

バナジウム現像法の研究

菊池 真一・吉永 忠司・本多 健一

2価バナジウムイオンは、無機現像液として実用的価値を評価されている。本解説はバナジウム現像法について、本所菊池研究室およびNHK技術研究所において試みた現像液製造法の条件、分析法、各種フィルムの現像特性、反転現像法への応用のための基礎データおよび反転現像機の試作について、総合的に記述している。

1. 緒言

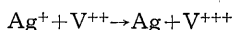
バナジウムイオンによる迅速現像法の研究は1952年 P. Roman が発表して以来、あまり発展していない。これはバナジウム現像法そのものに現在ある感光材料がうまく合わない点があること、写真の迅速処理法についても、ほかにいろいろの考案がなされ、実用化されていることなどによるものと考えられる。しかしながら一般に迅速現像法は、比較的高温か、アルカリ性が強いのか、一浴現像法いずれも画質より迅速性に重点をおくための欠点もあるわけである。われわれの研究室ではポジフィルムに関するバナジウム迅速現像法について発表し、NHK技研でもテレビ用ポジフィルムについて研究が行なわれ発表されている。その他巻末掲載のように、いろいろの報告や総説もあり詳しくはそれぞれの文献により見ていただくことにして、重複を避け未発表のものについて、やや詳しく解説することとした。

2. バナジウム現像法の特長

バナジウム現像液の特長は 1. 無機陽イオンによる現像であること、2. 酸性現像液であることの2点にあり、主要な利点としては (i) 現像進行が迅速であること、(ii) 解像力が迅速の割合によいこと、(iii) 電解により現像液の再生ができること、また欠点とするところは (i) 容易に酸化されるので空気中では不安定であること、(ii) したがって自動現像機に使用する場合もコントロールが困難であること、(iii) カブリ防止剤なしではカブリが多いことなどであろう。

3. バナジウム現像液の製法

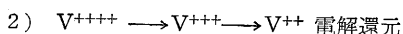
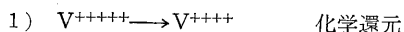
バナジウムは +5 価から +2 価までのイオン状態が存在しうる。すなわち V^{++++} 、 $V^{++++}(VO^{++})$ 、 V^{+++} 、 V^{++} の如くであって V^{++} は強還元性を有し、 V^{++}/V^{+++} 系の酸化還元電位は $E = -0.255 V (25^{\circ}C)$ であり、写真現像液として適当な還元力を有する。 V^{++} の現像反応は化学的に次式に示される。



したがって現像液としては V^{++} が製造されることになるが V^{++}/V^{+++} 系として実際には使用される。

(1) 製法の概略

一般に市販のバナジウム化合物としては五酸化バナジウム (V_2O_5) が入手しやすく、比較的安価である。バナジウム現像液は通常 V_2O_5 を出発物として調製する。 V_2O_5 は V^{++++} の化合物であるから、これを V^{++} まで還元する必要がある、この過程は通常つぎのような段階に分けて行なわれる。



(2) 化学還元過程

上述のように $V^{+5} \rightarrow V^{+4}$ の還元であるが通常 V^{+4} は次式のように反応して



すなわち VO^{++} 塩 (バナジル塩) の形で水溶液中に存在する。 V_2O_5 からバナジル塩をつくる方法は一般に (i) 亜硫酸ガス法、(ii) 臭化水素酸法、(iii) シュウ酸法があるが (iii) のシュウ酸法が比較的簡単な方法であるので、この方法についての検討を行なった。反応式は $V_2O_5 + H_2C_2O_4 + 2H_2SO_4 \rightarrow 2VOSO_4 + 2CO_2 + 3H_2O$ で示され、使用する酸が硫酸の場合は $VOSO_4$ となり、塩酸の場合は $VOCl_2$ 、硝酸の場合は $VO(NO_3)_2$ のそれぞれのバナジル塩が得られる。

合成処方例とその収率 上述のように使用する酸を変え V_2O_5 との比率を変えたものなどについて種々検討したが、それぞれについて最も収率のよかった処方例を第1表に示す。いずれも反応温度 $>70^{\circ}C$ が必要である。

第 1 表

i) V_2O_5	50 g	ii) V_2O_5	50 g
$H_2SO_4(95\%)$	50 cc	$HCl4.9N$	600 cc
H_2O	100 cc	$H_2C_2O_4, 2H_2O$	40 g
$H_2C_2O_4, 2H_2O$	40 g	$VOCl_2$ 収率	100%
$VOSO_4$ 収率	98%		
iii) V_2O_5	40 g		
$HNO_3 2.9N$	600 cc		
$H_2C_2O_4, 2H_2O$	28.5 g		
$VO(NO_3)_2$ 収率	38%		

第 2 表

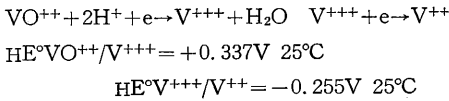
i) $\text{VOCl}_2\text{-HCl}$ 系		ii) $\text{VOSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 系		iii) $\text{VO}(\text{NO}_3)_2\text{-HNO}_3$ 系	
VOCl_2	0.2~0.6 M/l	VOSO_4	0.1 M/l	$\text{VO}(\text{NO}_3)_2$	0.1 M/l
HCl	1~3 N	H_2SO_4	1 N	HNO_3	1.3 N
(D_k)	1.64 A/dm ²	(D_k)	1.6~2.0 A/dm ²	(D_k)	0.82 A/dm ²
電極	収率	電極	収率	通電量理論量の3倍通じて も V^{+++} ができない。これ は V^{+++} または V^{++} が生 じても HNO_3 と反応して VO^{++} に戻るためと考えら れる	
Pb	82%	Hg	100%	S.S ステンレスチール	
Cu	62%	Pb	69%		
S.S.	25%				

$D_k = \text{A/dm}^2$ 電流密度

S.S ステンレスチール

(3) 電解還元過程

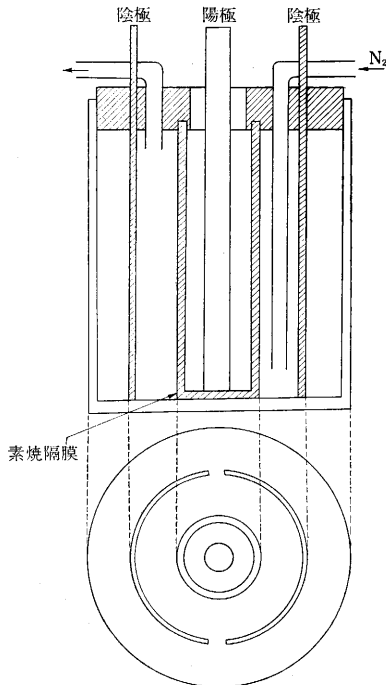
バナジル塩 (VO^{++}) を V^{++} まで陰極還元を行なうと現像液として使用可能となる。電子授受の式はつぎのとおりである。



V^{++} までの還元の理論電気量は 2 Faraday である。

電極の種類の影響 電解槽は実験室では第1図のようなものを使用した。中央に隔膜を置いて陽極室とし、外側は陰極室でこれはゴム栓で密閉式としてある。陰極材は水銀・鉛・銅・ステンレスチール (S.S と略称) を用いた。陽極は過酸化鉛および白金を使用した。隔膜は円筒素焼隔膜 (松風陶器製) を用いた。これらの結果は Hg は別として実用的には Pb 陰極がよい収率を与えた。これらの状況を第1表に示す。 V^{++} , V^{+++} の定量法は後述する。

電解液組合せの影響 被電解物質と酸の組合せを変え



第 1 図 実験用電解槽

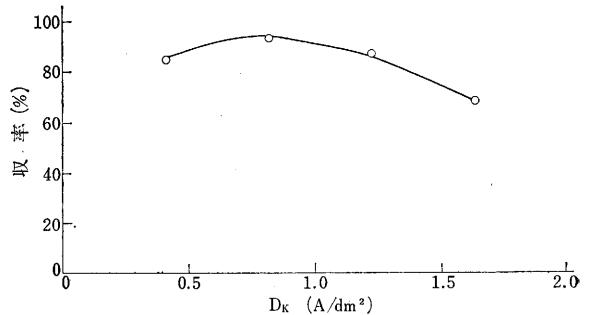
て、その収率との関係を調べたが、これによると $\text{VOSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 系の組合せが最高の収率を与えることが判明した。これらの結果を第3表に示す。

第 3 表

電解液組合せ	収率
$\text{VOSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$	94%
$\text{VOSO}_4\text{-HCl}$	72%
$\text{VOCl}_2\text{-HCl}$	82%

バナジル塩濃度=0.1 M/l
酸濃度=1~2 N

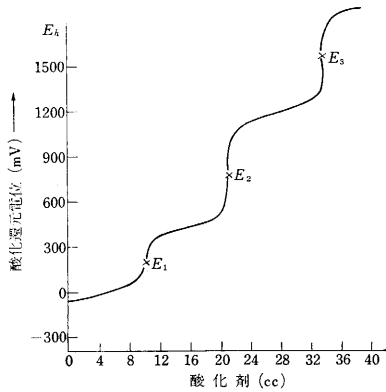
陰極電流密度 (D_k) の影響 $\text{VOSO}_4\text{-H}_2\text{SO}_4$ 系が収率がよいので、これについて陰極電流密度が収率に及ぼす影響について検討した。この結果を第2図に示すが、 $D_k = 1 \text{ Amp/dm}^2$ 付近で最もよい収率を与える。



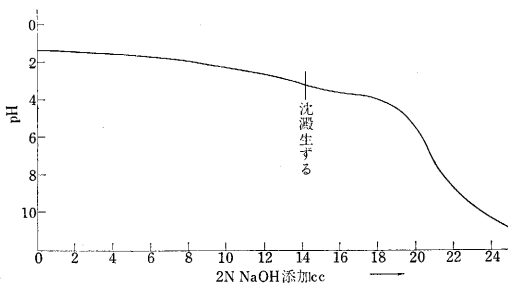
第 2 図 陰極電流密度の影響

4. バナジウムイオンの分析

バナジウム現像液の現像能力を知る方法として (i) 酸化還元電位の測定, (ii) 吸光度測定, (iii) ポーラログラフ法, (iv) 酸化剤による滴定などがあり, (i) は電極表面の処理の仕方などで数 mV の差があり, バラツキが多い。(ii) の場合も液が新鮮なうちは問題がないが、液が古くなると共存物が増え、固有の吸収波長域に変化を来したり、 V^{++} と V^{+++} の分離が困難であるなどともに信頼性が乏しく, (iii) については Lingane 等の報告があり、 $\text{V}^{++}\text{-V}^{+++}$ の共存系について分離定量も可能性があるが、今後の研究によらなければならない。けっきょく V^{++} の V^{+++} の濃度を正確に知る方法としては (iv) の酸化剤による電位滴定が一番よいことを知り検討を加えた。



第 3 図 バナジウム滴定曲線



第 4 図 バナジウム現象液の pH による影響

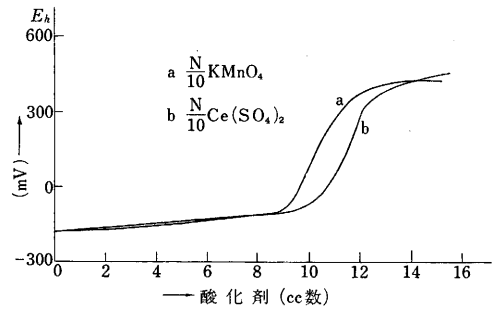
(1) 酸化剤による電位滴定

バナジウムイオンは V^{+2} , V^{+3} , V^{+4} とそれぞれ $KMnO_4$, $Ce(SO_4)_2$ のような酸化剤で酸性溶液中で電位滴定を行なうことにより、それぞれ他の系へ移る点で急激な電位の変化が起こるから定量することができる。これを第 3 図に示す。図の $E_1=CV^{+2}$ に相当する点、 $E_2=CV^{+3}$ に相当する点、 $E_3=CV^{+4}$ に相当する点であるが、 E_2 では CV^{+2} で消費されたものと $CV^{+2} \rightarrow CV^{+3}$ に酸化された分と最初から存在していた CV^{+3} との合計したものが読み取られる。すなわち $E_2=2CV^{+2}+CV^{+3}$ であり、 $E_3-E_2=V^{+3}+V^{+4}$ に相当する。したがって $E_2-(E_3-E_2)=V^{+2}$ ということになる。バナジウムは被滴定液の pH により影響されるので注意が必要である。第 4 図にこれらの関係を示す。

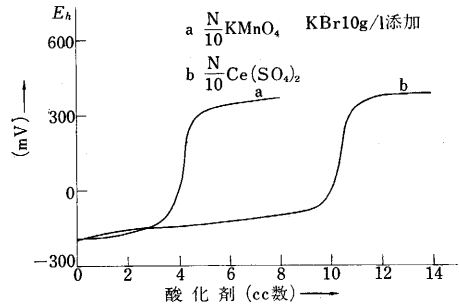
$KMnO_4$ と $Ce(SO_4)_2$ による滴定 $KMnO_4$ も $Ce(SO_4)_2$ も適当な酸化剤であるが Br^- , Cl^- , I^- の共存する系では $KMnO_4$ は妨害をうける。バナジウム現象液にはカブリ防止剤として KBr を相当量加えるので、この影響について検討したのが第 5 図および第 6 図である。

これから判るようにハロゲンイオンを含まない場合は $KMnO_4$ も $Ce(SO_4)_2$ もほとんど同じ曲線を与えるが KBr の添加では $KMnO_4$ の方が低い結果を与える。したがって分析の誤差をなくすためには $V^{+3}/V^{+2}-H_2SO_4$ 系でセリウムによる滴定が望ましい。

pH の相違による滴定 $V^{+3}/V^{+2}-H_2SO_4$ 系にカブリ



第 5 図 $V^{+3}/V^{+2}-H_2SO_4$ 系滴定曲線 KBr なし



第 6 図 $V^{+3}/V^{+2}-H_2SO_4$ 系滴定曲線 KBr 10g/l 添加

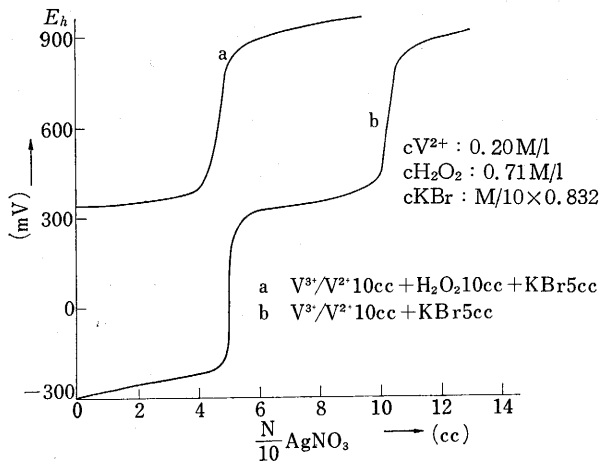
防止剤として KBr を添加しない状態で $KMnO_4$ で電位滴定を行なった。pH の相違による前述 E_1 の CV^{+2} に相当する酸化剤の直接の読み取りと $CV^{+2}=E_2-(E_3-E_2)$ による計算値と比較してみるとつぎのようである。曲線上の E_3 まで滴定を行なうのは時間もかかるので簡単に一段波による CV^{+2} を読み取る方法でも大差なく、現象能力の判定には利用できることを示している。これらの結果を第 4 表に示す。

第 4 表

実験 No.	pH (H_2SO_4 添加)	$CV^{+2}=E_2-(E_3-E_2)$	一段波による直接 CV^{+2}
1	2	0.185M	0.208M
2	0.9	0.266 "	0.261 "
3	0.4	0.259 "	0.246 "
4	0	0.204 "	0.198 "
5	2N	0.238 "	0.225 "

5. ブロムイオンの分析

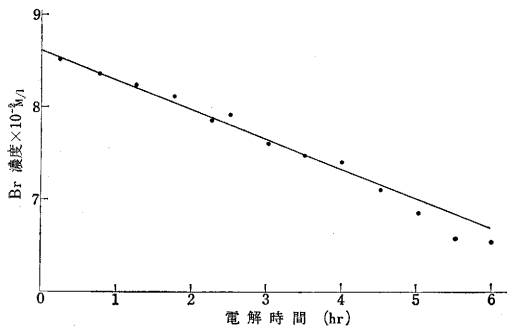
バナジウム現象の場合も一般の MQ の場合と同様にブロムイオンの濃度を監視する必要がある。 $AgNO_3$ による電位滴定法を行なったが V^{+2} と Br^- 共存系では V^{+2} イオンが Ag^+ を還元して誤差を生ずるのであらかじめ H_2O_2 を加えて V^{+2} を酸化してから滴定を行なわなければならない。これらの模様を第 7 図に示す。a は完全に V^{+2} が分解されて Br^- が Ag^+ とのみ反応していることを示し、b は V^{+2} が Ag^+ を還元 (一段波) し、次いで Br^- と Ag^+ が反応する状態を示すが極めて再現性よく定量できる。



第 7 図 V³⁺/V²⁺ 中の Br⁻ 定量曲線

6. 電解による Br⁻ の濃度変化

シウ酸法によって製造したバナジル液を電解還元して現像液をつくるが、カブリ防止剤として KBr を添加する。電解中この Br⁻ は隔膜を通過して陽極にて放電し



第 8 図 電解による Br⁻ 濃度変化

Br₂ となって放散し次第に減少する。この減少がどのように進行するか実験した結果を第 8 図に示す。その減少は直線的であって実際に KBr を補充する場合には便利である。

7. バナジウム現像液の安定度

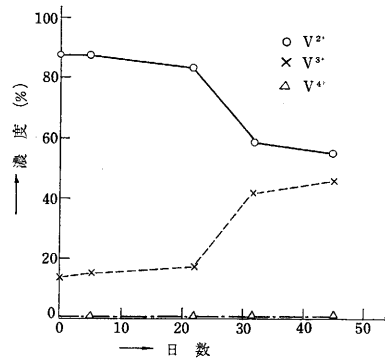
バナジウム現像液はその V²⁺ が空気によって容易に酸化されるため極めて不安定である。したがって現像操作中あるいはまだその保存中は空気をしや断したり、N₂ ガスを通じて酸化を防止しなければならない。ガラスの共栓壺に密栓し放置した場合の安定度と試料分析の場合の希釈・攪拌の影響などを検討した。

(1) 保存性試験

密栓放置した場合のバナジウム現像液は案外酸化されることがわかる。これらの結果を第 5 表および第 9 図に示す。

第 5 表

時間(日)	cV ²⁺ (%)	cV ³⁺ (%)	cV ⁴⁺ (%)
0	87	13	0
5時間	85	15	0
22日	83	17	0
32"	59	47	0
45"	55	45	0



第 9 図 V³⁺/V²⁺ 液の保存試験

(2) 蒸溜水による希釈

V²⁺ イオンの分析を行なうに当たり、蒸溜水等で希釈する場合、その処理の仕方での程度酸化をうけるかを調べたものである。これらの結果を第 6 表に示す。

第 6 表

実験種別	a	b	c	d
	N ₂ を十分吹きこんだ蒸溜水を加える	普通蒸溜水を加える(新しいもの)	air を吹きこみO ₂ を飽和させた蒸溜水を加える	普通の蒸溜水を加える(新しいもの)
原液 cV ²⁺ M/l	0.346	0.346	0.346	0.257
希釈後の cV ²⁺	0.346	0.342	0.331	0.254
酸化された V ²⁺ の濃度	0	0.004	0.015	0.003
酸化率 %	0	0.2	4.4	1.0

(3) 攪拌による空気酸化

V²⁺ 10 cc をとりマグネティックスターラで一定攪拌を行ない V²⁺ を定量したもので第 7 表にこれを示す。

第 7 表

実験番号	1	2	3	4	5
攪拌時間(分)	5	10	1	2	5
原液 cV ²⁺ (M/l)	0.371	0.371	0.406	0.406	0.406
酸化後の cV ²⁺ "	0.306	0.300	0.384	0.356	0.323
酸化率 %	17.5	19.1	5.5	12.4	20.5

8. 硫化水素発生の問題

バナジウム現像液は使用中硫化水素を発生するということが問題になり、当研究室およびNHK技研でそれぞれ別々に発生源として考えられる原料の五酸化バナジウム、H₂SO₄、V²⁺ にゼラチン浸漬、V²⁺ に感光材料浸

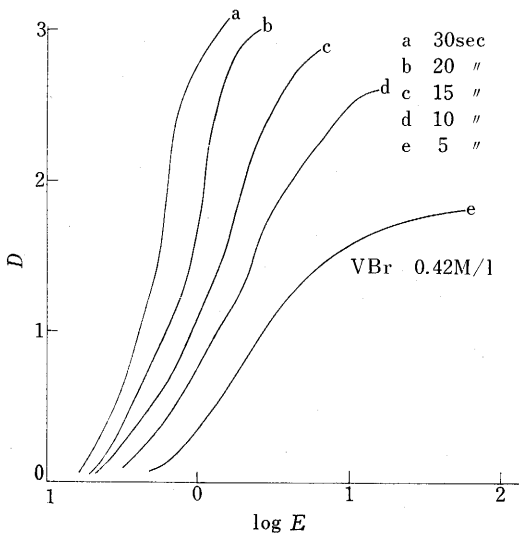
漬等を酢酸鉛による反応試験を行なったが、結果はいずれもマイナスであった。フィルムを長尺流すと、後で H_2S の少量発生が認められたが、これは N_2 を吹き込むので溶存している H_2S は完全に駆除されるのでカブリの原因とはならないことが判明した。

9. バナジウム現像液による現像特性

バナジウム現像液のポジフィルムに関する写真的諸特性は比較的よく研究されていて、さほど問題になることはない。一方ネガフィルムに対する写真的特性はあまり良好でなく、ガンマ低く現像を押せばカブリが多くなるという点なお問題がある。バナジウム錯塩の写真的特性についても検討した。フィルムの露光は NSG 感光計により濃度測定は東京光電濃度計によった。

(1) ポジフィルムの写真特性

ポジフィルムであるから、だいたい硬調であるが、カブリも少なく現像は 15 ないし 20 sec で十分である。第 10 図に Roman の得た結果を示すが、われわれの得たものもほぼ同様な結果を与えた。



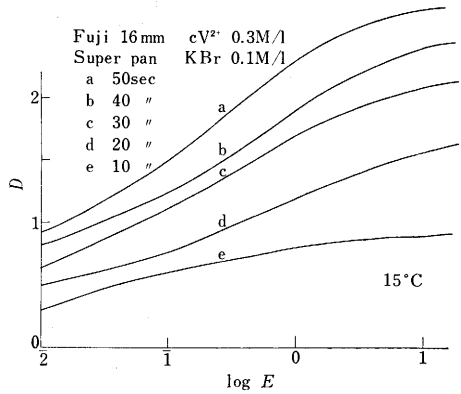
第 10 図 ポジフィルム特性曲線

(2) ネガフィルムの写真特性

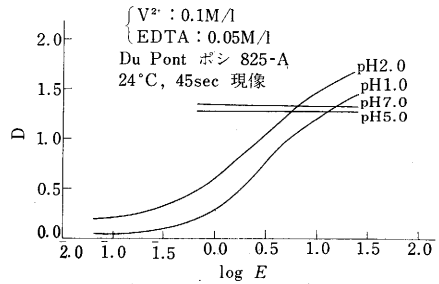
ネガフィルムについては、その乳剤層がポジフィルムに比してかなり厚いため、ゼラチンの Swelling に対しても時間がかかり、表面のみ速かに現像が進行し、内部に対する現像液の拡散が遅れる。したがって肉乗りがしなく、カブリが多くなるものと考えられる。バナジウム現像液で使用するネガフィルムとしては、臭化銀粒子が細かく揃っているものでかつ高感度で、乳剤層もできるだけ薄くしたものが適当であるといえよう。第 11 図にネガフィルムについてわれわれが行なった結果を示す。

(3) バナジウム錯塩現像液による写真特性

V^{++} -EDTA(Y) 錯塩は相当に強力な現像力があるが、



第 11 図 ネガフィルム写真特性

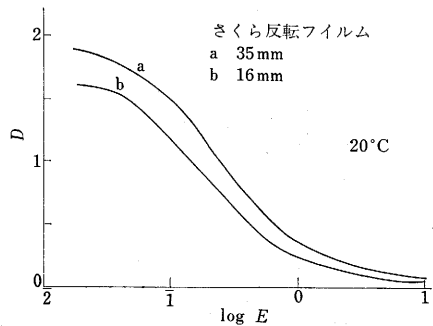


第 12 図 V^{++} -EDTA 系の現像特性

Rasch Crabtree 等の報告では現像が非選択的であるといわれていたが、われわれの行なった実験では一応階調のある画像を得られた。pH については V^{++} (pH 4 以上沈殿) EDTA (酸性で不溶) とが相反する性質のためこのコントロールが面倒である。第 12 図にその写真特性を示す。

10. バナジウムによる反転現像

反転現像の操作は従来から行なわれている MQ 現像液を用いるものとほぼ同一であり、ただ現像液に第 1 現像、第 2 現像ともにバナジウム現像液を使用することであり、水浴等による前浴を追加したことである。実験は感光材料に NSG 感光計で露光を与え、下記のような順序で処理を行ない、それぞれ特性曲線を求めた。MQ 現像による反転現像とバナジウム反転法の処理順序を第 8



第 13 図 MQ 反転現像

第 8 表

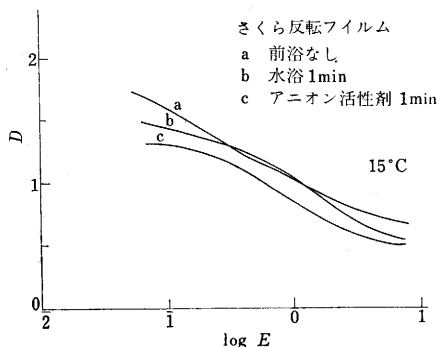
MQ 反転現象		バナジウム反転現象	
1. 第 1 現像 5~10分	3. 水 洗 3~10"	1. 前 浴 1分	2. 第 1 現像 1分30秒
2. 漂 白 3~5"	4. 水 洗 3~10"	3. 水 洗 3分	3. 水 洗 3分
3. 水 洗 3~10"	5. 清 浄 3~5"	4. 漂 白 2"	4. 漂 白 2"
4. 水 洗 3~10"	6. 水 洗 3~10"	5. 水 洗(流水中) 3"	5. 水 洗(流水中) 3"
5. 清 浄 3~5"	7. 第 2 露光 2~5"	6. 清 浄 2"	6. 清 浄 2"
6. 水 洗 3~10"	8. 第 2 現像 5~10"	7. 水 洗(流水中) 3"	7. 水 洗(流水中) 3"
7. 第 2 露光 2~5"	9. (定 着) 2"(第 2 現像を十	8. 第 2 露光100W1m 3"	8. 第 2 露光 40秒
8. 第 2 現像 5~10"	分行なえば必要ない)	9. 第 2 現像	9. 第 2 現像
9. (定 着) 2"(第 2 現像を十	10. 水 洗 20	10. 水 洗(流水中) 3分	10. 水 洗(流水中) 3分
分行なえば必要ない)	11. 乾 燥 20	11. 定着(迅速定着液) 1"	11. 定着(迅速定着液) 1"
10. 水 洗 20		12. 水 洗(流水中) 5"	12. 水 洗(流水中) 5"
11. 乾 燥 20		13. 乾 燥	13. 乾 燥

+ 清浄液は Na_2SO_3 100 g を H_2O 1 l に溶かしたもの
 + 漂白液は H_2O 900 cc $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 10 g, H_2SO_4 (conc) 20 cc を加え 11 としたもの

表に、比較のために MQ 反転現象による特性曲線を第 13 図に示す。

(1) 前 浴

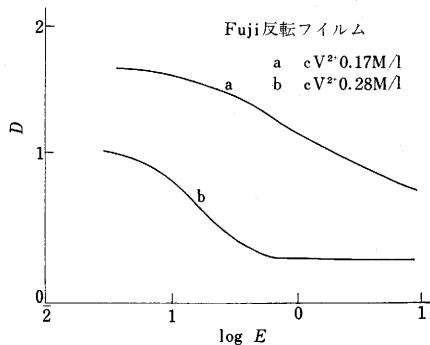
バナジウム現象は現像速度がきわめて速いため、拡散が十分行なわれないおそれがあり、前浴によって膜を膨潤させておくことは有利と考えられる。実験は水およびアニオン活性剤(商品名グリーンセルA)を用いたものである。水も活性剤も現像液の浸透が促進されるので反転像ではカブリが減る効果を認められるが、一方最高濃度が減少するという結果を与える。第 14 図にこの結果を示す。



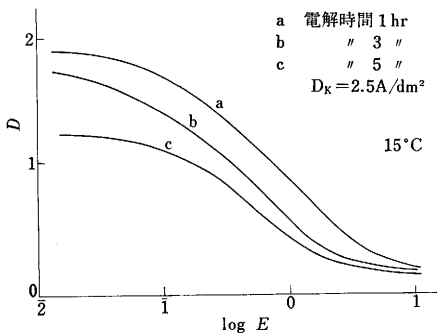
第 14 図 前浴効果

(2) 現像液の濃度変化

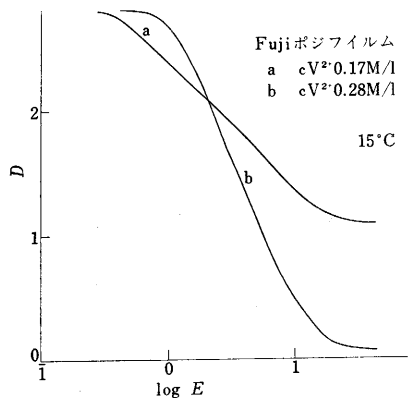
バナジウム現像液はその $\text{V}^{+++}/\text{V}^{++}$ の酸化還元電位が 25°C で -2.55V (水素標準電極基準) で V^{+++} に対し V^{++} の比率が多くなってゆけば電位はさらに卑に傾き、酸化されて V^{+++} が多くなれば電位は貴になってゆくが、現像には適当な V^{++} の濃さがあるので、この関係を知る目的で実験を行なった。 CV^{++} を酸化剤で測定した結果を第 15 図にまたメーカーの違うフィルムを、電解時間を変えて CV^{++} を変化させたもので測定した結果を第 16 図に、またポジフィルムを使って反転した



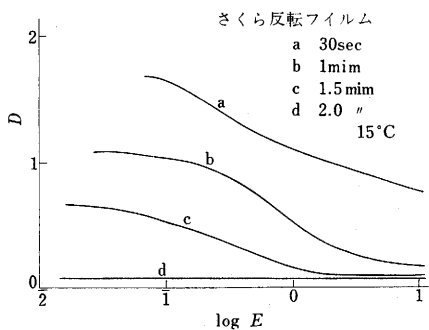
第 15 図 濃度変化 (A)



第 16 図 濃度変化 (B)



第 17 図 濃度変化 (C)



第 18 図 第 1 現像時間変化

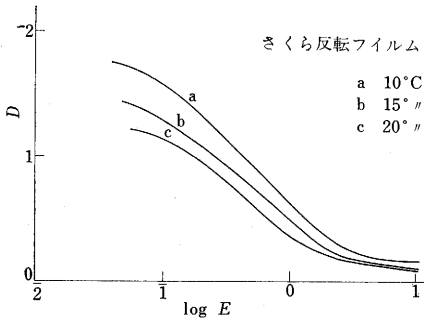
場合を第 17 図に示す。反転用フィルムの場合 CV^{++} が低いものは反転したフィルムの濃度はであるがカブリが大きい。 CV^{++} が高いとカブリが少なくなかわりに最高濃度がでないという相反する結果となる。ポジフィルムのように硬調でかつ乳剤層の薄いものはガンマ大で濃度もであるがカブリは極めて少ない。

(3) 第 1 現像時間変化

電解時間 $D_K=2.5 A/dm^2$ で 5 時間の現像液 (CV^+ 0.3 M 以上) について 30 秒から 2 分までを試みた結果を第 18 図に示した。反転したフィルムの濃度は 30 秒がいちばん大きく 2 分では全部漂白されてしまう。カブリは 30 秒で最大、現像時間の長いものほど減少する。

(4) 現像温度変化

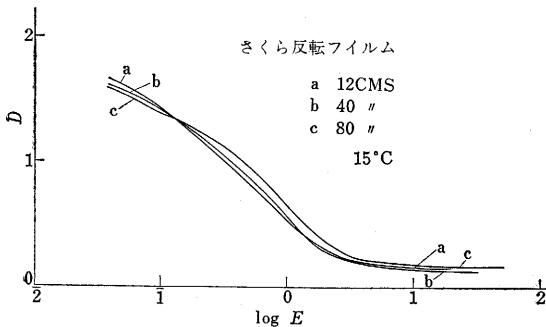
現像温度については電解時間を一定 (3 時間, $D_K=2.5 A/dm^2$) とした現像液について 10°, 15°, 20°C の実験を行なった。この結果を第 19 図に示す。低温では現像の進行が遅く, CV^{++} の低い場合と似ていて反転像はカブリが多く, 温度が高すぎるとは最高濃度がでないという結果であって, バナジウム現像では 15°C が適当な現像温度であることを示している。



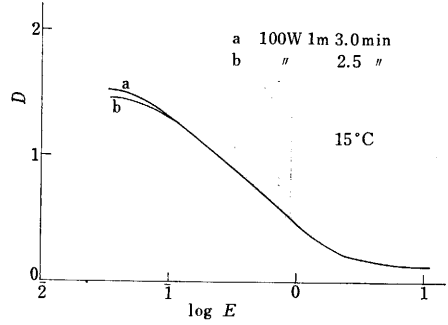
第 19 図 温度 変化

(5) 第 1 露光変化

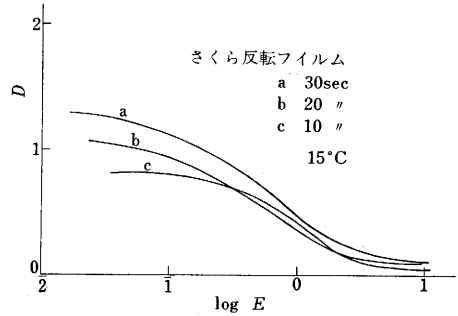
反転フィルムに対する露光は NSG 感光計で与えられるが, これを 12 C.M.S から 80 C.M.S まで変化させたものを現像液は電解時間一定 ($CV^{++} \approx 0.30 M$) としたもので現像した結果を第 20 図に示すが, いずれも



第 20 図 第 1 露光変化



第 21 図 第 2 露光変化



第 22 図 第 2 現像時間変化

大差のないことを示している。

(6) 第 2 露光変化

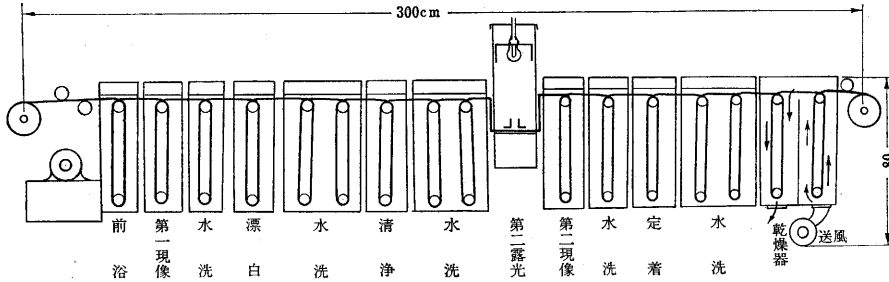
第 2 露光は 2 分 30 秒, 3 分, 現像液は電解時間一定 ($CV^{++} \approx 0.3 M$) のものについて行なった結果を, 第 21 図に示すが, いずれもこの範囲では差が認められない。

(7) 第 2 現像時間変化

第 2 現像によって生ずる濃度は第 1 現像の程度によって一義的に決定せられるので, 第 2 現像を 1 分 30 秒として, 第 2 現像時間を 10~30 秒行なった結果を第 22 図に示す。現像液は上例と同じものである。

11. バナジウム反転現像法についての総括

バナジウム反転現像法についてやや詳しく調べたが, 1. 前浴については特に界面活性剤が効くわけではなく, 水浴 1 分でもかなりカブリを減らす効果を認めた。2. 現像液の濃度 CV^{++} は低すぎるとはカブリが大きく CV^{++} が高すぎるとは濃度をかせないので CV^{++} は 0.3~0.35 M 程度が良好のようである。3. 第 1 現像時間も上記濃度で 1~1.5 分の間である。4. 現像温度は 15°C が最適である。5. 第 1 露光量は露光量を増加させても特性曲線は足が延びるだけで変化がない。6. 第 2 露光量はあまり大きな影響がない。7. 第 2 現像は第 1 現像によって支配されるのであるが, 30~40 秒程度行なえば問題がない。反転フィルムを MQ で反転現像したものと比較すると, カブリを増加させないで濃度を出しにくく, これはネガフィルムの場合と同じ傾向を示すことがわかる。バナジウム

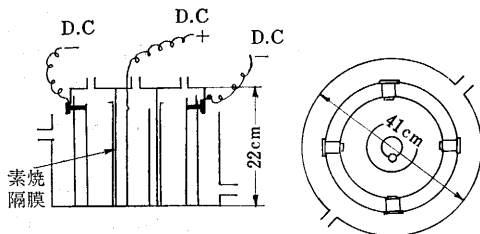


第 23 図 自動反転現像機

ム現像はポジフィルムを使った反転現像に見られるように、この種タイプのフィルムには極めてよくその特徴を生かすことができる。カブリ防止剤として KBr を添加することは、この実験が臭化水素酸法によっているため特に添加しなかったので触れていない。

12. バナジウム自動反転現像機の試作

以上のような実験結果から諸条件を決定し 16 mm 用自動反転現像装置を試作した。その概略を第 23 図に、電解槽を第 24 図に示す。タンク類は透明硬質塩ビ板を使用し、駆動装置は一般の現像機に使用されるヒューズトン型を採用した。電解槽は本体とは別になっており、



第 24 図 電 解 槽

液の分析等には注射器をもって取り出して試験に供する。液を現像タンクへ送るには循環ポンプが用いられ、現像液の冷却はステンレスのパイプが循環途中でドライアイスをつめた真空ジャー中を通ることで行なわれる。

13. 終わりに

バナジウム現像法についての研究の概要を述べ、無機現像液としてのバナジウム現像の特徴、その欠点等をあげ、製法・電解条件・分析法・保存性・各種の感光材料についての写真特性、バナジウム現像法の応用としての反転現像法、自動反転試作機の製作等今日まで研究室で行なった研究の内容について解説した。本研究解説を終

わるに当たり、ご指導をたまわった本所野崎弘教授、千葉大学入江春雄助教授、実験を援助下さった保坂一夫、土屋元彦、谷村建作、高木卓四郎、赤池和美の諸氏、またいろいろご助言をたまわった本所藤代光雄助手、坂田俊文技官、鈴木正吾試作工場長、白石真三郎技官等に対し感謝の意を表す。
(1963 年 10 月 4 日受理)

参 考 文 献

- 1) A and L. Lumiere: Bull. Soc. Fr. Photo [2] 10 108 (1894)
- 2) P. Roman: Soc. Ind. Phot. 23 417 (1952)
- 3) A. Rasch and J. I. Crabtree: PSA technical quarterly, Mag. 59 (1954)
- 4) A. Rasch and J. I. Crabtree: J. S. M. P. T. E. 62, 1 (1954)
- 5) C. E. Ives, H. O. Russell and J. I. Crabtree: J. Phot. Soc. 2, 7 (1954)
- 6) L. J. Fartmiller and T. H. James: Roy. Phot. Soc. Centenary Conference, Sept. 161 (1953)
- 7) 菊池, 吉永, 藤田, 谷村, 赤池: 日写 19 40 (1956)
- 8) 北川, 赤池, 樋渡: 日写 20, 62 (1957)
- 9) 北川: NHK 技術研究 No. 32, 19 (1957)
- 10) 北川, 赤池: テレビジョン 10, 344 (1956)
- 11) 菊池: 電化 24, 59 (1956)
- 12) 菊池: 生産研究 6, 279 (1954)
- 13) 菊池, 吉永, 保坂, 土屋: 日写 昭和 33 年春季講演予稿
- 14) 本多: 日写 昭和 33 年 秋季講演予稿
- 15) 本多: 生産研究 11, 498 (1959)
- 16) 本多: NHK 技術研究 No. 46, 22 (1959)

正 誤 表 (11 月号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
12	左	8	(9)'''式	$= \frac{2}{\pi A}$	$= \frac{1}{\pi A}$