- ⑪ 日本鉄鋼協会編: 溶鋼・溶滓部会報告, 溶鉄・溶滓の物性値便覧, (1972)
- ⑫ 中山, 木下: 铸件, 47 (1975), 6, 388
- ⑬ T. P. Hoar, D. V. Atterton: Jour. Iron & Steel Inst., 166 (1950), 9, 1
- ⑭ 久保ら: 粉体 理論と応用, 丸善, (1961), 225
- ⑮ J. L. Fowler, K. J. Hertel: Jour. Appl. Phys., 11 (1940), 496
- ⑯ たとえば, L. Himmel, R. F. Mehl, C. E. Birchnall: Trans. AIME, 197 (1953), 827
- ⑰ 森, 鈴木: 鉄と鋼, 54 (1968), 12, 1, 199
- ⑱ L. S. Darken: Trans. AIME, 175 (1948), 184
- ⑲ L. S. Darken, R. W. Gurry: Jour. Amer. Chem. Soc. 68 (1946), 798
- ⑳ C. Wagner: Zeitschr. Physik. Chem. B21(1933), 25
- ㉑ K. Nagel, Wagner: Zeitschr. Physik. Chem. B 25. (1934), 71