

## 無機現像液の概観

本 多 健 一

## 1. 緒 論

無機現像液研究の歴史は比較的早く、前世紀の後半より現在知られている無機現像剤のうち多くのものがすでに報告されている。これらの報告も研究のみに止まり、実用上の脚光を浴びず、その後の四半世紀はあまりかえりみられなかったが、1930年頃より再び次第に注目を集め、相当活発な研究が行なわれるようになってきた。しかしながら現状ではほとんどすべての写真処理は通常の有機現像薬によって行なわれ、無機現像薬は後述するような、その幾多の利点にもかかわらず、実用上の見地からはなお一層の技術的改善が必要なることを示している。そこで無機現像液研究の現況を概観するとともに、その得失を論じてみよう。

なお無機現像薬を大別すると金属現像剤と非金属現像剤に分けることができる。後者には  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_2\text{OH}$ ,  $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$  等の還元性物質が知られているが本稿では前者金属現像剤のみを扱うこととする。

さて無機金属化合物が現像剤として実用できるためには次のような特質を持たねばならないと考えられる。

(1) 銀イオンを還元して金属銀にする。金属現像剤 (Red. にて示す) は同時に酸化されて酸化体 (Oxi. で示す) になる。すなわち



しかもこの還元反応は露光された乳剤粒子にのみおよぼされるように選択性を持たねばならない。

(2) 上式の還元が可能であるためには現像剤溶液の酸化還元電位 ( $E^\circ_{\text{Oxi/Red}}$ ) がいわゆる現像可能な電位以下に卑でなければならない。

(3) Red. と Oxi. の両者が水に可溶性であり、また速かに乳剤中を拡散できるものであること。特に Oxi. が現像後液中に溶出して取り去られるものであること。

(4) Oxi. の酸化力が強力に過ぎて現像銀または潜像を破壊したりしないこと。

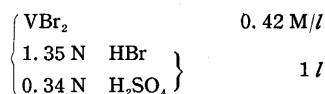
## 2. 金属単イオン現像液

上記の諸条件を満足するものとして考えられるものはまず可変原子価を有する金属イオンであろう。これらの中でその酸化還元電位が現像可能なまで卑なもの、たとえば  $+0.12\text{ V}$  (水素電極基準) より卑なものを選んでみると  $\text{Ti}^{+++}$ ,  $\text{W}^{+++}$ ,  $\text{V}^{++}$ ,  $\text{Ti}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{++}$ ,  $\text{Sn}^{++}$ ,  $\text{Mo}^{+++}$  等が考えられる。なおこのほかに  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Cu}^+$  がその貴な電位 ( $E^\circ_{\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}} = +0.77\text{ V}$ ,  $E^\circ_{\text{Cu}^{++}/\text{Cu}^+} = +0.17\text{ V}$ )

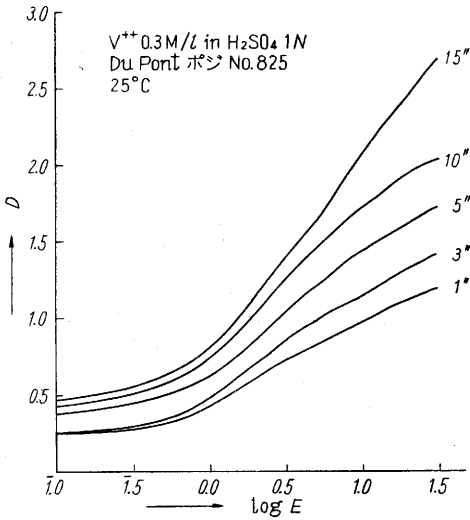
にもかかわらず例外的に現像力のあることが知られている。以上の金属イオンのなかから、その製法の難易還元反応の選択性、また前記(3)の条件等を考慮に入れると有力なもの  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Cr}^{++}$ ,  $\text{W}^{+++}$ ,  $\text{Mo}^{+++}$ ,  $\text{Ti}^{+++}$ ,  $\text{V}^{++}$ ,  $\text{Cu}^+$  等に限られてくる。これらを単イオンの状態で用いると  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cr}^{++}$ ,  $\text{Mo}^{+++}$ ,  $\text{W}^{+++}$  はあまりにも現像力が弱くて問題とならず、 $\text{V}^{++}$  とこれに次ぎ  $\text{Fe}^{++}$  と  $\text{Ti}^{+++}$  が、強力な現像力を有する。しかし  $\text{Fe}^{++}$ ,  $\text{Ti}^{+++}$  の場合は現像に伴いその酸化体  $\text{Fe}^{+++}$ ,  $\text{Ti}^{++++}$  を生ずると急速に現像力を失い、また前記(4)項の酸化体の有害作用を生ずる。この対策としては後述するような錯塩生成による方法がある。結局金属単イオンの状態で実用可能な現像液は  $\text{V}^{++}$  に限られてくる。以下これについて述べることとする。

(1) バナジウム ( $\text{V}^{++}$ ) 現像液

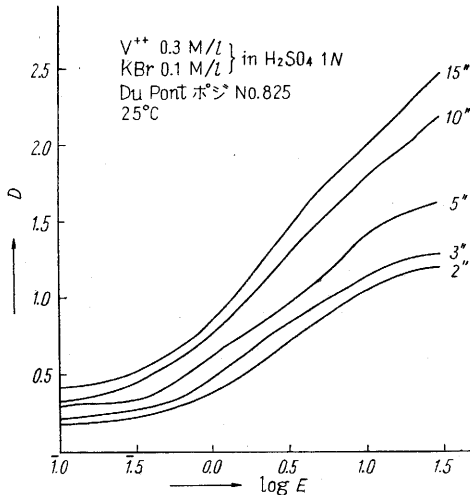
$\text{V}^{++}$  の強力な還元性については Roscoe<sup>(1)</sup> の報告があり、その写真的応用についての研究が前世紀末 Lumière<sup>(2)</sup> と Tobin<sup>(3)</sup> の二人によって報告された。その後久しく研究が行なわれなかったが1952年フランスコダックの Roman<sup>(4)</sup> による研究が報告されて以来再び注目を浴び、米国コダックの Rasch および Crabtree<sup>(5)</sup> 等あるいは Fortmiller および James<sup>(6)</sup> が研究を進展させ特に映画用ポジフィルムの現像を目的として研究を行なった。日本においては東大生産研ならびに N H K 技研において本法を取り上げ前者はポジフィルムおよび反転フィルムの現像機を試作し<sup>(6)</sup> 後者はテレビ用ポジフィルムの現像を行なった<sup>(7)</sup>。これらバナジウム現像に関しては菊池の総説<sup>(8)</sup>がある。以上の諸研究により  $\text{V}^{++}$  の濃度、温度、現像時間、陰イオンの種類、特に  $\text{Br}^-$  イオンの濃度、等の現像結果におよぼす影響が解明された。バナジウム現像剤は強酸性溶液で用いられその代表的処方  $\text{Roman}^{(4)}$  によれば次の通りである。



これを用いてポジフィルムを現像し、D-16 による場合とほとんど変らない結果を得た。現像時間は 10~30 秒で D-16 に比し 40~100 倍の速さである。さらに興味あることは  $\text{V}^{++}$  塩を構成する陰イオンについて、Roman は  $\text{SO}_4^{--}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  の3種を比較し  $\text{Br}^-$  が最高濃度を与えることを示した。筆者は  $\text{V}^{++}$  硫酸溶液で  $\text{KBr}$  添加の影響を調べたが第 1, 2 図にみるように、カブリがやや減少する以外にそれ程の影響はなかった。



第 1 図 バナジウム現像液の特性



第 2 図 バナジウム現像液の特性

バナジウム現像液の特徴を要約すると (i) 極めて迅速な現像力を有する。 (ii) 使用現像液を電解的に再生できる (後述)。したがって映画フィルムの連続現像機においては、電解槽を付加して、現像液を両者の間を循環させ絶えず再生しながら使用できる。

しかしながらまた他面 (i) 極めて不安定で空気酸化を受け易い。 (ii) 毒性が強い。 (iii) 現像が迅速であるだけに均一な結果を得るためには現像諸条件のコントロールを厳密に行なう必要がある等の欠点がある。殊にこの (iii) の意味から現像液の組成を一定に保つことが重要であり、そのためバナジウム現像液の製法特に電解条件について以下やや詳しく記すことにする。

(2) バナジウム現像液の製法

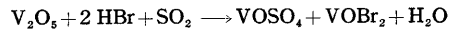
市販のバナジウム化合物として最も入手し易い五酸化バナジンまたはバナジン酸塩を出発物として通常調製される。五酸化バナジン ( $V_2O_5$ ) を出発物とする場合、まず

化学還元によりバナジル塩 ( $VO^{++}$ ) の形にし、これをさらに電解により還元して  $V^{++}$  塩とするのが普通である。

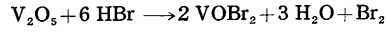
$V_2O_5$  よりバナジル塩の調製

次の三つの方法が知られている。

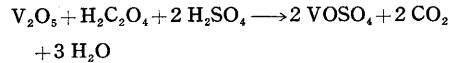
(i) 亜硫酸ガス法



(ii) 臭化水素酸法



(iii) 蓚酸法



3 法ともバナジル塩の生成率は良好であるが (i) は過剰の  $SO_2$  が残り、(ii) は反応中臭素ガスが発生する。純粋なバナジル塩を分離して取り出すためには (iii) の方法が最もよい。この場合使用する酸の種類により、任意の陰イオンのバナジル塩が得られる。硫酸塩の場合結晶は  $VOSO_4 \cdot 3 H_2O$  の形で得られ粗収率 100%、精製収率 95% に達する。

バナジル塩の電解還元による  $V^{++}$  塩溶液の調製

バナジウムイオン  $VO^{++}$  は  $V^{+++}$  を経て  $V^{++}$  まで電解的に還元される。初めに述べた  $V^{++}$  現像液に関する諸報告はいずれも電解により現像液を調製している。この場合実用上の見地からは五酸化バナジンよりバナジル塩を合成した反応溶液をそのまま電解に供しても差支えない。筆者は本電解の諸因子の収率におよぼす影響を検討し次の結果を得た。

(i) 電極の種類

電 極	陰 極 液	収 率
Pb	$VOCl_2 - HCl$	82
Cu	"	62
ステンレススチール	"	25
Pb	$VOSO_4 - H_2SO_4$	94
Hg	"	100

$$D_K = 0.82 A/dm^2$$

(ii) 電解液の組合せ

$VOSO_4 - H_2SO_4$  収率 94%

$VOSO_4 - HCl$  " 72%

$VOCl_2 - HCl$  82%

$VO(NO_3)_2 - HNO_3$  0%

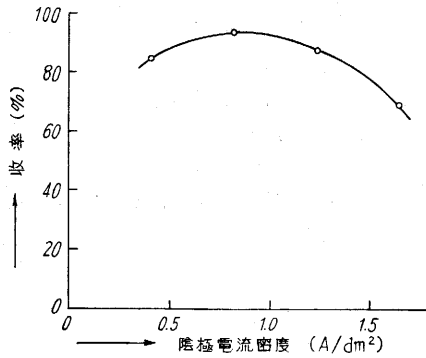
(Pb 陰極,  $D_K = 0.82 A/dm^2$ )

(iii) 陰極電流密度 ( $D_K$ ) の影響

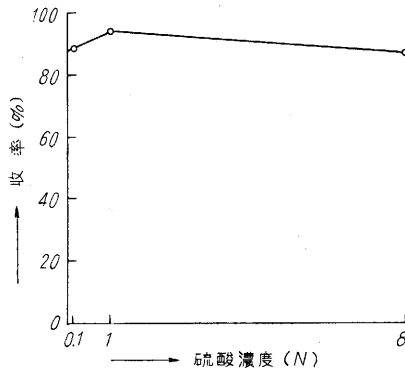
第 3 図に示す。

(iv) 陰極液の酸濃度

陰極液として硫酸を用いる場合第 4 図に示すように、0.1N~8N の範囲において収率に大きな影響を与えない



第3図 バナジウム現像液電解製造における陰極電流密度と収率との関係



第4図 陰極液酸濃度と収率との関係

い、以上の結果を総合すると、最高収率は鉛陰極の場合95%、水銀陰極の時100%に達し、任意の組成のV<sup>++</sup>現像液を調製することは容易である。

### 3. 金属錯イオン現像液

以上述べてきたようにV<sup>++</sup>以外の金属は単イオンの状態では実用性がない。それはすでに記したような種々の欠陥によるわけであるが、その金属イオンが適当な錯化剤により錯イオンを形成する時には、これらの欠陥が除かれ現像液として実用に供しうようになる場合がある。

では金属が錯イオンを形成する場合、写真現像に用いるためにいかなる利点があるかを考察してみよう。

(i) 還元力を有する金属イオンが現像の結果、あるいは空気酸化により酸化体が生成されてくると溶液が急速に現像能力を失って来る場合、またはこの酸化体が酸化漂白剤として作用し還元銀を再び酸化するような有害作用をおよぼす場合、錯化剤が存在して酸化体と錯イオンを形成することによりこれを不活性にする。

(ii) 単イオンの状態ではその還元体、酸化体のいずれかが不溶性であって現像に不適當な場合でも、錯塩を形成することにより可溶性になる場合

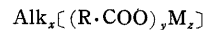
(iii) その系の酸化還元電位を変える。金属イオンの還元体、酸化体のいずれもが錯塩を形成し、その両者の酸

化還元電位が原系の電位よりも卑であれば還元力は増大する。たとえばFe<sup>++</sup>⇌Fe<sup>+++</sup>の系ではE°=+0.77Vであったが、硫酸錯塩を形成したFe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-4</sup>⇌Fe(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub><sup>-3</sup>の系ではE°=-0.015VでありまたV<sup>++</sup>⇌V<sup>+++</sup>系のE°=-0.255Vに対しEDTA(H<sub>4</sub>Yで示す)キレート化合物を形成したVY<sup>-</sup>⇌VY<sup>-</sup>の系ではE°=-1.03V<sup>(9)</sup>のように卑に移行する。

これはRed.とOxi.両者の錯塩の解離恒数が後者の方が小であれば、酸化体の濃度[Oxi]は減少し、すなわち[Oxi]/[Red]の比は小になるから、電位は当然卑な方へ移行する。このような事実はFe<sup>+++</sup>-Fe<sup>++</sup>系(等モル比)溶液に枸橼酸、マロン酸、酒石酸等の有機酸アルカリ塩を添加して、その電位の卑な方への移行を研究したReinders, de Minjer<sup>(10)</sup>の報告によって知られている。

以上のような利点から単イオンの状態では使用できなかったFe<sup>++</sup>, Ti<sup>+++</sup>等も錯イオンとすることにより実用的な現像力を持つようになってくる。

さて無機現像液としての金属錯塩の使用は別に新しいものではなくたとえば鉄錯塩の現像性は古くより知られている。Rzymkowski<sup>(11)</sup>はこういった金属錯塩現像薬の一般式として次式を提案した。



ここにAlkはアルカリ金属、Mは可変原子価をもつ金属、Rは-CH<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>OH, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>等の有機ラジカル、x, y, zは自然数である。さらにRzymkowskiは1951年各種金属キレート化合物の写真現像への応用を研究し<sup>(12)</sup>金属イオンとしてFe<sup>++</sup>, Ti<sup>+++</sup>, Cu<sup>+</sup>, Mo<sup>+++</sup>, Co<sup>++</sup>等、キレート試薬としてEDTA, NTA, あるいはimino diacetic acid; 1, 2, -diamino-cyclohexanotetraacetic acid; 1, 4-dioxy-2, 3, -phenylenediamine-N·N'-tetraacetic acid等を提案した。以来金属キレート化合物の有用性は特に注目を集め、実用性のある処方がある種の報告、特許に見られるようになってきた。

Rasch, Crabtree等は<sup>(13)</sup>広範な種類の金属イオンについて、そのEDTA錯塩の現像性の有無を検討し次表のような結果を得た。なお表中金属塩とEDTAのモル比は1:2である。

表——各種金属EDTA錯塩の現像能力

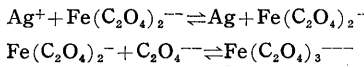
金属塩	現像力
SbCl <sub>3</sub>	無
Ce <sub>2</sub> (C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	無
CrCl <sub>2</sub>	無
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	無
CuCl	極めて弱い
FeSO <sub>4</sub>	強力
MnSO <sub>4</sub>	無
Hg <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	無

NiSO <sub>4</sub>	無
Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	無
SnCl <sub>2</sub>	酸性で無, アルカリ性で弱
TiCl <sub>3</sub>	極めて強力
VBr <sub>2</sub>	極めて強力

この表からも解るように金属錯塩として写真現像に利用できるものは Fe<sup>++</sup>, Ti<sup>+++</sup>, V<sup>++</sup>に限られる。以下個々の金属について述べることにする。

(1) 鉄 (二価) 錯塩現像液

M. C. Lea<sup>(14)</sup> による鉄-蔞酸錯塩現像液の研究が無機金属現像液に関する最初の報告といわれている。この現像液が鉄錯塩のなかでも歴史的に見て最も重要であり数々の研究があるが、なかんずく Sheppard と Mees<sup>(15)</sup>はその現像機構を次のように示した。



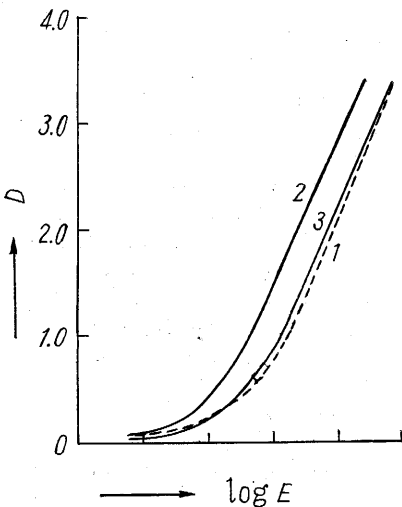
一般に蔞酸第一鉄は酸性または中性溶液で用いられるがアルカリ溶液 (pH>8) で用いる場合もある。たとえば<sup>(16)</sup>,

FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	2.78 g
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O	37.0 g
KBr	0.4 g
水を加えて	1 l とする

なお適当に硼砂を加えて pH を 8.8 に調節する。

この処方の特徴は現像により酸化第 2 鉄の像が銀とともにできることで、銀像を漂白してしまえば、酸化第 2 鉄画像が得られる。

蔞酸以外に鉄 2 価イオンと錯塩を形成しその現像性の知られているものは、弱酸性溶液で用いるものに酪酸・サリチル酸・枸橼酸・酒石酸・蟻酸等、弱アルカリ性溶液で用いるものに琥珀酸等があるがいずれもその実用性の点は疑問である。



曲線 1—Fe<sup>++</sup>-EDTA, 7 分  
 " 2—Ti<sup>+++</sup>-EDTA, 3.5 分  
 " 3—D-16, 5 分

第 5 図 ポジフィルムの現像特性

最後に Fe<sup>++</sup>-EDTA 錯塩は最も良好な現像結果を与えるが現像速度がやや遅いようらみがある。その写真特性 (第

5 図)<sup>(13)</sup>および代表的処方<sup>(17)</sup>を次に掲げる。

FeSO <sub>4</sub>	15.2 g
EDTA·2Na 塩	80.7 g
水を加えて	1 l
pH=3.5	

なお Fe<sup>++</sup>-EDTA 系現像液は電解的に再生できる。

(2) チタン錯塩現像液

Fe<sup>++</sup> 現像液と同様に Ti<sup>+++</sup> 現像液はその酸化体 Ti<sup>++++</sup> が少量でも生成すると、急速にその活性度を失ってくる。Ti<sup>++++</sup> と錯塩を形成させるならば現像液の寿命を著しく長くすることができる。チタン錯塩現像液で実用的なものとして知られているのはチタン蔞酸塩とチタン-EDTA である。これらは pH を適当に調節し、またカブリ抑制剤を加えることによりよい写真的結果を与える。現在は TiCl<sub>3</sub> 溶液が市販品として入手できるので、これに錯化剤を加えることにより現像液は容易に調製できる。EDTA 以外のキレート試薬、methylimino-diacetic acid, また nitrilotriacetic acid (NTA) の錯塩は満足すべき結果を与えない。

Ti<sup>+++</sup>-蔞酸現像液

代表的処方の 1 例は次の通りである<sup>(18)</sup>。

TiCl <sub>3</sub>	6.3 g
K <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub>	28 g
KBr	1.7 g
auramine	80 g
水を加えて	1000 cc
pH=1	

現像特性は Agfa lantern plate を用いて 4~5 分現像して r=2.61 以上、カブリ 0.02 以下で D-16 に劣らない結果を与える。

この系の現像液は鉛陰極を用いて電解的に再生できる。

Ti<sup>+++</sup>-EDTA 現像液

Rasch, Crabtree 等の詳細な研究<sup>(13)</sup>があり最も良好な結果を与える処方は次の如くである。

TiCl <sub>3</sub> (20% 溶液)	75 cc
(TiCl <sub>3</sub> 約 0.1 M に相当)	
Na <sub>4</sub> Y (EDTA·4Na 塩)	100 g
CH <sub>3</sub> COONa	20 g
KBr	4 g
水を加えて	1000 cc
pH=4 になるように HCl を加えて調節する。	

その特性はポジフィルムを 3.5 分現像して第 5 図曲線 2 の通りであり D-16 に相当する r を与える。

Ti<sup>+++</sup> 濃度は 0.1 M/l 以上では現像力はより活性となり現像時間は 1.5~2 分ですむがカブリが増大する。pH は 3 以下では現像力およびカブリの点で変りないが 3 以上ではカブリが pH とともに増大し、pH=6 に達すると還元は非選択的になってくる。

Ti<sup>+++</sup>-EDTA 現像液も Ti<sup>+++</sup>-蓚酸, Fe<sup>++</sup>-EDTA 系と同様に電解的に再生できる。鉛陰極, グラファイト陽極, 電流密度 2.5 A/dm<sup>2</sup> で陰極還元を行なった再生液の現像特性は初めの現像液のそれとほとんど変わらない。

### (3) パナジウム錯塩現像液

V<sup>++</sup>-EDTA(Y) 錯塩は, 前述のように VY<sup>---</sup>-VY<sup>-</sup>系の酸化還元電位が相当卑であることから相当強力な現像力が期待される。Rasch, Crabtree 等<sup>(13)</sup>によればその現像は非選択的に進行するとのことであるが筆者の行なった実験では一応の階調ある画像を得た。ただ V<sup>++</sup>は pH=4 以上で水酸化物として沈澱し, EDTA はまた酸性側で不溶性であるから錯塩調製には pH を厳密に規定する必要がある。

V<sup>++</sup>-蓚酸錯塩については報告がないが, ポーラグラフ的に見る時は V<sup>++</sup>-蓚酸塩は V<sup>++</sup>よりも卑な電位にて酸化波を与えるので<sup>(14)</sup>, やはり相当な還元性を有すると考えられる。

## 4. 総括

以上述べてきたところから従って無機現像液の一般的特徴, ならびに欠点についてまとめてみる。まず特徴としては,

(i) 種類によっては有機現像液に比べてその製造法, また現像液の組成が比較的簡単なものが多い。

(ii) 還元により, 特に電解還元により現像液を再生できる場合が多い。

(iii) ある種のものには現像の誘導時間が著しく短く, 迅速現像に適している。

(iv) 現像主薬である金属イオンの定量は有機の場合より簡単であるから, 連続現像の場合, 現像剤濃度を監視することによりコントロールが可能である。

(v) 種類により各種の pH 領域の現像液を選ぶことができる。

等がある。また一方次のような欠陥が認められる。

(i) 概して有機現像液より不安定なものが多い。また有機現像液に用いられる亜硫酸ソーダのような適当な安定剤も知られていない。したがって無機現像液では現像自体による, あるいは空気酸化による消耗度が一般に大きい。

(ii) 現像主剤である金属イオン濃度, また溶液の pH 等の変化が現像特性におよぼす影響が大きい。

(iii) 上記の諸点から, 再現性のある現像結果を得るためには, 現像液の諸条件のコントロールを有機の場合に比べより厳密に行なう必要がある。

(iv) 現在までに行なわれた研究はほとんどポジフィルムのような乳剤層の薄いものに限られている。

このような欠点も, その理由の一つとしては現在市販されている感光材料がすべて通常の有機アルカリ現像を

前提として製造されていることも考えられ, 無機現像液は酸性溶液で用いられるものが多いことから, 酸性現像を考慮して製造された感光材料であれば, おのずから結果も異なってくると考えられる。

結局現在のところ無機現像液は, 有機現像液と競走し, あるいはこれを置き換えるような立場にはない。しかしながら先に述べたような種々の特徴より考えて, ある特殊の目的には極めて有効な性能を発揮すると考えられる。

たとえばその分析の容易な点から, 特に酸化生成体の構造は有機のそれに比して簡単であるから, これを用いて現像機構, 現像速度等の研究に役立たしめることができるであろう。またその現像速度の速いものはテレビ用ニュースフィルムの迅速処理に用いられる。

また今後全く新しい処方に伴う新現像処理法の開拓も期待される。たとえば Fe<sup>++</sup>-蓚酸現像液のところで記したような一種の調色現像液, あるいはその pH 選択範囲の広い点を利用して一浴処理液への応用等が考えられる。(1959. 8. 12)

## 文 献

- (1) 文献(18)参照。
- (2) A. and L. Lumière, Bull. Soc. Fr. Phot. [2], 10, 108 (1894).
- (3) P. Roman, Sci. Ind. Phot. 23, 417 (1952).
- (4) A. A. Rasch, J. I. Crabtree, J. S. M. P. T. E. 62, 1 (1954).  
C. E. Ives, H. D. Russell, J. I. Crabtree J. Phot. Sci. 2, 7 (1954).
- (5) L. J. Fortmiller, T. H. James, Roy. Phot. Soc. Centenary Conference. Sept. (1953). p. 161.
- (6) 菊池, 吉永, 藤田, 谷村, 赤池, 日写, 19, 40 (1956).
- (7) 北川, 赤池, 樋渡, 日写, 20, 62 (1957).
- (8) 菊池, 電化, 24, 59 (1956).
- (9) G. Schwarzenbach, J. Sandera, Helv. Chim. Acta., 36, 1089 (1953).
- (10) W. Reinders, C. H. de Minjer, Rec. trav. chim. 57, 594 (1938).
- (11) J. Rzymkowski, Phot. Ind. 39, 497 (1941).
- (12) J. Rzymkowski, Die Pharmazie, 6, 155 (1951);  
" French Patent 1, 064, 698 (1951).
- (13) G. M. Haist, J. R. King, A. A. Rasch, J. I. Crabtree, Phot. Eng. 7, 182 (1956).
- (14) M. C. Lea, Brit. J. Phot. 24, 292 (1877).
- (15) S. E. Sheppard, C. E. K. Mees, J. Chem. Soc. 87, 189 (1905).
- (16) U. S. Patent. 2, 453, 323 (1948).
- (17) British Patent. 720, 235 (1952).
- (18) A. A. Newman, Brit. J. Phot. 103, 384 (1956).
- (19) J. J. Lingane, J. A. C. S. 67, 182 (1945).