

## 二元系溶融スラッグの電気傳導度

(昭和 24 年 10 月本會講演大會にて講演)

森 一 美\*・松 下 幸 雄\*\*

## THE ELECTRICAL CONDUCTIVITY OF MOLTEN BINARY SLAGS

*Kazumi Mori and Yukio Matsushita*

## Synopsis:

In order to study the properties of molten slags, it is one of the most important problems to measure their electrical conductivity, which shows most probably that they consist of several ions,

This paper deals with the electrical conductivity of the systems  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-SiO}_2$  and  $\text{MnO-SiO}_2$  in molten state.

The specific conductivities ( $\kappa$ ) of these systems are of the order of  $0.1\sim 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ , and increase with temperature. The conductivity of the system  $\text{MnO-SiO}_2$  suddenly decreases in the neighbourhood of the solidifying temperature. At constant temperature the conductivity rises with increase of basic oxides. Further  $\log \kappa$  is linear, being plotted against  $1/T$  ( $T$ : absolute temperature).

Additionally we attempted the electrolysis in the system  $\text{CaO-SiO}_2$ . The concentration of  $\text{CaO}$  is larger at positions near the cathode than near the anode. The result indicates that  $\text{Ca}^{++}$  migrates to the cathode.

The conduction mechanism is ionic, and referring to the specific conductivity of fused salts, it has been established that molten slags are highly dissociated into ions.

The mechanism of viscosity and electrical conductivity are described on the basis of the model of quasi-crystal. The linear relationship between  $\log \kappa$  and  $1/T$  can be shown theoretically. The activation energy of viscosity is greater than of electrical conductivity. This fact indicates that viscosity is mainly controlled by the large silicate ions, while perhaps the conduction by the cations.

The fact that electrical conductivity rises with increase of basic oxides is partly due to the increase of the number of cations. Further it is also controlled by the mobility of ions.

In the system  $\text{CaO-SiO}_2$  the rate of the increase of the conductivity with  $\text{CaO} \%$  decreases at high  $\text{CaO}$  contents. This may be due to the fact that the strong bonds are formed between  $\text{Ca}^{++}$  and  $\text{SiO}_4^{4-}$ .

## I. 緒 言

溶鐵とスラッグの間の化學反應については H. Schenck 以來スラッグ中に種々の遊離又は化合した分子が存在するものとして取扱われて來た。然しこれはあくまで假定であつて實際にこのような分子が存在しているかどうかという點については深く考えられていなかつた。こゝでスラッグと溶鐵の間の反應の理論を一段と發展させるためにはスラッグの本質に立ち入つてゆくことが必要になつて來たのである。溶融スラッグは實際はイオン性である。これはかなり古くから知られていた事實であるが、

最近冶金學的の立場から取り上げられ、電導度及び起電力測定の研究が行われるようになった<sup>1)2)</sup>。このようなイオン性の液體については電導度の測定が最も大切なものであることは水溶液の場合からも考えられる。

實際操業のスラッグのように多元系のものでは考察が困難であり、先づ基礎となる二元系の電導度を測定する必要がある。本研究は  $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$ ,  $\text{CaO-SiO}_2$ ,  $\text{MnO-SiO}_2$  系の電導度を測定したものである。 $\text{Na}_2\text{O-SiO}_2$  系

\* 茨城大學講師, 工學部金屬工學教室

\*\* 東京大學助教授, 生産技術研究所第 3 部

は直接鐵冶金學には関係ないが、この系はガラスの基礎二元系であり、粘性の詳細な測定があり<sup>3)</sup>、構造論的にもつゝ込んだ考察があるので<sup>4)</sup>、大いに参考となるものである。MnO-SiO<sub>2</sub> 系については前に本誌に発表したことがあるが<sup>5)</sup>、試料の吟味が足りなかつたので測定し直したものである。

尙最近入手した文献<sup>6)</sup>に CaO-SiO<sub>2</sub> 系、MnO-SiO<sub>2</sub> 系及び Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> 系の電気伝導度について発表されているので我々の場合と比較した。

## II. 実験方法

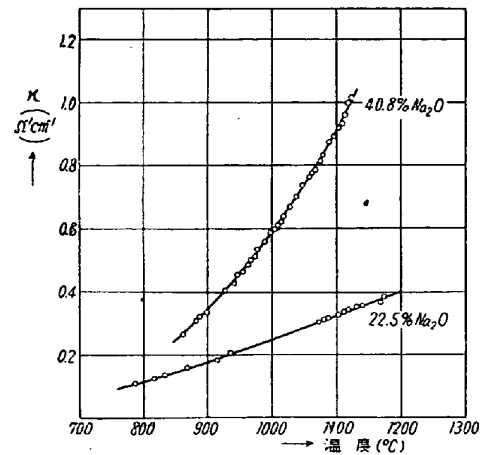
Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系では試料は NaOH 又は Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> と SiO<sub>2</sub> を緻密なアランダム坩堝中でエレマ爐を用いて溶解した。二本の電極には純鐵棒を用い、測定中は極の酸化を防ぐために N<sub>2</sub> ガスを通じた。測温は Pt-Pt. Rh 熱電對に依つた。

CaO-SiO<sub>2</sub>, MnO-SiO<sub>2</sub> 系では共にタンマン爐及び黒鉛坩堝を用いた。試料は CaO-SiO<sub>2</sub> 系では CaCO<sub>3</sub> 及び SiO<sub>2</sub> の混合粉末をエレマ爐で加熱焼結させ、後黒鉛坩堝に移して溶解した。又 MnO-SiO<sub>2</sub> 系では MnO<sub>2</sub> と SiO<sub>2</sub> の混合粉末を黒鉛坩堝に入れて徐々に温度を上げて行つて溶解した。黒鉛坩堝を使用したため MnO-SiO<sub>2</sub> 系では MnO の還元される恐れがあり、かなりの高温度域及び MnO の高い濃度域までは測定出来なかつた。記載成分はすべて實驗後の分析値である。電極は CaO-SiO<sub>2</sub> 系に對しては黒鉛棒、MnO-SiO<sub>2</sub> 系に對しては純鐵棒を用いた。測温は光高温計に依つた。

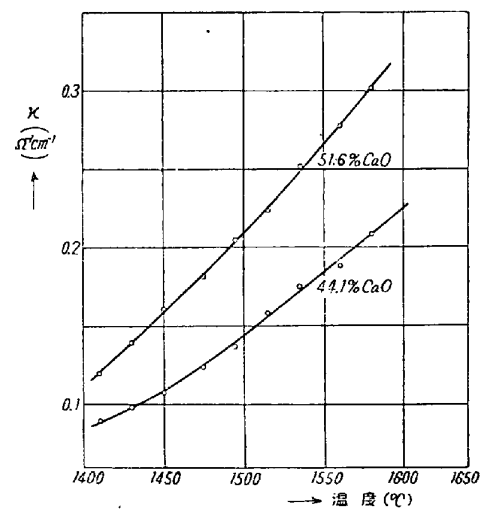
測定は前に報告したもの<sup>5)</sup>と同一の方法である。即ち 1000 サイクルの交流を電源とする交流ブリッジ法で全抵抗を測定し、導線及び電極の抵抗を差引き、別に測定した容器恒数の値を用いて比電導度を算出した。導線及び電極の抵抗測定は坩堝に Ag を溶かし、この中に電極を浸した場合の抵抗を温度と共に求めたものである。この場合 Ag 浴の抵抗は無視した。容器恒数は Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系の場合にはピーカー中に、CaO-SiO<sub>2</sub>, MnO-SiO<sub>2</sub> 系の場合には黒鉛坩堝中に 0.1KCl 溶液を入れて測定した。

## III. 結果

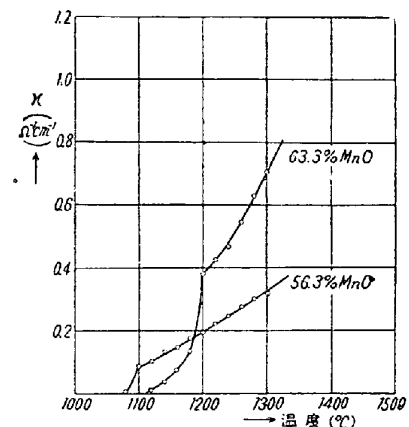
第1圖～第3圖にそれぞれの系の比電導度と温度の關係の一例を示す。いづれの系に於いても比電導度は温度と共に大きくなつてゐる。Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系、CaO-SiO<sub>2</sub> 系では凝固點附近に於いても別に比電導度には急激な變化は見られないが、MnO-SiO<sub>2</sub> 系では非常に急激な減少



第1圖 比電導度と温度の關係 (Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub> 系)

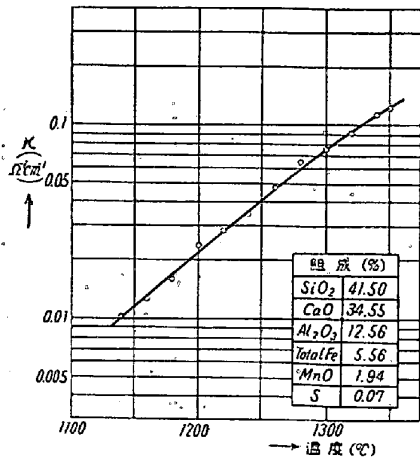


第2圖 比電導度と温度の關係 (CaO-SiO<sub>2</sub> 系)

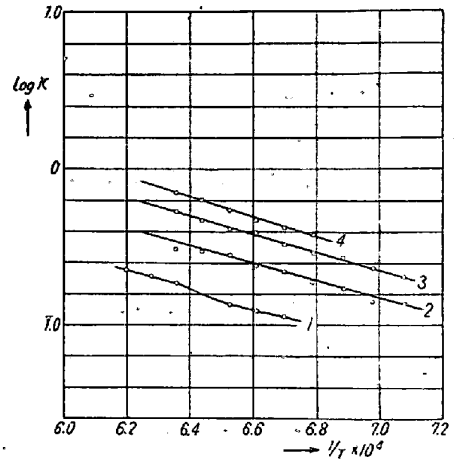


第3圖 比電導度と温度の關係 (MnO-SiO<sub>2</sub> 系)

が見られる。前に MnO-SiO<sub>2</sub> 系について発表したものでは<sup>5)</sup>この現象が認められなかつたのは試料調製の不備に依るものであらう。このような差異はガラス状に凝固するか、結晶状に凝固するかによるのである。即ちガラス状に凝固するものは比電導度は何等異常變化を示さない。MnO-SiO<sub>2</sub> 系の試料は實驗後すべて結晶状態にな



第4図 キュポラスラッグの比電導度と温度の関係



第7図 log κ-1/T 関係 (MnO-SiO<sub>2</sub>系)

$$\ln \kappa = - Q/RT + B \dots\dots\dots (1)$$

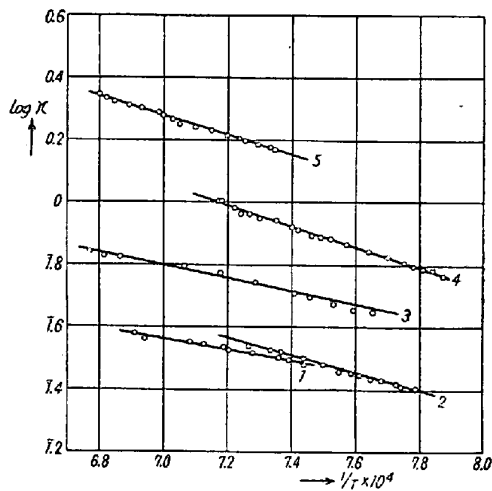
Q: 活性化エネルギー

R: 気体恒数 B: 常数

第1表~第3表に Q, B の値及び各温度に於ける比電導度の値を示した。

第1表 Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系

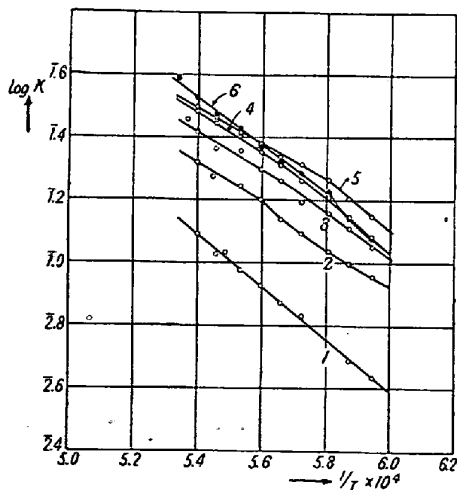
試料 No.	組成 (wt%)		Q (Kcal/g -mal)	B	比電導度 (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )		
	Na <sub>2</sub> O	SiO <sub>2</sub>			°C	°C	°C
	1100	1150			1200		
1	22.5	77.5	8.7	2.06	0.321	0.359	0.399
2	25.2	74.8	12.2	3.42	0.342	0.400	0.464
3	33.2	66.8	7.8	2.25	0.538	0.595	0.654
4	40.8	59.2	15.3	5.54	0.918	1.120	1.346
5	50.3	49.7	14.4	5.86	1.592	1.919	2.285



第5図 log κ-1/T 関係 (Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系)

第2表 CaO-SiO<sub>2</sub>系

試料 No.	組成 (wt%)		Q (Kcal/g mal)	B	比電導度 (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )		
	CaO	SiO <sub>2</sub>			°C	°C	°C
	1550	1575			1600		
1	37.0	63.0	38.6	8.40	0.106	0.120	0.138
2	44.1	55.9	27.7	5.96	0.185	0.205	0.227
3	47.7	52.3	27.3	6.05	0.236	0.255	0.281
4	51.6	48.4	26.8	6.09	0.269	0.297	0.327
5	54.0	46.0	26.3	5.97	0.277	0.306	0.337
6	56.6	43.4	34.7	8.33	0.290	0.329	0.373



第6図 log κ-1/T 関係 (CaO-SiO<sub>2</sub>系)

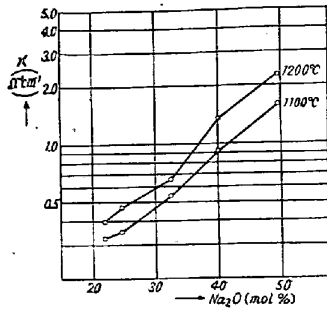
第3表 MnO-SiO<sub>2</sub>系

試料 No.	組成 (wt%)		Q (Kcal/g -mal)	B	比電導度 (Ω <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup> )		
	MnO	SiO <sub>2</sub>			°C	°C	°C
	1300	1350			1400		
1	54.1	45.9	27.1	6.98	0.184	0.240	0.309
2	56.3	43.7	27.6	7.80	0.356	0.470	0.620
3	59.3	40.7	26.8	7.94	0.525	0.692	0.895
4	63.3	36.7	29.8	9.17	0.702	0.944	1.260

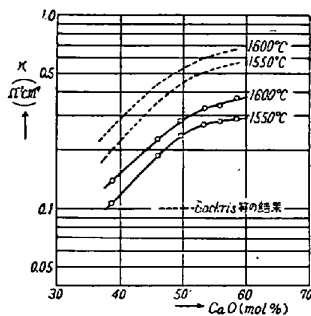
つている。実際の例としてガラス状に凝固したキュポラスラッグを再溶解したものゝ比電導度を第4図に示す。

比電導度の対数 log κ と絶対温度の逆数 1/T は第5図~第7図のように直線関係を示す。即ち一般に次の式が與えられる。

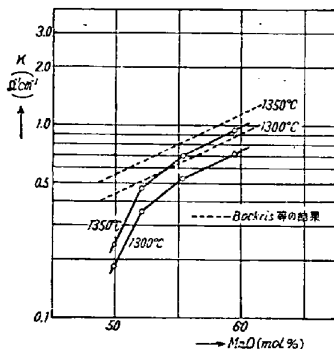
第8図~第10図は各系に於ける比電導度と成分の關



第8圖 比電導度と成分の関係 (Na<sub>2</sub>O-SiO<sub>2</sub>系)



第9圖 比電導度と成分の関係 (CaO-SiO<sub>2</sub>系)



第10圖 比電導度と成分の関係 (MnO-SiO<sub>2</sub>系)

係である。各系とも鹽基性酸化物の増加と共に比電導度は大きくなっている。

第9,10圖で点線は Bochris 等の結果である。CaO-SiO<sub>2</sub>系では比電導度の値は Bochris 等よりも低い結果を示しているが、比電導度と成分の関係はよく似た傾向を示している。MnO-SiO<sub>2</sub>系でも MnO 50mol% はかなり低い値になつている。これ等の差異は試料の相違や實驗條件、殊に溶解條件に依つて左右されるものである。CaO-SiO<sub>2</sub>系では初め試料の溶解で熔融點附近の加熱時間を長くすることは大切であつて、これを不注意に行つたものでは電導度と温度の関係がかなりばらついて居り、又再現性もなくすべて失敗している。而もこれらのものでは比電導度の値もかなり高いものが現われていることからみて、Bochris 等の測定には一部疑點も残されている。

### IV. 考 察

いづれの系に於いても比電導度は温度と共に大きくなつて居る。これは水溶液、熔融鹽等イオン電導をする物質に特有なものであり、熔融スラッグはイオン電導をするものであることが言える。即ちスラッグは熔融状態に於いてイオン解離をしていることが確かめられた。比電導度の値は 10<sup>-1</sup>~10<sup>-2</sup>cm<sup>-1</sup> 程度の大きさであり、熔融鹽で完全解離をしているとされているものと比電導度と比較してみてもスラッグは高度にイオン解離しているものと思われる。然しながら熔融スラッグがどのような形のイオンに解離しているものであり、又解離はどの程度のものであるか。これを明らかにすることは非常に困難な問題であるが、先づ本實驗で得られた電導度をそれと密接な関係を持つ粘性と關聯させて、可能なスラッグ構造に基づいて検討してみたい。それには電導度及び粘性の機構そのものを考えてみなければならない。

宍戸氏<sup>7)</sup>は單一成分の熔融鹽の電導度及び粘性の機構を液體の擬結晶構造に基づいて考察し、電導度及び粘性の理論式を導びいている。更にこの理論をガラスの粘性について發展させ<sup>8)</sup>、熔融ガラスが流動を起し粘性を示す爲には或る適當の原子群が一團となつて移動してゆくと考へに立つて、熔融ガラスの粘度ηに對して次の式を導びいている。

$$\ln \eta = A/RT + \ln C \dots \dots \dots (2)$$

$$\ln C = \ln (\pi^2/40) D^{1/2} a^{1/2} f^{1/2}$$

A: 活性化エネルギー

D: 比重 a: 單位原子群の大きさ

f: 原子群の振動に對する彈性常數

この熔融ガラスについての理論はスラッグについてもそのまま適用出来る。

次に電導度についても宍戸氏の考へ方から従つて、イオンが位置エネルギーの極小な平衡位置を中心として振動して居り、これが活性化されて他の位置エネルギーの極小點へ轉移し、この轉移が繼續されてイオンが移動するものとすれば、比電導度κについては次の式を導くことが出来る。

$$\kappa = (ne^2\lambda^2\nu/2kT)e^{-Q/RT} \dots \dots \dots (3)$$

n: 1cc 中の正又は負のイオンの數

e: イオンの電荷 λ: 轉移距離

ν: 振動數 k: ボルツマン常數

Q: 活性化エネルギー

但しこゝではnヶのイオンが全部電導に與かるものと考へている。こゝで温度範圍が小なるときには右邊で

$e-Q/RT$  以外は近似的に一定と見做せるから (3) 式から (1) 式が導びかれる。即ち

$$\left. \begin{aligned} \ln \kappa &= -Q/RT + B \\ B &= \ln(n e^2 \lambda^2 \nu / 2kT) \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(4)$$

粘性と電導度とは深い関係を持つてはいるが、両者の機構には根本的の差異がある。即ち穴戸氏<sup>7)</sup>が理論的考察に基づて述べているように、粘性は易動度の小なるイオンに左右され、電導度はこれに反して易動度の大なるイオンに依つて左右されるのである。両者の機構にこのような差異があるから、それらの活性化エネルギーの値も當然異つてくることが豫想される。第4表に  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系<sup>8)</sup>、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系<sup>9)</sup> の粘性の活性化エネルギーの値を示す。

第4表 粘性の活性化エネルギー

(a)  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系 (Heidtkamp, Endell)

組成 (wt.%)		A(Kcal/g-mol)
$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2$	
12.0	88.0	47.82
20.1	79.9	42.11
25.0	75.0	38.38
30.1	69.9	38.45
34.2	65.8	39.55
39.4	60.6	38.85
50.2	49.8	32.62

(b)  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系 (McCaffery etc.)

組成 (wt.%)		A(Kcal/g-mol)
$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	
36.20	63.80	53.72
40.13	59.87	26.90
44.06	55.94	47.82
47.99	52.01	36.79
51.92	48.08	50.84
55.85	44.15	62.14

第1表、第2表の電導度の活性化エネルギーと比較すると  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系は粘性の活性化エネルギーは電導度のそれよりも 2~5 倍大きく、 $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系は 1.5~2 倍大きい。  $\text{MnO}-\text{SiO}_2$  系については粘性のデータがないので比較出来なかつた。

溶融珪酸鹽中では  $\text{SiO}_2$  は Si の周囲に 4 個の O を配位した  $\text{SiO}_4$ —四面體を基礎とした種々の大きさの珪酸イオン  $\text{SiO}_4^{4-}$ 、 $\text{Si}_2\text{O}_7^{6-}$ 、 $\text{SiO}_3^{2-}$  等となり、 $\text{Na}_2\text{O}$ 、 $\text{CaO}$ 、 $\text{MnO}$  等の鹽基性酸化物は  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$  のような陽イオンを放ち、鹽基性酸化物が増加するにつれて珪酸イオンは次第に形の小さいものになつてゆく。珪酸イ

オンは陽イオンに比して遙かに大きなものであり、易動度も小さく、従つて粘性を左右するものであり、これに反して電導に與かるのは小さな陽イオン  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$ 、 $\text{Mn}^{++}$  である。粘性の活性化エネルギーが電導度の場合より大きいのは粘性流動に際して大きな珪酸イオンが更に單位原子群となつて移動するために強固な  $\text{Si}-\text{O}$  結合が切られなければならないのに反し、電導の場合は  $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{++}$  等の陽イオンが比較的低い靜電ポテンシャルの障壁を越えて移動するからである。

電導がイオンのものであり、且つそれが陽イオンに依つて行われることを確かめるために更に  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系について電解實驗を行つてみた。  $\text{CaO}$  濃度の比較的低い酸性の範圍のものと、その高い鹽基性のものを試料として黒鉛坩堝中で溶かし、黒鉛棒を電極とし、約  $1530^\circ\text{C}$  で 40 分間電解した。極間電壓は 10V であつた。その結果を第5表に示す。

第5表 電解實驗の結果

試料 No.	分析結果 (wt.%)				電解電流 (A)
	陽 極		陰 極		
	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	$\text{CaO}$	$\text{SiO}_2$	
1	41.3	58.7	47.6	52.4	1
2	54.9	45.1	58.7	41.3	2

表から分るように明らかに電解の現象が起り、いづれも陰極には  $\text{CaO}$  が多くなつてゐる。これは  $\text{Ca}^{++}$  が陰極へ移動したことを示す。即ち電導には  $\text{Ca}^{++}$  が與かるものである。然しながらこの電解實驗で興味あることは No.1 の試料で陽極附近で氣泡の發生が觀察されたことである。No.2 ではこの現象は觀察されなかつた。即ち No.1 の  $\text{SiO}_2$  の高い方の試料では  $\text{Ca}^{++}$  以外に陰イオンも移動したのである。氣泡は恐らく  $\text{O}_2$  と考えられる。Martin 及び Derge<sup>1)</sup> も  $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3$  系について電解してこの現象を認めている。この場合  $\text{O}^{--}$  が移動したものか、珪酸イオンが移動したものか斷定しがたい。  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系については定量的な實驗は行わなかつたが、やはり陽極附近から氣泡の發生は認められた。このように陰イオンの移動があつても分析結果では陰極で  $\text{CaO}$  の濃度が高くなつてゐるのは  $\text{Ca}^{++}$  の易動度が大きいからである。

鹽基性酸化物の増加と共に電導度は大きくなつてゐるが、これは陽イオンの數の増加が一つの理由である。然しながら更にイオンの易動度も關係してきて、これに依

つて電導度の増加の仕方が異ってくる。今  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  系の比重が測定されているから<sup>3)</sup>、この比重の値を用いて  $\text{Na}^+$  の数がすべて等しくなるように計算し直した電導度の値を比較してみる。こゝで  $\text{Na}_2\text{O}$  1g 分子に相当する量についての電導度  $\mu$  を求めたのが第 6 表である。

表から分るように大體  $\text{Na}_2\text{O}$  と共に  $\mu$  も大きくなっている。 $\text{Na}^+$  の数を等しくしているのであるから、このことは  $\text{Na}_2\text{O}$  の増すと共に  $\text{Na}^+$  が移動し易くなることを示すものである。

第 6 表

$\text{Na}_2\text{O}$ (wt%)	比重 (1100°C)	$\mu$ (1100°C)
22.5	2.256	39.24
25.2	2.256	37.26
33.2	2.255	44.59
40.8	2.253	61.72
50.3	2.250	87.24

次に第 9 圖の  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系で比電導度の  $\text{CaO}$  % に依る増加の割合は  $\text{CaO}$  50mol% 附近から次第に減少してゆくことが注目される。これは 50% 以上  $\text{CaO}$  が増加してゆくと  $\text{Ca}^{++}$  の易動度が減少してゆくためであろう。これは  $\text{CaO}$  50mol% 以上では  $\text{SiO}_4^{4-}$  が生じて来て、それと  $\text{Ca}^{++}$  との間で強い結合が現われて来るのに起因する。第 4 表 (b) の粘性の活性化エネルギーが  $\text{CaO}$  50mol% 附近から大きくなつてゆくのも上記の事実と関係があるだろう。

E. Eyt<sup>10)</sup> は  $\text{CaO}$  55~65 wt.% で溶融状態から急冷したものに“ふけ”の現象が見られるのは溶液中で既に  $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$  が存在するためであるとしている。更に従来鹼基性スラッグ中には  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  なる化合物が存在するとして種々の事実がかなりよく説明出来たことを考えても、 $\text{Ca}^{++}$  と  $\text{SiO}_4^{4-}$  の間には本質的に強い結合が存在するものと考えすることは合理的である。

## V. 結 言

以上本研究を要約すると次の通りになる。

1.  $\text{Na}_2\text{O}-\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  及び  $\text{MnO}-\text{SiO}_2$  系の溶

融状態の電導度を測定した。その値は  $0.1\sim 10^{-1}\text{cm}^{-1}$  程度であり、温度と共に及び鹼基性成分の増加と共に大きくなっている。更に  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系について電解実験を行つて電導機構の考察に供した。

2. 溶融スラッグはイオン電導をするものであり、スラッグは高度にイオン解離しているものであることが確かめられた。

3. 電導度及び粘性の機構の考察に依り、主として電導度は陽イオン  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{++}$ ,  $\text{Mn}^{++}$  に依り、粘性は  $\text{SiO}_4$ -四面體に左右されることが分つた。

4.  $\text{CaO}-\text{SiO}_2$  系で  $\text{CaO}$  50 mol% 以上では  $\text{Ca}^{++}$  と  $\text{SiO}_4^{4-}$  との間に強固な結合関係が生ずることが推定された。

本研究は旧東京大學第二工學部冶金學教室並びに現東京大學生産技術研究所第 4 部に於いて行つたものであることを附記する。(昭和 26 年 10 月寄稿)

## 文 献

- 1) A. E. Martin, G. Derge: AIME 154 (1943) 105
- 2) L. C. Chang, G. Derge: AIME 172 (1946) 90
- 3) G. Heidtkamp, K. Endell: Glasstech Ber. 14 (1936) 80
- 4) W. H. Zachariasen: J. Amer. Chem. Soc., 54 (1932) 3841
- 5) 松下, 森: 鐵と鋼, 36 (1950) No. 1, 6
- 6) J. O'M. Bochriss, J. A. Kitchener, S. Ignatowicz and J. W. Tomlinson: Disc. Farad. Soc., (1948) 4, 265 (東北大學的場, 三本木兩教授の御好意に依るもの)
- 7) 宍戸: 日本化學會誌, 62 (1941) 381, 62 (1941) 592, 63 (1942) 827
- 8) 宍戸: 電氣化學, 16 (1948) 1, 18 (1950) 34
- 9) McCaffery etc., AIME 100 (1932) 86
- 10) E. Eyt: Les litiers métallurgiques et leurs réactions, Dunod, (1949), 55