バイヤー工程におけるアルミン酸ソーダ 溶液中での有機物の挙動*

山田 興一**

Behavior of organics in sodium aluminate solution in the Bayer process*

UDC : 669.714 : 546.623 '33 : 669 : 05

Koichi YAMADA**

Effects of carbon compounds on crystallization of aluminum hydroxide from sodium aluminate solution and oxidation decomposition of organic compounds in the Bayer process were studied. Both organic and inorganic compounds in the liquor decrease the precipitation yield of aluminum hydroxide. Sodium oxalate coprecipitated simultaneously with the seed aluminum hydroxide inhibits agglomeration of particles crystallizing in the solution. Conversion yields from the carbon compounds to carbonate and oxalate by oxidation in the process are 30 and 3 to 20% respectively. Goethite plays an important role for the oxidation during digestion step of bauxite. Cu^{++} in the liquor has a catalytic effect on the oxidation from the carbon compounds to carbonate.

(Received October 22, 1980)

1. 緒 言

ボーキサイトからアルミナを製造するバイヤー工程において、循環使用されるアルミン酸ソーダ溶液は不純物として有機物を含有している。この有機物はボーキサイト中に含有される有機物が溶解、蓄積したものを主成分としている。さらに赤泥沈降凝集剤として使用されるでん粉や合成高分子化合物などの分解物も一部ではあるが成分となつている。循環液中に有機物が存在すると、赤泥沈降の阻害、水酸化アルミニウム析出収率の低下など工程への悪影響がある^{1)~3)}。それらの悪影響を軽減するため、有機物の除去法として、ボーキサイト仮焼法、電解酸化法⁴⁾、加圧酸素酸化法⁵⁾などが提案されているが、さらに経済的な方法の確立が望まれている。また液中有機物の形態については Lever⁶⁾により高分子のフミン物質から低分子のギ酸までの分析結果が分析法とともに報告されている。本報では、有機物の水酸化アルミニウム析出への影響、バイヤー工程中での有機物の酸化分解挙動、触媒添加による有機物の酸化促進法および液中有機物の形態について報告する。

2. 試料および実験方法

2.1 試 料

- (1) ボーキサイト **Table 1** に示す 3 種類の鉱石を -32 メッシュに粉碎して用いた。
- (2) アルミン酸ソーダ溶液 試薬特級カセイソーダ、水、高純度アルミニウム (99.99%) から調製した合成アルミン酸ソーダ溶液、または工場使用液を用いた。水酸化アルミニウム析出実験の際のように液中の有機炭素 (以下 O.C とする) 濃度を变化させる場合は、合成液、現場使用液の混合比を変えて所定の液を調製した。
- (3) 水酸化アルミニウム 中心粒径 50 μm の工業用ギブサイトを水酸化アルミニウム析出実験の種子として用いた。
- (4) 各種触媒 有機物酸化用の触媒は特級試薬を用いた。

2.2 実験方法

- (1) ボーキサイト溶解 1 l のニッケル製オートクレープにボーキサイト、アルミン酸ソーダ溶液を仕込み、ガスバーナーにより所定温度に加熱し (昇温速度 = 7 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$) 所定時間半径方向に 20 rpm の回転を行ないなが

* 102nd AIME Annual Meeting 1973 at Chicago にて一部発表。

** 住友アルミニウム製錬株式会社 (新居浜市)。Sumitomo Aluminium Smelting Co., Ltd. Kikumoto Works (Niihama).

Table 1 Chemical composition (wt. %) of bauxite

Chem. compn. Baux.	Al ₂ O ₃	SiO ₂	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	(G/H*)	L.O.I	Organic carbon
Bintan	53.1	5.4	1.0	11.9	(59/41)	28.3	0.11
Weipa	54.3	5.3	2.6	13.9	(11/89)	23.6	0.23
Gove	49.5	3.0	3.2	18.1	(14/86)	25.9	0.25

*G/H: mole ratio of goethite to hematite

ら保持した。保持後水中で急冷し、スラリーを取り出した。

(2) 水酸化アルミニウム析出 2 l のステンレス製容器にアルミン酸ソーダ溶液と種子水酸化アルミニウムを仕込み、恒温水槽中で所定温度で所定時間かくはん保持した。かくはんは通常は機械的な羽根回転で行ない、有機物酸化実験の時のみ空気吹き込みによった。

(3) アルミン酸ソーダ溶液中有機物強制酸化 1 l ニッケル製オートクレーブに 0.3 l のアルミン酸ソーダ溶液と場合によつては触媒を仕込み、さらに所定圧力の酸素を封入し、電気ヒーターにより所定温度に加熱し(昇温速度 = 3 °C/min) 所定時間上下移動羽根によりかくはん保持した。

2.3 分析方法

(1) 液中有機物の分析 液中全有機炭素濃度は元素分析計により求めた。各種有機物の同定、分子量分布はLeverの方法に準じて求めた。すなわち、酸の形で分子量が46から118のギ酸からコハク酸までの低分子有機物の分析はブチルエステル化ーガスクロマト法、132から298のグルタル酸からベンゼンペンタカルボン酸までの中分子有機物の分析はメチルエステル化ーガスクロマト法により行ない、分子量が500以上の高分子フミン質の分子量分布は限外濾過法により求めた。

(2) 液中無機物の分析 液中カセイソーダ、アルミナは既報による方法⁷⁾で、炭酸ソーダは中和滴定法により、また液中 Cu⁺⁺ 濃度は原子吸光法によつて求めた。

3. 実験結果および考察

3.1 水酸化アルミニウム析出量に及ぼす有機、無機炭素化合物の影響

有機物、炭酸ソーダなどを含有するアルミン酸ソーダ溶液中のギブサイト溶解度はすでに報告した¹⁰⁾ように、不純物を含有しない合成液中でより高い。また、Pearson⁹⁾が報告しているように液中有機物は種子活性を低下させ、水酸化アルミニウム析出反応を阻害する。それらの理由により、液中有機、無機炭素化合物が多くなると単位液量当りの水酸化アルミニウム析出量は減少し、生産性が低下するので好ましくない。液中のO.C、炭酸ソーダ濃度(以下I.Cとする)を変えて行なつた水酸化アル

Fig. 1 Relation between finishing mole ratio (M. R.) and T. C. conc. for decomposition of sodium aluminate soln.

ミニウム析出実験結果を **Fig. 1** に示す。Fig. 1 から液中 O.C、I.C の増加に伴い、析出終了液中 M.R (Na₂O と Al₂O₃ のモル比) は低下し、水酸化アルミニウム析出量が減少していることがわかる。T.C (O.C + I.C) が 0 の合成液と 17 g/l の現場使用液では水酸化アルミニウム析出量は 15% も異なる。I.C と分解の進んだ O.C の影響は炭素濃度当りでは同程度になっており、Sato ら⁹⁾の結果とほぼ一致している。このように液中に O.C、I.C が蓄積することは著しい生産性の低下を招くので、O.C、I.C の除去が必要である。

3.2 水酸化アルミニウム析出凝集に及ぼすシュウ酸ソーダの影響

アルミン酸ソーダ溶液中のシュウ酸ソーダ溶解度測定結果を **Fig. 2** に示す。Fig. 2 から明らかなように、シュウ酸ソーダ溶解度は低く、温度低下とともに減少するので、水酸化アルミニウム析出工程でシュウ酸ソーダは共析する可能性がある。この共析により、水酸化アルミニウム粒子の成長が阻害され、微粒分の少ない製品水酸化アルミニウムを得ることは困難であるといわれている⁹⁾。この共析の影響を定量的に把握するために、シュウ酸ソーダが過飽和に溶解しているアルミン酸ソーダ溶液から、シュウ酸ソーダ共析量の異なる水酸化アルミニウムを得た。共析したシュウ酸ソーダは **Photo 1** に示すように、水酸化アルミニウムの粒界に針状となつている。このシュウ酸ソーダ共析物、または水酸化アルミニウムとシュウ酸ソーダの混合物を種子として用い析出実験を行なつた。水酸化アルミニウム析出前後の粒子個数変化

Fig. 2 Sodium oxalate solubility in sodium aluminate solution (M. R.=3.0)

Photo 1 Needle shape sodium oxalate coprecipitated with aluminum hydroxide

をFig. 3に示す。シュウ酸ソーダの共析した種子を用いると、その含量が増大するにつれて、水酸化アルミニウム粒子個数が増加し、析出反応中の凝集が起こりにくくなっていることを示している。それに反し、混合物種子を用いた場合はシュウ酸ソーダ共存の影響は見られない。共析種子はPhoto 1に示すように種子活性点からシュウ酸ソーダが成長しており、それを覆っているが、混合種子の場合は水酸化アルミニウム、シュウ酸ソーダが分離された状態にある。水酸化アルミニウムの凝集反応はすでに報告した⁷⁾ように、種子同士が衝突して起こり、その程度は種子の活性に大きく影響される。そのためシュウ酸ソーダ共析含量の高い種子を用いると凝集しにくくなっているのであろう。しかし、水酸化アルミニウム析出量は本実験条件範囲内ではほとんど同じ値を示し、析出反応速度へ影響を与えない程度の種子活性の変化でも、凝集反応には大きな影響を与えている。凝集により、粒径の大きな製品水酸化アルミニウムを得るためには、液中シュウ酸ソーダの蓄積を防ぎ、その共析を抑

Fig. 3 Effect of sodium oxalate content in seed $\text{Al}(\text{OH})_3$ on particle number
(Precipitation conditions: Temp.=73°C, Time=30h, Na_2O conc.=110 g/l, Initial M.R=1.56. Finishing M.R for all tests was 2.45 ± 0.05)

制する必要がある。

3.3 ボーキサイト中有機物の工程での酸化分解

ボーキサイト中の有機物は液中に抽出され、工程中で酸化分解されて、最終的に炭酸ソーダとなる。炭酸ソーダは水酸化カルシウムにより苛性化が可能なので、炭酸ソーダへの分解率が高いと、O.C, I.C 共に液中への蓄積を低く抑えられる。シュウ酸ソーダへの酸化率が高いと前述のように、微粒分の少ない製品が得られない。そこで、各種ボーキサイト中 O.C の I.C, シュウ酸ソーダ（以下 X.C とする）への酸化率を測定した。酸化分解は最も高温部となるボーキサイト溶解工程と長時間大気下でかくはん状態となる水酸化アルミニウム析出工程で進行すると考えられた。そこでボーキサイトを合成アルミン酸ソーダ溶液 (Na_2O 129.2 g/l, Al_2O_3 63.2 g/l) で溶解し、赤泥を分離した後、清澄液に水酸化アルミニウム種子を 200 g/l の割合で添加しスラリーを調製した。このスラリーに60°Cで50時間脱炭酸ガスした空気を吹き込み (60 ml/min l-スラリー)、水酸化アルミニウムを析出させた。この溶解、析出操作を5回くり返した。

また、溶解操作時には、オートクレーブの内容積の80%の抽出液とボーキサイトを仕込み、気相部の雰囲気は空気と窒素の2つの場合について実験を行なった。溶解時間は所定温度で40分間であった。

ボーキサイト仕込み量は平均すると1回当たり、ビンタンで206 g/l, ウェイパーで149 g/l, ゴープは150°C溶解

Table 2 Extraction yield of organic carbon (O.C) and conversion to sodium oxalate (X.C) and sodium carbonate (I.C)

Bauxite	Bintan		Weipa		Gove	
Digestion temp. (°C)	150	150	220	220	150	220
Atmosphere during digestion	Air	N ₂	Air	N ₂	N ₂	N ₂
Extraction yield of O.C (%)	77.7	76.5	87.8	87.9	89.7	93.0
X.C conversion (%)						
In digestion	3.2	4.1	17.1	15.8	15.0	16.2
In precipitation	0	0	1.4	0.	0	3.0
Total	3.2	4.1	18.5	16.4	15.0	19.2
I.C conversion (%)						
In digestion	30.7	0	29.5	13.8	22.3	19.7
In precipitation	0.8	26.9	0.2	17.4	8.2	5.5
Total	31.5	26.9	29.7	31.1	30.5	25.2

の時215 g/l, 220℃溶解時で152 g/l であった。ボーキサイトおよび赤泥中の O.C 分析値より, O.C 抽出率を算出した。析出操作前後の液中 I.C, X.C の分析を行ない, その結果と上記 O.C 抽出率から I.C, X.C への酸化率を求めた。Table 2 に溶解, 析出5回のくり返しの平均値の結果を示す。溶解工程では, X.C への分解が雰囲気中酸素の有無にかかわらず起こっており, 分解率に及ぼす雰囲気の影響もほとんど見られない。しかし, ボーキサイトの種類により, 分解率は大きく異なっており, ゴープ, ウェイパー鉱中の O.C の X.C への分解率はビンタン鉱の場合の4倍以上になっている。また, 溶解温度上昇に伴い, その分解率は高くなっている。

I.C への分解率は雰囲気の影響を強く受け, 空気雰囲気では大きな値を示している。ビンタン鉱の場合は, 窒素雰囲気では I.C への分解は起こっていない。

析出工程では, 窒素雰囲気溶解工程を経た液中の O.C の I.C への分解率は高い。しかし, 空気雰囲気を経た場合は溶解工程で酸化分解反応が進行しているので, 析出工程では O.C の分解はほとんど起こっていない。

酸化分解反応に及ぼす溶解工程雰囲気の影響は, 析出工程まで含めると, 最終的にはほとんど見られない。溶解工程では, 窒素雰囲気でも O.C が酸化分解し, ゴープやウェイパー鉱の場合は X.C, I.C が30%以上も生成した。この酸化反応の主要な酸素源は, 鉱石中酸化物のうち, 特に還元されやすいゲータイとと考えられた。事実, ゲータイ試薬とシュウ酸ソーダをアルミン酸ソーダ溶液に加え, 窒素雰囲気下で230℃, 1時間の熱処理を行ない, 固相をX線分析した結果, マグネタイトの生成が認められた。X.C への分解率は鉱種により大きく異なつた。この原因として考えられるのは, 鉱石中に含有される O.C の種類や酸化剤として働くゲータイ量, 粒度などである。ゲータイ含量はすでに報告した¹¹⁾よ

うに, X.C への分解率の低いビンタン鉱中で高いこと, また安東¹²⁾による石炭のアルカリ水溶液中でのフミン酸から炭酸ガスまで酸化分解する際の生成物量が石炭炭化度により大きな影響を受けるとの報告から, ボーキサイトの場合も, その含有 O.C の種類が酸化生成物種類, 量へ大きな影響を与えていると思われる。

X.C への分解率はビンタン鉱の場合低かつたが, Brownら⁹⁾によると, アフリカガーナ鉱の場合もパイヤー工程を一循環する間に3%しか X.C へ転換しないと報告されている。粗粒水酸化アルミニウム製品を得るためには, このように X.C 分解率の低い鉱石を用いることが望ましい。なお, 鉱石中 O.C の液中への移行率は約80~90%で, 溶解温度上昇により, 若干高くなり, また鉱種により異なつていた。

3.4 アルミン酸ソーダ溶液中有機物の酸化促進

液中 O.C の I.C への酸化反応を促進し, その I.C を水酸化カルシウムで中性化すれば, 工程循環液中の O.C, I.C 濃度を低く保つことができる。酸化触媒として効果のありそうな種々の金属イオンを現場使用液に添加して酸化反応を行なわせた結果を Table 3 に示す。酸素は液中 O.C を完全に酸化するのに必要な理論量だけ仕込んだ。Table 3 から明らかなように Cu⁺⁺, Ag⁺, Fe⁺⁺⁺ イオンの O.C 酸化触媒作用は大きく, 特に Cu⁺⁺ のそれは顕著である。液中 O.C を (CH₂O)_n の形で表わすと, (1), (2)式で示されるように Cu⁺⁺-Cu⁺ を媒体として, 液中に溶解した酸素が O.C を逐次酸化して, 最後に炭酸根と水を生成する。

このように Cu⁺⁺ イオンの触媒作用が大であることがわかつたので, その添加量, 温度, 時間などの条件を変えて, O.C の酸化挙動を調べた。それらの結果を Fig.

Table 3 Effect of metal ion additives on oxidation rate of O.C

Additive	Added amount as metal	Conversion from O.C to I.C
None	0 ppm	46.5 %
CuSO ₄	500	75.0
Fe ₂ (SO ₄) ₃	500	52.9
CoSO ₄	500	43.2
NiSO ₄	500	44.3
MnSO ₄	500	45.9
K ₂ Cr ₂ (SO ₄) ₄	500	47.6
ZnCl ₂	500	46.8
Ag ₂ SO ₄	500	53.6

Reaction conditions: Liquor (Na₂O conc.=153.3 g/l, Al₂O₃ conc.=77.9 g/l, M.R=3.24, O.C=18.02 g/l) was treated at 260°C for 1h.

Fig. 4 Effect of Cu⁺⁺ addition on decomposition of O.C to I.C

4~6 に示す。

Fig. 4 より Cu⁺⁺イオンの添加量が500 ppm までは、その増加とともに酸化率は高くなるが、それ以上は添加量が増加しても酸化率は一定になっていることがわかる。そこで以後の実験は Cu⁺⁺ 添加量を500 ppm 一定とした。この500 ppm はアルミン酸ソーダ液中への溶解度であろう。Fig. 5 から Cu⁺⁺ イオン添加により酸化反応温度は20~30℃下がり、効果のあることがわかる。この反応温度低下は神谷¹³⁾による石炭酸化の場合の40℃より若干低い値となっている。Fig. 6 の反応速度曲線から、Cu⁺⁺ 添加により飽和に達する時間も短縮され、その値は約60分となっていることがわかる。

このように Cu⁺⁺ イオンは O.C 酸化に非常に効果のある触媒であることが明らかとなったが、O.C酸化反応後も液中に存在すると、製品汚染の問題が生じる。そこで酸化反応後液に硫化ナトリウムを添加した。その結果は **Table 4** に示すように、Cu⁺⁺ に対して当量以上の硫

Fig. 5 Effect of temperature on decomposition of O.C to I.C

Fig. 6 Decomposition rate from O.C to I.C with or without Cu⁺⁺ addition

Table 4 Removal of Cu⁺⁺ from solution by Na₂S addition

Na ₂ S added as equivalent to Cu ⁺⁺	Cu ⁺⁺ conc.
0	500 ppm
0.35	16.0
1.0	10.8
2.0	5.0
3.0	3.2

Reaction conditions: 60°C, 20 min.

化ナトリウムを添加すれば液中 Cu⁺⁺ 濃度は5 ppm以下となり、99%以上の Cu⁺⁺ が固体 CuS の形で回収できることが明らかとなった。工業的には回収固体 CuS を触媒として循環使用できる。

3.5 液中有機物の形態

O.C酸化実験に用いた工場使用液およびそれを種々の条件下で酸化した液に含有される有機物の同定を行なった結果を **Table 5** に示す。元素分析から O.C 濃度と分離、同定した各種有機物濃度の合算値との間に5%程度

Table 5 Structure and content of organic carbon in Bayer liquor

Liq.*		Carbon concentration (g/l)			
		L-1	L-2	L-3	L-4
Low molecular wt. organics	Compound				
	Formic acid	0.98	0.10	0.20	0.14
	Acetic acid	4.67	0.72	3.61	4.30
	Oxalic acid	0.45	0.35	0.26	0.20
	Succinic acid	1.70	0.10	0.78	0.66
	Sub total	7.80	1.03	4.85	5.30
Medium molecular wt. organics	Glutaric acid	0.004	N. D		
	Adipic acid	0.094	N. D		
	Pimeric acid	0.024	N. D		
	Suberic acid	0.033	0.029		
	1, 3, 5-pentanetricarborylic acid	0.005	N. D		
	1, 2, 3-benzenetricarboxylic acid	0.047	0.065		
	1, 2, 4-benzenetricarboxylic acid	0.107	0.177		
	1, 3, 5-benzenetricarboxylic acid	0.041	0.034		
	1, 2, 4, 5-benzeneteracarboxylic acid	0.198	0.304		
	Benzenpentacarboxylic acid	0.048	0.150		
	Others	1.389	0.870		
	Sub total	1.998	1.629	Not analysed	
High molecular wt. humic acid	MW 500~1000	1.29	0.07	0.34	0.31
	1000~5000	2.48	0.26	0.71	0.66
	5000~10000	4.89	1.66	2.21	1.76
	>10000	0.32	0.03	0.16	0.22
	Sub total	8.98	2.02	3.42	2.95
Total		18.78	4.68		
(Element analysis)		(18.02)	(4.42)	(9.67)	(9.63)

*L-1: Original plant liquor, L-2: Oxidized at 260°C for 1h by the addition of 500 ppm Cu⁺⁺, L-3: Oxidized at 235°C for 1h by the addition of 500 ppm Cu⁺⁺, L-4: Oxidized at 260°C for 1h without Cu⁺⁺

の差があるが、ここでは後者の数値を用いて考察する。通常の工場使用液中 O. C の約50%は平均分子量が5000程度の高分子フミン物質、40%は低分子量物質、他は中分子量物質より成っている。低分子量物質のうちでは特に酢酸が多い。この液に Cu⁺⁺ 触媒を添加し、260°Cで1時間酸化処理すると O. C の76%が I. C となる。残った O. C の形態、濃度を見ると、低分子量物質特にシュウ酸以外の有機物と高分子量フミン物質の減少が著しく、中分子量物質の濃度は酸化前後であまり変化していない。次に、触媒を添加せず260°Cで1時間酸化処理した場合 (L-3 液) およびそれと同程度の O. C 酸化率 (約46%)

となるよう Cu⁺⁺ 触媒を添加し235°Cで1時間酸化処理した場合 (L-4 液) の結果を見ると、後者の方が低分子酸化率が高く、フミン質のそれは低く、Cu⁺⁺ 触媒は特に低分子量有機物の酸化分解に効果があることがわかる。触媒作用が低分子量物質により強く働いていることは、L-2 と L-3 液の分析結果を比較しても明らかである。

工場使用液中には種々の有機物が含有され、その分布は3.3でも述べたように使用ボーキサイトの種類によっても変化するが、Table 5 に示した結果から、例えばボーキサイト処理温度を上げ、O. C の酸化分解を促進すると、まず高分子物質の分解が起こり、さらに促進すると

酢酸など低分子量物質が減少することが予想される。

に現われた。

4. 結 言

バイヤー工程に種々の悪影響を与える有機物の挙動を明らかにするため、水酸化アルミニウム析出に及ぼす影響、有機物の酸化分解挙動、酸化分解促進法、液中有機物の同定などについて検討し以下の結果を得た。

(1) アルミン酸ソーダ溶液中に O. C, I. C が存在すると水酸化アルミニウムの析出効率は低下する。O. C, I. C の悪影響の程度はほぼ同じである。

(2) シュウ酸ソーダが共析した水酸化アルミニウム種子を用いると、析出反応速度は低下しないが、水酸化アルミニウム粒子の凝集反応が阻害され、大粒子を得ることが困難となる。

(3) ボーキサイト中有機物は工程を一循環すると、X. C へ 3 ~ 20%, I. C へ 30% 程度酸化分解される。ボーキサイト溶解工程での酸化分解には鉱石中ゲータイトが重要な役割を果たしている。

(4) 液中 O. C の酸化には Cu^{++} が大きな触媒作用を示し、500 ppm の添加により、無添加時に比べ酸化反応温度を 20 ~ 30°C 下げられる。

(5) 工場使用液中 O. C の同定を行ない、酢酸と分子量が 1,000 ~ 10,000 のフミン酸の含量が高いことがわかった。 Cu^{++} の酸化触媒作用は特に低分子量物質に顕著

参 考 文 献

- 1) K. Solymer and S. Zsindely: *Freiburger Forschungsh.*, **103B** (1965), 61
- 2) F. Matthes and H. Bach: *Chem. Techn.*, **11** (1962), 610.
- 3) C. Sato and S. Kazama: "Behavior of Organic Matter in Aluminate Solution", 100th A.I.M.E. Annual Meeting, 1971 at N.Y.
- 4) 特公昭29-2831
- 5) 特公昭45-30458
- 6) G. Lever: "Identification of Organics in Bayer Liquor", 107th A.I.M.E. Annual Meeting, 1978 at Denver.
- 7) 山田：軽金属, **30** (1980), 720.
- 8) T. G. Pearson: "The Chemical Background of the Aluminium Industry", Lecture, Monographs and Reports, No.3 1955, The Royal Institute of Chemistry.
- 9) N. Brown and T. J. Cole: "The Behavior of Sodium Oxalate in a Bayer Alumina Plant", 109th A.I.M.E. Annual Meeting, 1980 at Las Vegas.
- 10) 山田：軽金属, **31** (1981), 43.
- 11) 山田, 他：軽金属, **31** (1981), 37.
- 12) 安東, 神谷：燃料協会誌, **40** (1961), 88.
- 13) 神谷：工化, **59**(2) (1956), 197.