論 文

各種酸類による Ti 腐蝕面の電子廻折的研究 (第 1 報)*

小 川 四 郎** 渡 邊 傳 次 郎**

Shiro Ogawa and Denjiro Watanabe: Electron Diffraction Study on Titanium Surface attacked by Several Acids (I). It is a well-known fact that titanium has an excellent oxidation and corrosion-resistance. We have examined, by the electron diffraction method, surface films formed on titanium attacked by several acids at various conditions. Diffraction patterns obtained from the surfaces attacked by HF, HCl, H₂SO₄ and H₃PO₄ showed rings due to f.c.c. lattice which may be deduced to occur from TiH₂. When these specimens were heated in vacuum at 450~800° for a few hours, the rings due to titanium and to TiC (NaCl-type) appeared. From this fact, we have confirmed that TiH₂ formed on the titanium surface is decomposed in vacuum at high temperatures, as Gulbransen et al pointed out. When the specimens treated in this way or rolled specimens were immersed in HNO₃ at room temperature for 4~10 days, just hexagonal diffraction rings due to titanium only were obtained, and we started from these surfaces observations to further experiments. When the specimens were attacked by boiling HNO₃ and aqua regia, the surface films consisted of TiO₂ (anatase), but when attacked by boiling 10 % CrO₃-solution films of TiO₂ (anatase+rutile) were found. The surfaces attacked by boiling 10 % FeCl₃-solution for one hour gave many sharp Debye rings; however, the crystal structure of this film has not been determined at the present stage.

(Received May 8, 1954)

I. 緒 論

金属チタン(六方稠密格子, $a=2.92 \text{ \AA}$, $c=4.67 \text{ \AA}$)(1)が優秀な耐酸化性, 耐蝕性を示すことはすでに知られ, 最近工業的に非常に重要視されている。その高温酸化面の電子廻折的研究は Hickman および Gulbransen(2)ならびに中山(3)によつて詳しくなされており, 表面被膜として Rutile 型 TiO₂ が形成されて耐酸化性を示すことが明らかにされている。各種の化学薬品に対する耐蝕性の化学的研究は従来相當詳細に研究され, 最近では大日方等(4)もこの研究を行つた。今までのところ耐蝕性に対する電子廻折的研究はほとんどなされていないが, 腐蝕による表面生成被膜の性質を電子廻折的に研究することはこれらの問題を論ずるに際し極めて重要である。著者等は Ti を各種腐蝕液, すなわち弗酸, 鹽酸, 硫酸, 燐酸, 硝酸, 王水, CrO₃ 水溶液, NaCl 水溶液および FeCl₃ 水溶液などに浸漬させた際の表面生成被膜の性質を電子廻折反射法で研究し,

その結果を従来腐蝕試験の結果と對比し, Ti の耐蝕性についてその大略を明らかにした。

II. 装置および試料

使用した電子廻折カメラは日立製作所製 ED-C 縦型カメラで, カメラ距離は 309 mm, 加速電圧は約 50 kV である。試料の廻折像撮影直前または直後に真空蒸着 Au 薄膜の透過像を撮影し, これによつて電子線の波長を決定した。試料は國産のスポンジチタニウム(公稱純度 96.5 % 以上)からアルゴンガス中で操作出来る電弧熔解爐で溶製した鑄塊を約 800° 附近で鍛造圧延し, さらに中間焼鈍を施しつゝ冷間圧延を行い最後に 38 % の加工度をもつて冷間仕上圧延を行つた厚さ 0.5 mm の Ti 板で, 金研大日方研究室の好意により入手したものである。その分析結果は Table 1 に示した(ただし O₂ および N₂ の定量は行つ

Table 1 The result of chemical analysis of specimen.

C	W	Fe	Si	Cl	Mg
0.034	0.008	0.053	0.016	0.010	—

ていない)。試料の大きさは $10 \times 6 \times 0.5 \text{ mm}^3$ である。各種薬品に浸漬した後, 試料を流水, メタノール, エーテルの順で洗滌し, 乾燥した空気で乾かした。

** 東北大学金属材料研究所

* 1953 年 10 月本會仙臺大會に発表。

(1) R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures*, I (1951)

(2) J. W. Hickman and E. A. Gulbransen, *Anal. Chem.*, **20**(1948), 158.

(3) 中山, 1953 年 4 月本會分科會に発表。

(4) 大日方, 西村, 和泉, 竹内, 本誌, **18**(1954), 452.

III. 実験結果

1. HF, HCl, H₂SO₄ および H₃PO₄ による腐蝕

腐蝕試験を行う際最初の試料表面の状態によつて腐蝕過程が影響されることも考えられるので、まず Ti のみの廻折像を與えるような表面を得ることが必要である。このため

Photo. 1 Diffraction pattern of TiH₂ produced on Ti by immersion in boiling conc. HCl.

に壓延面を弗酸、鹽酸、硫酸などで腐蝕し、その表面の廻折像を撮影してみた (Photo. 1).

(a) 濃弗酸中に数秒乃至1分間常溫で浸漬すると激しく腐蝕されて粗い結晶粒がみえるようになる

が、廻折像は鋭い面心立方型の環を示し、格子常數測定値は場合により $a = 4.38 \sim 4.42 \text{ \AA}$ の間の値を示す。その他しばしば面間隔 1.74 Å の極めて弱い環も現われるが、これは Ti の廻折環であろうと思われる。

(b) 濃鹽酸中に常溫で約 17 時間浸漬した試料表面は少し黒ずんだ色に腐蝕されており、斑點狀の面心立方型環を與え、沸騰した濃鹽酸に短時間浸漬しても同様に鋭い面心立方型環が現われる。また 50 % 鹽酸に浸漬した場合、表面は腐蝕されて灰色になり、廻折像は同じく面心立方型の環を示す。沸騰せる 10 % 鹽酸中でも同様である。

(c) 約 45° に保つた 30 % 硫酸に約 30 分浸漬した場合も鋭い面心立方型環が得られ、その格子常數は $a = 4.42 \text{ \AA}$ であつた。

(d) 沸騰せる 80 % 磷酸中に極く短時間浸漬すると矢張り面心立方型の環が得られる。

これらの場合の格子常數測定値を Table 2 に示した。

Table 2 Observed lattice constants of face-centered-cubic type surface products.

	Temperature	Immersion time	Observed lattice const. a (Å)
conc. HF	room temp.	a few seconds	4.38~4.42
conc. HCl	"	17 hr	4.39
"	boiling	a few seconds	4.43~4.46
50 % HCl	room temp.	4 hr	4.40
"	boiling	30 min	4.43
10 % HCl	"	40 min	4.43
30 % H ₂ SO ₄	~45°	30 min	4.42
80 % H ₃ PO ₄	boiling	a few seconds	4.43

以上の結果をみると、(a)(b)(c) および (d) の場合何れも多かれ少かれ Ti は腐蝕され、表面には Ti 面が現われずに面心立方型の腐蝕生成物が出来ることが判明した。この面心立方型の生成物は一應 TiO (NaCl 型 $a = 4.235 \text{ \AA}$) ではないかと考えられるが、岩鹽型格子では後に述べる如く奇數次の反射の偶數次反射に對する相對強度が弱くならなければならない、われわれの觀測した廻折寫眞では、かよ

うな現象はみられない故、(單純面心立方格子と同様な強度分布が見られる) たとえそれが岩鹽型格子を持つとしても、酸素よりもはるかに軽い原子との化合物でなければならぬ。かようなことからこの生成物は Hägg⁽⁵⁾が Ti と水素を反應させた際、X 線的研究から確めた β -相に相當するようになる。Hägg によれば 50~66.7 at % H₂ を吸収した β -相は格子常數 $a = 4.397 \sim 4.460 \text{ \AA}$ の面心立方型構造を有し 66.7 % H₂ を含む場合に完全な CaF₂ 型格子となり (TiH₂)、水素含有量がそれ以下の場合には水素原子の空隙が出來て、50 % H₂ では單位胞當り 4 個の水素原子が抜けた型 (たゞし ZnS 型にはならぬ) になることが示されている。われわれの得た生成物はこれに相當するものと考えられる。すなわち廻折に當つては水素原子はほとんど影響を持たず Ti 原子のみによる廻折像が示されるのである。上記の酸で腐蝕した場合には Ti 表面層が腐蝕液中の水素と反應して TiH₂ が生成されるのであろう。水素を多く吸収するような條件 (たとえば沸騰した場合) の下では明らかに格子常數も大きくなつてゐる。

Gulbransen 等⁽⁶⁾は Ti と O₂, N₂ および H₂ との反應の kinetics を研究しているが、H₂ を吸収させた試料を電子廻折的に調べても H₂ との反應生成物の廻折像は得られず、從つてこれらは Ti の内部に溶けこんでいると考えられる。これに反してわれわれの場合容易に表面に TiH₂ が形成されることは興味深い。さらに彼等の結果によれば、ガス反應によつて Ti に吸収された H₂ は眞空中 (10^{-6} mm Hg), 350° 以上で加熱すると放出される。われわれの得た TiH₂ が果して不安定になつて分解するか否かを檢する

photo. 2 Diffraction pattern obtained from surface heated in vacuum at 500° for 3 hr. after immersion in boiling conc. HCl. Ti+TiC (NaCl-type, $a = 4.29 \text{ \AA}$)

ために、上記の如く處理した試料を眞空中 450° 以上で數時間加熱した。その結果得られる廻折像は Photo. 2, 3 (Table 3) に示す

如く鋭い環から成り、加熱前に比し像の様子が一變する。すなわち 450, 500° では Ti の環および格子常數 $a =$

4.29~4.30 Å の岩鹽型格子による環が現われ、600, 800° で加熱すると Ti の環は消失し $a = 4.31 \sim 4.32 \text{ \AA}$ の岩鹽型格子の環のみとなる。岩鹽型格子を有する Ti 化合物の中で考えられるのは TiO, TiN および TiC でその格子常數はそれぞれ 4.235, 4.235 および 4.319 Å⁽¹⁾ である。これらとわれわれの得た結果とを比較すると、格子常數がほとんど等しいことから TiC であるように考えられる。岩鹽型格子の廻折環において各環の相對強度は單純面心立方格子における各環の相

(5) G. Hägg, Z. Phys. Chem. B-11 (1930), 433.

(6) E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, J. Metals, 1 (1949); A. I. M. E. Metals Trans., 185, 741.

對強度と様子が異なる。すなわち奇數次の網平面からの反射強度が單純面心立方型の場合に比して小さくなるのが特徴である。その強度を比較するために

$$I = k \frac{|S|^2}{\sin^2 \theta} \frac{p}{\theta} \approx k \frac{p}{\theta^2} |S|^2$$

Photo. 3 Diffraction pattern obtained from surface heated in vacuum at 800° for 2 hr after immersion in 50 % HCl.

TiC (NaCl-type,
 $a = 4.31 \text{ \AA}$)

[(311)/(222)]****.

Tabel 3 Observed lattice spacings from surface heated in vacuum at 500° for 3hr after immersion in boiling conc. HCl.

$d \text{ (\AA)}$	$I \text{ (obs.)}$	$hkl, l \text{ (Ti)}$	$hkl \text{ (TiC, Na Cl-type)}$
2.55	m. st.	10.0	—
2.47	m. st.	—	111
2.26	st.	10.1	—
2.14	st.	—	200
1.741	w.	10.2	—
1.522	m. st.	—	—
1.488	w.	11.0	220
1.352	v. w.	10.3	—
1.302	v. w.	—	311
1.242	v. w.	20.1	222
			$a \text{ (mean)}$ $= 4.29 \text{ \AA}$

以上の結果から真空加熱によつて TiH_2 が分解して H^2 が放出され、表面に Ti が現われることは電子廻折的に證明出来たが、同時に TiC が出来るのは残留せるグリースや擴散ポンプ油などの蒸氣が Ti と反應した結果と考えられる。

2. HNO_3 による腐蝕 (常溫)

エメリー研磨または壓延した Ti 試料を conc. HNO_3

*** 奇數次の反射に對して $|S| = 4(E_{\text{Ti}} - E_0)$ 、偶數次の反射に對して $|S| = 4(E_{\text{Ti}} + E_0)$ であり、こゝで $E = \frac{8\pi^2 m e^2}{\lambda^2}$ は電子線に對する原子散亂因子である、たゞし Ze は原子核の電荷、 $f(s)$ は X 線に對する原子散亂因子、 $s = 4\pi \left(\frac{\sin \theta}{\lambda} \right)$ である。

**** TiC における Ti 原子と C 原子の結合はイオン結合と考えるよりも、TiC の種々の性質からみてむしろ金屬的結合に近いと考える方が妥當であるようであるが、この點は明確でない。イオン結合か金屬的結合かによつて $\sin \theta / \lambda < 0.2$ の範圍では E が變るが、 $\sin \theta / \lambda$ の大なる所ではほとんど影響されないのだから Table 4 では Ti^{++} と C (neut.) に對する $f(s)$ [W. H. Bragg and W. L. Bragg, The Crystalline State, Vol. I (1939), Appendix IV] を用いて計算し (200)-環より高次の反射で比較した。

(7) J. D. Hanawalt, H. W. Rinn and L. K. Frevel, Ind. Eng. Chem. Anal. Ed., 10 (1938), 457.

または 50 % HNO_3 中に長時間 (4~10 日) 常溫で浸漬すると表面の廻折像はほとんど Ti の廻折環のみを示す。

Table 4 Relative intensities of diffraction rings due to TiC (NaCl-type).

hkl	$I \text{ (calcu.)}$	$I \text{ (obs.)}$
200	100	st.
220	42	st.
311	9	m. st.
222	11	m. st.
400	4	v. w.
331	3	v. w.
420	9	m. st.
422	5	w.

Photo. 4 Diffraction pattern of Ti obtained from surface immersed in conc. HNO_3 for 10 days at room temperature.

(1) に記した方法で真空加熱せる Ti および TiC の廻折環を示す試料を浸漬した場合も同様であり、TiC の環は消失する。

Photo. 4, Table 5 に觀測結果の一例を示した。たゞし内側に Ti 以外

Table 5 Observed lattice spacings from surface immersed in conc. HNO_3 for 100 hr at room temperature.

(hk, l)	Electron diffraction data (obs.)		X-ray diffraction data for Ti ⁽⁷⁾	
	$d \text{ (\AA)}$	I	$d \text{ (\AA)}$	I
10.0	2.54	st.	2.54	0.27
00.2	2.37	st.	2.34	0.20
10.1	2.24	v. st.	2.23	1.00
10.2	1.72	m. st.	1.72	0.13
11.0	1.471	m. st.	1.470	0.13
10.3	1.328	st.	1.330	0.13
20.0	1.268	v. w.	1.275	0.01
11.2	1.239	m. st.	1.248	0.11
10.4	1.071	w.	—	—

の弱いぼけた環が 1~2 本現われることもある ($d \approx 4.2, 3.3, 1.67 \text{ \AA}$)。

われわれはこの方法によつて得た表面を試料の出發狀態として用いた。すなわちすべて腐蝕試験前に試料を conc. HNO_3 中に浸漬し、Ti のみの廻折環が現われることを確認した後に腐蝕試験を行つた。以下主として不働態を作る酸類について實驗を行つた。

3. HNO_3 による腐蝕 (沸騰)

50 % HNO_3 中に試料を入れて約 1 時間沸騰させると表面は淡褐色に變化し、その廻折像は少しぼけた Debye-環を示す。その面間隔測定結果および肉眼觀察強度を Table 6 に示したが大體 TiO_2 (anatase; tetragonal, $a = 3.776 \text{ \AA}$, $c = 9.486 \text{ \AA}$ ⁽¹⁾) として説明出来る。たゞしこの場合 anatase の最内側の環 ($d = 3.52 \text{ \AA}$) の測定値が少し大きく 3.56~3.58 $\text{\AA}$ であつた。また時には Ti に屬する弱い環が残っていることもあり、この事實および

Debye-環のぼけから anatase の被膜は相当薄くその結晶は微細であると考えられる. conc. HNO_3 中で 2 時間沸騰

rutile による環のみとなる. これらの結果を Fig. 1 に圖式的に示し, 廻折写真の一例を Photo. 7 に示した.

Table 6 Observed lattice spacings of surface films produced by immersion in HNO_3 and aqua regia at various conditions.

50% HNO_3 60min. boil		conc. HNO_3 2 hr. boil		aqua regia 1.5 hr. boil		TiO ₂ (anatase) tetragonal $a=3.776 \text{ \AA}$, $c=9.486 \text{ \AA}$		Ti hexagonal $a=2.92 \text{ \AA}$, $c=4.67 \text{ \AA}$	
$d (\text{\AA})$	I	$d (\text{\AA})$	I	$d (\text{\AA})$	I	$d (\text{\AA})^{(7)}$		$d (\text{\AA})^{(7)}$	
3.56	v. st.	3.52	v. st.	3.56	v. st.	3.52		—	
—	—	—	—	2.57	m. st.	—		2.54	
2.40	m. st.	2.38	m. st. diff.	2.40	st.	2.37		2.34	
—	—	—	—	2.24	m. st.	—		2.23	
1.90	m. st.	1.89	m. st.	1.92	m. st.	1.88		—	
1.69	st.	1.69	st. diff.	1.71	v. st. diff.	1.70		1.72	
1.492	m. st.	1.486	m. st.	1.490	m. st.	1.66		1.470	
—	—	—	—	1.376	w.	1.48		—	
1.359	w	1.353	m. st.	1.351	m. st.	1.362		1.330	
1.269	w	1.263	m. st.	1.272	m. st.	1.335		1.275	
1.172	v. w	1.165	w	1.180	w.	1.262		1.248	
						1.164		1.230	
TiO ₂ (anatase)		TiO ₂ (anatase)		Ti + TiO ₂ (anatase)					

させると表面は暗紫色の被膜で覆われ, その廻折像は Table 6, Photo. 5 に示す如く anatase の環によく一致

Photo. 5 Diffraction pattern of TiO₂ (anatase) produced on Ti surface by immersion in boiling conc. HNO_3 for 2 hr.

する. この表面を再び active にするため, 沸騰せる conc. HCl 中に約 10 秒間浸漬すると廻折像は anatase の環 (ただし最内側の環は $d=3.57 \text{ \AA}$) および弱い Ti の環を示し, 20 秒後には面心立方型 TiH_2 の環に変化

する.

4. 王水による腐蝕

常温に保った王水中に約 100 時間浸漬しても表面の外観は何等変化せず, 廻折像は最初の Ti の環と anatase と思われる極めて弱い環を示す. この試料を沸騰せる王水中に約 30 分浸漬した場合も表面の外観は何等変化しないが, 廻折像には Ti の環と anatase の環 (ただし最内側は $d=3.57 \text{ \AA}$) が同程度の強度をもつて現われる. 1.5 時間後にも表面の外観は依然として変化しないが, 廻折像では anatase の環の強度が Ti の環の強度よりも大きくなる (Table 6, Photo. 6).

5. 10% CrO_3 水溶液による腐蝕

沸騰せる溶液中に浸漬した場合表面の様子はほとんど変化しない. その廻折像をみると, 1 時間で Ti の環の外に $d=3.3 \text{ \AA}$ および $1.70 \text{ \AA}$ の環が現われ, 4 時間後には Ti の環の外に比較的強い TiO₂ (anatase, ただし最内側の環は $d=3.57 \text{ \AA}$) による環および弱い rutile 型の TiO₂ (tetragonal, $a=4.492 \text{ \AA}$, $c=2.893 \text{ \AA}$)⁽¹⁾ による環が現われる. 10 時間浸漬後の廻折像では, Ti の環は消えて anatase (この場合最内側の環は $d=3.52 \text{ \AA}$) および

6. NaCl 飽和水溶液による腐蝕

Photo. 6 Diffraction pattern of TiO₂ (anatase) produced on Ti surface by immersion in boiling aqua regia for 1.5 hr. Diffraction rings due to initial Ti are visible.

中山⁽³⁾より 200° に保った NaCl 水溶液中で約 30 分加熱した際表面に rutile の被膜が生成されることを報告している. われわれの実験では約 100° に保った NaCl 水溶液中に長時間 (10 時間まで) 浸漬したところ, 試料の外観は無縁變

Fig. 1 Diffraction pattern diagrams obtained from surfaces immersed in boiling 10% CrO_3 -solution. (Height of curves should be understood to represent relative intensities within a single diagram only.) Patterns of three referred substances are also shown.

化しないが、30 分後から Ti の斑點狀廻折環の外に $d = 1.69 \text{ \AA}$ の弱い Debye 環が現われ、10 時間後にはさら

Photo. 7 Diffraction pattern of TiO_2 (anatase and rutile) produced on Ti surface by immersion in boiling 10 % CrO_3 -solution for 10 hr.

Table 7 Observed lattice spacings of surface film produced by immersion in boiling 10 % FeCl_3 -solution for 1 hr.

$d \text{ (\AA)}$	I	$d \text{ (\AA)}$	I
7.6	v. st.	1.64	v. st.
5.3	m. st.	1.50	st.
3.35	v. st.	1.444	st.
2.63	st.	1.374	m. st.
2.54	v. st.	1.303	w
2.38	m. st.	1.223	w
2.28	v. st.	1.144	w
2.10	m. st.	1.059	w
1.95	st.	1.018	w
1.74	m. st.

Photo. 8 Diffraction pattern of unknown substance produced on Ti surface by immersion in boiling 10 % FeCl_3 -solution for 20 min.

定値を Table 7 に記し廻折写真の一例を Photo 8 に示した。この廻折像を全部説明出来るような Ti 化合物は現在のところ見當らず、表面生成物の性質を明らかにするに

に若干の弱い環が現われるのみである ($d = 3.4, 2.59, 1.69, 1.54 \text{ \AA}$)。この結果から表面に何か被膜が形成されていることはわかるが、極めて薄いため目下のところその構造は明らかにしない。

7. 10% FeCl_3 水溶液による腐蝕

沸騰せる溶液中に 10~20 分浸漬した際表面はほとんど變色しないが、1 時間後にはすでに赤褐色の被膜で覆われる。

廻折像は浸漬 10 分後の試料でも赤褐色に變じた試料でも同じで、非常に鋭い数多くの Debye 環を示す。その面間隔測

はさらに詳細な研究が必要である。

IV. 結果に對する考察

以上が現在までに得られた實驗結果であるが、これを Ti の腐蝕試験の結果と比較してみよう。HF, HCl, H_2SO_4 および H_3PO_4 が Ti に對して多かれ少かれ影響をおよぼすことは從來知られているが、その際表面層は水素を吸収して TiH_2 になることが電子廻折的に確かめられた。これに反して常温に保つた HNO_3 中に 4~10 日間位浸漬した場合に Ti のみの廻折像が得られるのは注目すべきことである。さらに沸騰せる HNO_3 、王水、10 % CrO_3 水溶液、NaCl 水溶液中に浸漬した場合重量減がなく耐蝕性は極めて優秀であるが、電子廻折的には conc. HNO_3 の場合表面の變色状態ならびに Ti の環が現われないことから、表面には比較的厚い anatase の被膜が形成され、その他の場合相當長時間浸漬しても Ti の環が残っていることから極めて薄い緻密な酸化被膜 (TiO_2 , anatase または rutile) が形成されて、何れも不働態になることが説明した。10 % FeCl_3 水溶液中でも表面は薄い被膜で覆われ不働態になることは明らかである。

TiO_2 には anatase-rutile-brookite (orthorhombic) の變態が存在し、その變態温度は $T_{\text{anat} \rightarrow \text{rutile}} = 915^\circ$, $T_{\text{rutile} \rightarrow \text{brook}} = 1300^\circ$ といわれている。Ti の酸化物としてはこの外に Ti_2O_3 (rhombohedral), TiO (NaCl 型) などがある。Hickman 等⁽²⁾および中川⁽³⁾の實驗によれば Ti を空氣中で酸化させた際 rutile 型の TiO_2 が生成されることが報ぜられているが、われわれの腐蝕試験においては rutile は容易に形成されず、比較的低温度で安定な anatase が出来やすい。しかも anatase が出来る最初の状態では面間隔 $d = 3.52 \text{ \AA}$ となるべき環が $3.56 \sim 3.58 \text{ \AA}$ となり、浸漬時間の経過とともに $3.52 \text{ \AA}$ に變化する。一方 Ehrlich⁽⁸⁾の X 線研究によれば Ti 酸化物の廻折像はその組成により相當様子が變化することが確かめられている。われわれの場合にも anatase が生成される途中の段階において面間隔が $\sim 3.57 \text{ \AA} \rightarrow 3.52 \text{ \AA}$ の経過をたどる原因があるのではないかと考えられる。

終りに臨み本研究のために試料を快く分與されかつ有益な助言を賜つた東北大學金属材料研究所大日方教授ならびに竹内氏に深く感謝する。

(8) P. Ehrlich, Z. Elektrochem., 45 (1939), 362.