

電気化学と写真化学の間

Between the Electrochemistry and the Photochemistry

菊池 眞 一*

Shinichi KIKUCHI

1. 写真の感光と現像の機構

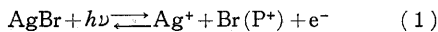
最近銀塩の写真为非銀塩にて置換えようという傾向があるが、まだその高感度の点といい中間調をよく描写しう点といい銀塩写真の王座は動いていない。ここにはあとの私の研究の解説に必要な最小限度の銀塩写真の感光の機構と現像の機構についてのべる。

現在の高感度フィルムは臭化銀を主とし、これに少量のヨウ化銀を含んだ微結晶がゼラチン中に分散してセルローズトリアセテートの膜に塗布されたものである。臭化銀の結晶は岩塩型立方体であってそれを構成する要素は Ag^+ と Br^- であり、 Br^- の若干を I^- で置換した形になっている。

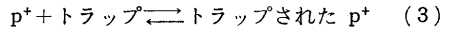
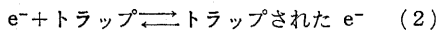
写真フィルムに光が当たるとまずこのヨウ臭化銀結晶が光を吸収する。純臭化銀結晶の吸収は紫外部から可視部の 480nm(青) までのびている。これを臭化銀の固有吸収と呼ぶ。

臭化銀結晶が感光して潜像を生じる機構は Gurney, Mott¹⁾ および Mitchell²⁾ の理論がある。ここにご紹介するのは両者をかみくだいたものである。

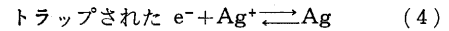
臭化銀結晶が光を吸収すると 1 光子につき 1 対の電子と正孔が遊離される。



この電子および正孔はそれぞれ臭化銀結晶の光電導に寄与する。この反応は可逆的であって電子および正孔の再結合によってもとの光の影響はむなしくなる。この再結合現象(退行という)を防止するには電子または正孔を捕えて再結合の機会を少なくすることである。すなわち純粋な臭化銀結晶よりも物理的または化学的に不完全な結晶の方がそういう電子または正孔トラップを供与するので都合が良い。



トラップに電子が入るとその負荷電によってまず格子間にある Ag^+ を引きよせ中和して銀原子となる。



トラップされた p^+ はその近傍から Ag^+ を格子間に出して格子間 Ag^+ の密度を増し、(4)を容易にするであらう。

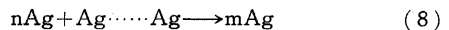
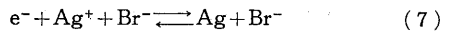


かくしてトラップに数箇の銀原子が集まると安定になり、現像の時そこから黒化のはじまるいわゆる潜像 latent image となるのであらう。

つぎに現象は化学的には還元であって、潜像をもつ臭化銀粒子を還元剤である現像液中に浸漬すると、現像液から電子が潜像に与えられる。



現像薬 現像薬の酸化系



潜像に集まった電子はまた Ag^+ を引よせて還元し、次第にもとの結晶が崩壊して銀画像となる。還元箇所には Br^- が集まるからかくはんによってこれを液中に拡散せしめて逆反応を防がねばならぬ。現像によってできた銀画像はフィラメント状であることが知られている。

臭化銀粒子にある種の色素を吸着させると、その色素の吸収する長波長光により臭化銀中に潜像を生じ、これを分光増感(Spectral Sensitization)と呼ぶ。

2. ハロゲン銀と色素の電子レベル

AgBr の固有吸収は微細構造を描くと Fig. 1 のごとくである。図には AgCl および AgI のそれも共に示す。第 1 吸収と呼ばれる長波長における吸収は AgBr には二重線で 265, 320 nm 平均をとると 4.2 eV にあたる。

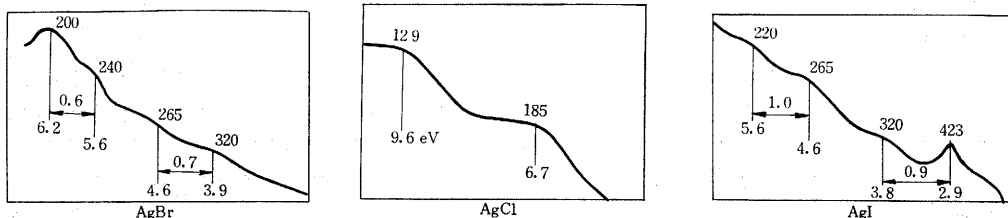


Fig. 1 ハロゲン銀の固有吸収

* 東京大学名誉教授, 元東京大学生産技術研究所 第5部

これは (1)(4)式に相当するもので AgBr が完全なイオン結合であれば (9) 式によってそのエネルギーを計算しうるであろう。

$$h\nu = E - I + (2A_M - 1) \frac{\epsilon^2}{d} \quad (9)$$

ここに E は電子親和力で Br^- から電子を引離すに要するエネルギーで I は銀のイオン化エネルギーである。 A_M は Madelung 定数, ϵ は電荷, d はイオン間距離である。

$\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \text{Ag} + \text{Br}$ になるには $E - I$ でよいが結晶内において 1 対の Ag と Br ができるには第 3 項が必要である。しかし共有結合的の因子を多く含む AgBr ではこういう簡単な式では実測値と一致しない。そこで亀山教授ならびに筆者³⁾, 筆者および馬野⁴⁾はつぎのごとき補正式を用いた。

$$h\nu = E - I + (2A_M - 1) \frac{\epsilon^2}{d} - \Psi_{\text{pol}} - Q_{\text{Ag}} - Q_{\text{hal}} + Q_{\text{van}} + \Delta U + W \quad (10)$$

式中 Ψ_{pol} は分極エネルギー, Q_{Ag} および Q_{hal} は Ag および Br の吸着熱, Q_{van} は van der Waals 項, ΔU はハロゲン銀の共有結合的因子を加味した補正項, W は以上をもってしても実測側との若干の差があるのでそれを示した。いまその結果を表 1 にかかげる。こういう計算がなかなかむづかしいことは計算値と実測値の差が相当大きいことから知られる。しかし光を吸収したハロゲン化銀中に起こる過程はこのようなことでよいものと考えられる。

Table 1 ハロゲン化銀の光吸収の計算

ハロゲン化銀 各項	単位 eV			
	AgF	AgCl	AgBr	AgI
E	4.12	3.75	3.49	3.22
$-I$	-7.54	-7.54	-7.54	-7.54
$(2A_M - 1)\epsilon^2/d$	14.53	12.90	12.43	11.60
$-\Psi_{\text{pol}}$	-1.89	-2.24	-2.52	-3.84
$-Q_{\text{Ag}}$	-0.66	-1.66	-2.30	-2.01
$-Q_{\text{hal}}$	-0.24	-0.52	-0.58	-0.96
Q_{van}	0.14	0.16	0.16	0.18
ΔU	0.37	0.47	0.60	0.78
$h\nu(\text{calc})$	8.83	5.32	3.74	1.43
$h\nu(\text{obs})$		6.68	4.20	3.22
差 W		1.36	0.46	1.79

高感度写真の材料である AgCl および AgBr の電子レベルについては Peterson⁵⁾の報告があり, Fig. 2 のごとくである。いずれも上方は導電帯, 下方は充填帯である。(1)式により光子を吸収すると導電帯に電子を, 充填帯に正孔を生じ, 暗所においては電気抵抗大であった結晶の導電性を増す, ハロゲン化銀が光電導物質 (Photoconductor) と呼ばれる所以である。導電帯に上った電子はその下にあるトラップに落ち込んで Ag^+ を引きよ

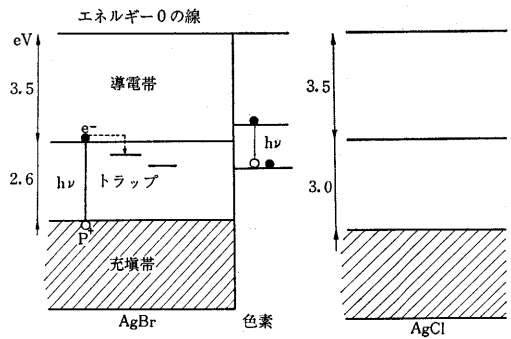


Fig. 2 ハロゲン化銀中の電子のエネルギー単位
せ潜像を生じることは (2)(3)(4)式に示した。導電帯と充填帯の間隔 AgCl における 3.0 eV, AgBr における 2.6 eV は, それぞれの固有分光感度長波長端 400 nm, 480 nm に一致する。

これに色素を吸着せしめた時その色素の吸収する長波長光によって潜像の生じる理由には大約つぎの 2 種が考えられる。

1. 電子伝達説
2. エネルギー伝達説

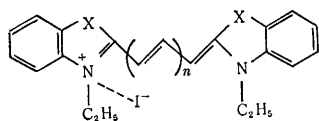
がこれである。後者の方からのべると光を吸収した色素中に π 電子の励起が起こり遊離電子と正孔が生じるが, これが再結合するときに吸着したハロゲン化銀結晶内に 1 対の遊離電子と正孔を発生する。すなわちエネルギー伝達である。この説は Kuhn⁶⁾等の実験により色素に接して π 電子系の移動を見ないステアリン酸ナトリウムのごとき飽和化合物のかなり厚い層をおきそれに接して螢光体を置くと色素の吸収する光のエネルギーにより螢光を発するというにより支持されているのである。

これに対し電子伝達説は色素の励起電子がハロゲン化銀の導電帯に流れて潜像形成に役立つというのである。

谷忠昭⁷⁾は本研究においてこの問題に取組み, つぎのような構造をもつシアニン色素につき分子軌道法 (LCAO-MO) を用い生研にある電子計算機を使って色素の π 電子の基底状態と励起状態のエネルギー差を計算し, 最高被占準位と最低空準位のエネルギー差がその色素の吸収極大のエネルギーによく一致することを知り, このような計算が適当であることを知った。試験した色素は表 2 のごときものであり, その結果を表 3 に示す。色素のエタノール溶液の吸収の極大と計算値とがよく一致している。交換積分などの定数をきめるために色素の環状部に一番にているナフタレンを基準物質にとった。最低空準位は電子を受取るものであるから色素溶液のポーラログラフ還元半波電位と関係があるはずであるとしてその測定の結果は両者が直線関係にあることが知られる。

つぎに臭化銀ゼラチン乳剤に吸着した色素の励起エネルギーを計算した。真空中における色素のイオン化エネルギーを I_p とすると吸着状態のイオン化エネルギー I_{ads}

Table 2 本研究に使用したシアニン色素



No.	X	n	Cyanine dyes
I	-CH=CH-	0	1, 1'-diethyl-2, 2'-quinocyanine iodide
II		1	1, 1'-diethyl-2, 2'-quinocarbocyanine iodide
III		2	1, 1'-diethyl-2, 2'-quinodicarbocyanine iodide
IV		3	1, 1'-diethyl-2, 2'-quinotricarbocyanine iodide
V		4	1, 1'-diethyl-2, 2'-quinotetracarbo-cyanine iodide
VI		5	1, 1'-diethyl-2, 2'-quinopentacarbo-cyanine iodide
VII	-S-	0	3, 3'-diethyl-thiacyanine iodide
VIII		1	3, 3'-diethyl-thiacarbocyanine iodide
IX		2	3, 3'-diethyl-thiadicarbocyanine iodide
X		3	3, 3'-diethyl-thiatricarbocyanine iodide
XI		4	3, 3'-diethyl-thiatetracarbo-cyanine iodide
XII		5	3, 3'-diethyl-thiapentacarbo-cyanine iodide
XIII	-O-	0	3, 3'-diethyl-oxacyanine iodide
XIV		1	3, 3'-diethyl-oxacarbocyanine iodide
XV		2	3, 3'-diethyl-oxadicarbocyanine iodide
XV		3	3, 3'-diethyl-oxatricarbocyanine iodide
XVII	-Se	0	3, 3'-diethyl-selenacyanine iodide
XVIII		1	3, 3'-diethyl-selenacarbocyanine iodide
XIX		2	3, 3'-diethyl-selenadicarbocyanine iodide
XX		3	3, 3'-diethyl-selenatricarbocyanine iodide
XXI	-C(CH ₃) ₂ -	1	1, 1', 3, 3'-tetramethyl-indocarbocyanine iodide
XXII		2	1, 1', 3, 3'-tetramethyl-indodicarbocyanine iodide
XXIII		3	1, 1', 3, 3'-tetramethyl-indotricarbocyanine iodide

(The ethyl groups of Table 1 should be replaced by methyl groups to obtain the structural formulas for the indocyanine dyes.)

は次式による.

$$I_{ads} = I_p - \left(1 - \frac{1}{D}\right) \frac{e^2}{2r} \quad (11)$$

D は光学的誘電率で r は色素の還元半径, e は電荷である. 臭化銀ゼラチン系にては臭化銀の4.65とゼラチンの2.31の平均値3.48を取った. I_{ads} から色素の励起エネルギーだけ上方にある $E(\text{AgBr}/\text{max})$ の計算値とこれにもとづいて計算される増感感度極大波長と観測値がよく一致している. 2, 2'-quinocyanine のメチン鎖 $n=0, 1, 2, 3, 4$ について励起レベルは $n=0, 1, 2$ については臭化銀の導電帯 3.5eV より上にあり色素の励起レベルから臭化銀の導電帯へ移り, 潜像形成に役立つ, すなわち電子遷移説を支持することができる;

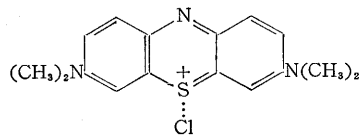
Table 3 シアニン色素とナフトレンの励起エネルギー $|\beta|$ にて表わした計算した励起エネルギー 波長 (Å) エタノール溶液中での吸収観測された色素の最大吸収波長エネルギー

Substance	$E_{\text{max}}(\text{calc})$	$\lambda_{\text{max}}^{\text{EtOH}}(13)$	$E_{\text{max}}^{\text{EtOH}}(\text{obs})$	$E_{\text{max}}^{\text{EtOH}}(\text{calc})^*$
C ₁₀ H ₈	1.236	2820	4.40	2.42
I	0.696	5250	2.37	2.49
II	0.571	6070	2.04	2.04
III	0.485	7050	1.76	1.74
IV	0.422	8100	1.53	1.51
V	0.374			1.34
VI	0.335			1.20
VII	0.811	4250	2.92	2.90
VIII	0.650	5600	2.21	2.32
IX	0.541	6550	1.89	1.93
X	0.463	7600	1.63	1.66
XI	0.404	8700	1.42	1.44
XII	0.358	9950	1.25	1.28
XIII	0.923	3758	3.32	3.30
XIV	0.718	4840	2.58	2.57
XV	0.588	5830	2.12	2.11
XVI	0.497	6830	1.81	1.78
XVII	0.771	4290	2.89	2.76
XVIII	0.627	5720	2.17	2.24
XIX	0.527	6600	1.88	1.88
XX	0.452	7700	1.61	1.62
XXI	0.659	5450	2.28	2.37
XXII	0.546	6360	1.95	1.95
XXIII	0.470	7400	1.68	1.68

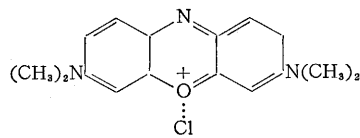
* $|\beta| = 3.58 \text{ eV}$

† $|\beta| = 3.34 \text{ eV}$

減感色素と呼ばれるメチレンブルー, カプリブルー



メチレンブルー



カプリブルー

などは導電帯の下に励起レベルが存在し臭化銀から電子を收容することができる. ただ非増感色素の電子励起レベルとポーラログラフの半波還元電位は直線関係にあるがただ Fig. 4 のごとく増感色素と平行であるが異なる直線上にある.

谷忠昭はその後色素の基底レベルと励起レベルの中心を準フェルミ電位と称し, これと臭化銀のフェルミ準位の相互位置によって増感, 非増感を判定することにしてこれを修正電子伝達説と呼んだ.

3. 現像と酸化還元電位

写真の現像は化学的には還元であるからその能力を酸

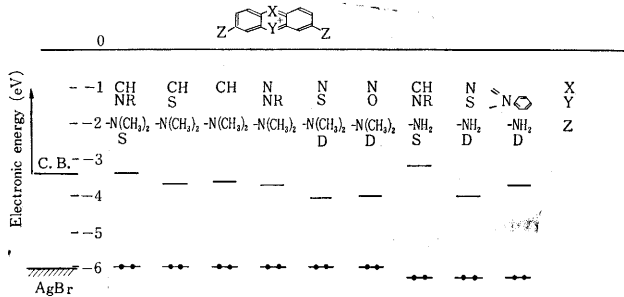
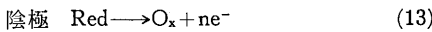
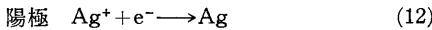


Fig. 3 各種写真色素と臭化銀の電子エネルギーレベル, S は増感色素, D は減感色素
化還元電位で測定することができる。いま現像を電池に組立てつぎのごとく考える。



これに相当する単極電位は

$$E_+ = E^\circ_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (13)$$

$$E_- = E^\circ_{ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{Red}} \quad (14)$$

全体としての起電力 $E = E_+ - E_- > 0$ であればこの電池反応は進行する。

$E_{Ag^\circ} = 0.808 \text{ V}$, $AgBr$ が溶液中に沈澱として存在する場合は

$$L_{AgBr} = a_{Ag^+} \times a_{Br^-} \quad (15)$$

の関係があるからこれを (13) に代入し、

$$E_+ = E^\circ_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln L_{AgBr} - \frac{RT}{F} \ln a_{Br^-} \quad (16)$$

したがって E_+ は E_{Ag° と L_{AgBr} という定数と a_{Br^-} という変数によってきまる。 L_{AgBr} は 6.3×10^{-13} , a_{Br^-} は 0.01 mol とすると、

$$E_+ = 0.808 + 0.05915 \log 6.3 \times 10^{-13} - 0.05915 \log \frac{1}{100} = 0.204 \text{ V}$$

ただし、この E_{Ag° は大きい固体の銀の場合であって、

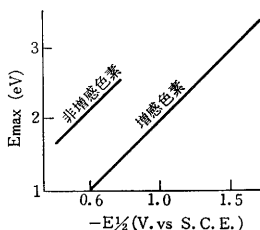


Fig. 4 写真色素の励起準位とポーラロ半波還元電位の関係

分散度の高い潜像にあってはこれより 0.08 V 位卑であり $+0.124 \text{ V}$ 位 (水素電極電位に対し) であり現像液電位はこれより卑なる必要がある。

著者は⁸⁾メトール・ハイドロキノンの市販現像液の酸化還元電位を測定し表 4

のごとく $+0.139 \sim -0.181 \text{ V}$ (水素電極に対し) の間にあった。浮橋寛⁹⁾はメトールに無水亜硫酸ナトリウムの量を変えた時の酸化還元電位をはかり Table 5 のごとくであることを知った。pH の増大とともに電位は卑になり現像力を持つてくる。

現像液から潜像をもつ臭化銀に電子を導入しうするため

の現像液の電子エネルギー単位は未だ数値的にはっきりしないが現像液の電子レベルから臭化銀のトラップレベルに電子が移るものと考えられる。したがって臭化銀中のトラップレベルが深くなるにつれて現像液から電子が入りやすくなる。

有機化合物である現像液の酸化還元電位は無機化合物のようになかなか一定の値を与えにくい。もちろん N_2 気流中で測定しなければいけないが、電極の表面状態によっても変わると思われるので回転電極¹⁰⁾を用い、電解液中に浸漬した電極をプ

Table 4 市販現像液の酸化還元電位

Name	Redox Potential Eh
富士乾板指定 MQ	-0.089 V
富士プロマイド指定	-0.095
印画紙利根指定	-0.082
昭和指定 MQ	-0.109
昭和指定パイロメトール	-0.082
グリシンリン酸ナトリウムアンモニア	+0.139
ハイドロキノン	-0.112
さくら微粒子	+0.043
迅速ハイドロキノン	-0.181

Table 5 ハイドロキノンの酸化還元電位

Number	Solution		
	Quantity of Metol	pH	Potential Eh
M ₁	0.01 mol	10.2~10.4	-0.115
M ₂	0.02	10.2~10.4	-0.134
M ₃	0.04	10.0~10.2	-0.142
M ₄	0.08	9.3	-0.145
Quantity of Hydroquinone			
Q ₁	0.01	10.4~10.6	-0.153
Q ₂	0.02	10.4~10.6	-0.170
Q ₃	0.04	10.3~10.5	-0.190
Q ₄	0.08	9.9	-0.202

ラシで拭い電極を常によい状態に保つことにした。接点は電極材質と同じでなければならない。回転電極を静止した時と回転した時は電位がかなり異なり、かつ電極材質によって少しずつ差があった。ハイドロキノンを $NaHCO_3$ 2.10 g と Na_2CO_3 2.05 g を 1 l の溶液に溶かした緩衝液に $M/100$ の割合に溶かしたものに金、銀、白金電極にて電位を測定したところ、銀 $+110 \text{ mV}$ 、金 $+120 \text{ mV}$ 、白金 $+130 \text{ mV}$ (静止時) と測定された。

現像液の能力を酸化還元電位をもって表わすことは量的に現像を表わすことができる便宜はあるが、酸化還元電位は元来平衡状態において測定可能なものであって反応速度をあらわすことはできないのであるから現像の進行状況などを論ずるには自ら限界がある。Bagdasar'yan¹¹⁾は反応速度を現像液の電位 E で現わす式を与えている。

$$-\frac{d(\text{Red})}{dt} = K_1(\text{Red})e^{aFE/RTS} \quad (17)$$

式中 [Red] は現像薬の濃度, F はファラデー定数, E は電位, S はハロゲン銀中潜像の表面積であってこれは物理現像の時に通用するという. いずれにしても化学現像にはあまり適用できない.

またこれまでは現像液の電位をはかったに過ぎないが実際の写真現像においてはハロゲン化銀と現像液の共存する系において進行するものであるから, ついでである一定の表面積をもたしたハロゲン化銀粒子に現像液を露光し, または露光せぬ状態に加えて行なった時の電位を測定した.

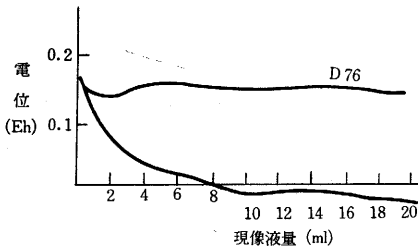


Fig. 5 現像液を加えた AgBr ソルの電位

Fig. 5 は未露光 AgBr 粒子に D 76 または D 72 現像液を加えた時の電位を示す. D 76 は弱い現像液であるから両者の電位は差程変わらないが, D 72 の方は露光した AgBr では現像液が多量還元に使われるので同じ添加量では電位が貴になっている.

現像能力のある還元剤は水素電極に対し +0.120 V 位から -0.200 V 位である. これより卑であると未露光の部分も還元されカブリを生じ, 上位より著しく貴であると還元した銀が銀イオンに酸化される. いわゆる漂白される. この電位をもつ水溶液はメトール, ハイドロキノンの有機化合物水溶液に限らず, 無機のイオンでもよい. シュウ酸第 1 鉄, クエン酸第 1 鉄のごとき Fe^{++} 塩も昔現像液として使われたが Roman 等¹²⁾ は V^{++} を用いる現像液を用いて, 迅速な現像を行なった. 乳剤中の AgBr 粒子は Br^- 過剰であって表面が Br^- で覆われている. すなわち臭素体であるから活性状態で陰イオンを形成しているハイドロキノンなどは等符号電荷の反発で反応がはじまる前に若干の誘導時間が必要であるが V^{++} のごとき陽イオンにあってはこの誘導時間が短く常温においても 15 sec 以内で現像が完了するので自動現像機のごときものを用いなくとも皿現像ではスムーズな現像が行なえない. そして V^{++} はこれも普通の現像とことなり硫酸酸性で行われる. また V^{++} は現像後 V^{3+} になるがこれを電解還元して再生して使用できる. このようにバナジウム現像はポジフィルムのような薄い層の現像には適しているがネガフィルムの現像には不適當なることによつていまだ一般的に利用されていない¹³⁾.

4. 現像液のポロラグラフィー的研究

ポラグラフィーは衆知のごとく滴下水銀電極を陰極として用いる一種の電解分析である. すなわち毛管より水銀を電解質溶液中に滴下し, 水銀滴を陰極にし液底水銀を陽極に保ち両極の電位を次第に増して, 電圧-電流曲線を求めるものである半波電位は電解質の種類によって決まるものであり, 波高はその量に比例するものである. 拡散電流はつぎの式で示される.

$$i = 706nD^{1/2}Cm^{2/3}t^{1/8} \text{ mA} \quad (18)$$

この式で D は拡散恒数, m は毎秒滴下する水銀の重量, n は電解質のイオン価, t は滴下時間(sec) である.

現像液は還元剤であるから酸化されねばならぬ. しかるに酸化によって水銀表面は酸化物で覆われて一定の値を示さくなるので本研究においては本多健一君の工夫した微小回転白金電極を用いて酸化を行なった. その電極は Fig. 6 のごときものである.

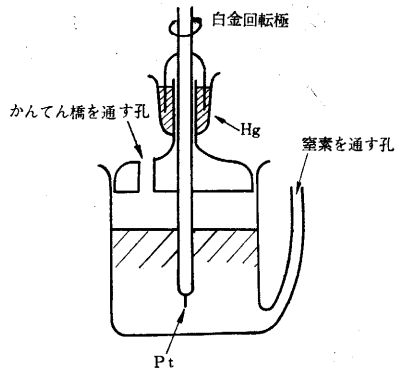


Fig. 6 白金極電解槽

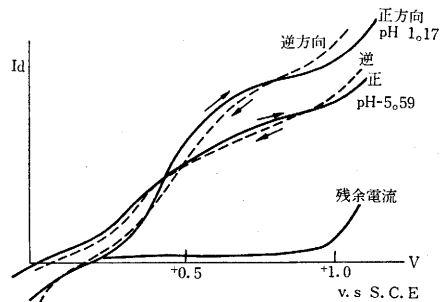


Fig. 7 ハイドロキノンのアノードおよびカソード方向の波形

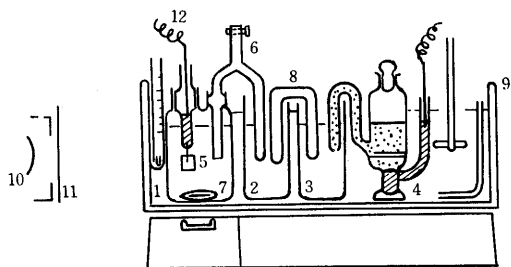
ハイドロキノンのポラログラムを Fig. 7 に示す. また往々にして極大値が現われることがあって波高の測定が思わしくないが, これにはゼラチンを少量添加して極大を減らすことができる. 濃度と電流の関係は直線的関係がある.

Phenidon についても同様にポラログラムを測定した.

分光増感色素のポーログラフは河村恭子, 谷忠昭等が研究したが, 半波還元電位は色素の励起レベルと直線関係にあることは前に述べた。

5. ハロゲン銀およびクロム塩の露光中の電位変化

ゼラチンがハロゲン銀乳剤の感度増加に不可欠なのはその臭素受容能力によると考えられてきた。(1)式において生じる Br 原子を取除くと逆反応が起らなくなるはずである。ハロゲン銀粒子に光を照射し, 生じる Br により水溶液の電位が貴になる。ゼラチンをこの水溶液に加えると Br を吸収するために遊離 Br は減少し電位は上昇しないはずである。この原理を利用してゼラチンの臭素受容能をはかろうと試みた⁶⁾。



1. 反応器 7. マグネチックスターラー
 2. 0.1 N KBr を入れる 8. 寒天 KBr 橋
 3. 飽和 KCl 9. 恒温槽 (25°C)
 4. 飽和カロメル電極 10. 水銀灯
 5. 白金極 11. シャッター
 6. 0.1 N KBr を入れたブリッジ 12. 電位差計
 Fig. 8 電位差法によりゼラチンのハロゲン受容能測定装置

Fig. 8 のごとき装置を用い, 反応槽 1 の中に一定量の緩衝された KBr 溶液中 (0.1 N KBr 溶液を pH 5.9 に保つ) に AgBr の粒子を濃度 0.05 M になるように保ち, PVA またはゼラチン溶液とした。これを水銀灯 10 にて照射し, 溶液中に浸漬した白金電極 5 の電位を測定した。この目的のために用いる AgBr 粒子は十分よくサイズを揃えておかないと表面積がことなり照射による単位時間の臭素発生量が異なる。そのためには 1N AgNO₃ を 1 N KBr 水溶液中にはげしい攪拌と共にそそぎ, 沈澱を水ついでエチルアルコール, エチルエーテルにつぎつぎに洗い熱い空気にて乾燥する。

水銀灯の照射により (1) 式のごとく Br 原子を遊離する。当然 Br₂ 分子となって溶液中にとけ電位は貴になるが, 臭素を吸収する物質, たとえばゼラチンが存在すれば, その電位上昇は遅れる。たとえば KBr 水溶液中に PVA もゼラチンも加えぬ時の電位上昇は直ちにおこる。PVA を加えた場合もほぼ同様の状況である。これに対してゼラチンを種々濃度にて加えた時は Fig. 9 のごとく濃度とともに電位の上昇が遅れる。ゼラチンの中でも活性 (増感性をもつもの) と不活性ゼラチンとははっきりと区別され, 活性ゼラチンの方が臭素受容能大なることが知られる。いま典型的な活性と不活性ゼラチンに

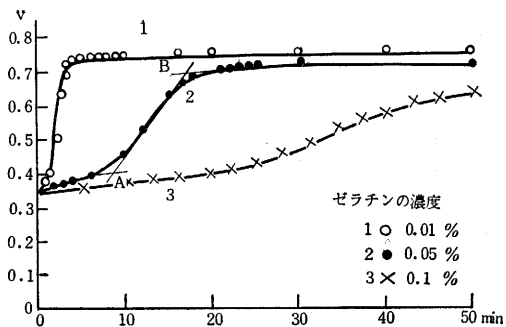


Fig. 9 電位照射時間曲線 (ゼラチンの種々の濃度にて) についてその特性を Table 6 に示す。

Table 6

番号	ゼラチンの型	原料	増感	カブリ抑制	Brrmg-atom/gejating
1	不活性	オセイン	せず	せず	0.316
2	活性	オセイン	大	余りせず	0.429

つぎにゼラチン中にあるアミノ酸残基のうちで 1-cysteine 1-methionine, また乳剤中に存在を予想される Ag₂S, Br₂ 受容体として知られる NaNO₂ などを添加したところ, それぞれ特色のある電位時間曲線を生じこのうち Ag₂S が一番ゼラチンの曲線に近く, NaNO₂ は他の物質の示す曲線とはいじむしく違う曲線を与えた。

重クロム酸塩水溶液とグルー, 卵白などを分散した系に光を照射すると



のごとくクロムが還元し, この 3 価のクロムがグルー, 卵白のごとき蛋白質に架橋して, 未露光時には温水にとけた重クロム酸, グルー乾燥被膜が露光により不溶解性になり, このことが製版過程に使われることはよく知られている。この C₆ 還元の状態を電位で測定しようと思ったが, これは必ずしもよい形のものが得られなかった。重クロム酸塩ゼラチンの硬化については入江春雄¹⁷⁾が, 重クロム酸塩の光吸収については, 佐々木政子が研究した¹⁸⁾。

6. 写真のカブリ抑制剤と銀電位滴定

写真フィルムにおいて露光しないのに現像により黒化することをカブリという, 画像を鮮明ならしめる上においてはなほだやっかいな現象である。カブリには, 各種の原因があるが, いずれにしても感度が大きになるとカブリを生じやすい傾向にあるので写真工業上カブリを抑えて感度を上げることは常に至上の命令であるとともに困難な問題である。写真乳剤製造の途中において各種の増感法を行うとともにハロゲン銀結晶内のトラップは深くなり, ここに電子が落ちて感光核に近い大きさの中性銀原子の集まりを生ずれば露光を経ずして現像核に近い核を生じる。一体なぜ銀原子が集まれば潜像になり何個に

下では潜像にならないかということは学会で議論的であるが最小では、銀原子 4 個であるというのが定説である。しかし一つの結晶に 4 個の光子が吸収されたら潜像可能になるかというにそうはいかず 10 数ないし 10 個の光子吸収によって現像可能になるものと思う。またイオウ増感の場合銀原子の近所に硫化銀のある構造も考えられる。

カブリ抑制剤とはつぎのべるような有機化合物であってトラップ周辺（特に結晶表面に存在するトラップ）に吸着して熟成中にこのトラップ中に電子のトラップするのを防ぎ、また現像中にもこのトラップに電子の注入を遅らせる。

臭化銀結晶にてもまた感光核となるべき硫化銀にても Ag^+ が中心となるから抑制剤はこの Ag^+ と反応すべきものであろうと考えて、銀電位滴定法という方法考えた。たとえば Ag^+ と反応して沈澱を生じる KCl の水溶液に銀電極を漬けて、これに AgNO_3 水溶液を滴下しつつ対極として甘汞電極と組合わせた銀極の電位を測定すれば、 KCl の当量点において電位は急上昇することはよく知られている。これに対して Ag^+ と反応しない物質の溶液にあっては AgNO_3 の一滴の滴下により急電位が上昇する。写真のカブリ抑制剤になる有機化合物の水溶液またはアルコール溶液に銀極を加え硝酸銀を加えつつその電位を測定することにして、この硝酸銀水溶液の滴下を注射器により自動的に一定時間に一定量滴下するようにし、電位の変化を時間とともに書かせるようにして銀電位滴定装置なるものをくふうした。この系はつぎのごとくあらわされる。

Ag/zAg , Z^- (sol. 0.5N Na_2CO_3)/sol. NKNO_3 /飽和甘汞極

HZ をもって有機抑制剤分子を Z^+ はそのイオン、 AgZ はその銀塩を表わす。

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{cal. sat}} \pm E \quad (20)$$

E は起電力、 E_{Ag} は銀電極の、 $E_{\text{cal. sat}}$ は飽和甘汞電極電位を示す。

$$E_{\text{Ag}} = E_{\text{Ag}}^\circ + (RT/F) \ln a_{\text{Ag}^+} \quad (21)$$

E_{Ag}° は銀の単極標準電位であり、乳剤の熟成温度に近い 50°C にて実験を行なったので、この温度における E_{Ag}° は $+0.773 \text{ V}$ で（標準水素電極に対し） a_{Ag^+} は Ag^+ の活量である。

$$\log a_{\text{Ag}^+} = (E_{\text{Ag}} - E_{\text{Ag}}^\circ) / 2.303(RT/F) \quad (22)$$

他方 AgZ の溶解積 L_{AgZ} は $L_{\text{AgZ}} = a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{Z}^-}$ である。したがって

$$\log L_{\text{AgZ}} = \log a_{\text{Z}^-} + (E_{\text{Ag}} - E_{\text{Ag}}^\circ) / 2.303(RT/F) \quad (23)$$

$\text{Z}^- + \text{Ag}^+ \rightarrow \text{AgZ}$ (固) の変化のエネルギー $-\Delta F$ をも求めた。

$$-\Delta F = -\Delta F^\circ - RT \ln [a_{\text{Ag}} / (a_{\text{Z}^-} a_{\text{Ag}^+})] \quad (24)$$

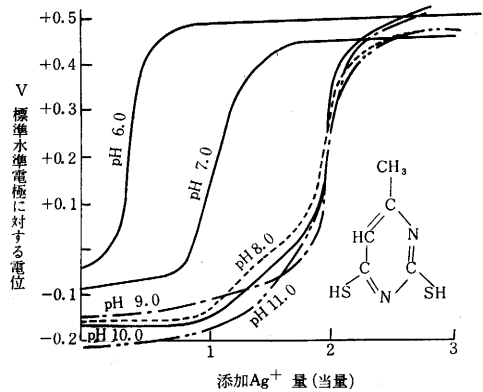


Fig. 10 2,6 Dithio-4-methyl pyrimidin (Z-51) の銀電位滴定曲線 (No. 1)

大体感光乳剤には AgBr が主体となっている。 AgZ が強くその表面に沈澱するためには L_{AgZ} が L_{AgBr} よりも小であることが必要条件の一つである。

つぎに Fig. 10 にカブリ抑制剤として有効であった Pyrimidin 系の化合物の銀電位滴定曲線を示す。この曲線および生成物の特性から注意されることは

1. 無機化合物の KCl のごとく顕著な終点を得にくいことができる。
2. 水素イオン濃度によって曲線は変化するので緩衝剤によって pH を一定に保たねばならぬ。
3. 白い沈澱または淡黄色沈澱を生じるものはカブリ抑制剤として有効であったが黒または黄褐色の沈澱を生じるものは還元銀が生じたまたは硫化銀が生じたのであってカブリ剤になりやすい。
4. 硝酸銀を滴下する前または初期において単なる電位を示す。

この研究の結果 Pyrimidine のごとき N と S を含む異節環のあるものは効果があることがわかったが、triazaindolizine のごとき N のみを含む異節環にも有効なるものがあることを知った、これらの初期の電位は Pyrimidine に比して相当貴であることがわかった。

7. 結 言

以上のべてきたような写真化学の研究に電気化学的手法を利用して有効な場合が多かった、これは前述のようにハロゲン銀がイオン結合であり、現像は還元であるなど電子の出入と正孔の移動が関係するからである。現在本多研究室においては透明電極を利用して光を照射しつつ電圧をかけて電解反応を行わせておもしろい結果を得はじめている。今後電気化学と光化学の間として発展が期待されると思う。

(1969年5月26日受理)

参 考 文 献

- 1) R. W. Gurney & N. F. Mott, Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A, 164, 151 (1938)

- 2) J. M. Hedges & J. W. Mitchell, *Phil. Mag.*, (7) **44**, 223, 357 (1953)
J. W. Mitchell & N. F. Mott, *Phil. Mag.*, (8) **2**, 1149 (1957) その他は *The Theory of the Photographic Process*, C. E. K. Meens & T. H. James (1966) 102 頁以後参照
- 3) 亀山直人, 菊池眞一: *工化*, **40**, 858 (昭12, 1937)
- 4) 馬野周二, 菊池眞一: *日化*, **70**, 94 (昭24, 1949)
- 5) C. W. Peterson, *Phys. Rev.*, **148**, 335 (1966)
- 6) M. M. Zwick, H. Kuhn, *Z. Naturforschg* **17**, 411 (1961)
R. Matejec, die Modellvorstellungen zum Mechanismus der spektralen Sensibilisierung, *Photographic Science Symposium*, Paris (1965) p. 126
- 7) T. Tani, S. Kikuchi, *Spectral Sensitization in Photography and Electrophotography*, Report of the Institute of Industrial Science, The University of Tokyo, **18**, No. 2 (1968)
T. Tani, S. Kikuchi, *Phot. Sci. Eng.* **11**, 129 (1968)
T. Tani, S. Kikuchi, *Nature* **218**, 673 (1968)
- 8) 亀山, 菊池: 現像と酸化還元電位, *工化*, **39**, 269 (1936)
菊池: Le Mécanisme du Développement Photographique, *生産技術研究所報告* **13**, 113 (1963)
- 9) メトールとハイドロキノソ現像液の酸化還元電位
菊池眞一, 浮橋寛: *工化* **51**, 1 (1948)
- 10) The Redox Potential of the Photographic Developing Agents measured by the Rotating Electrodes. "Wissenschaftliche Photographie, Internationale Konferenz, Köln 1956 p. 368. Hiroshi Hara, Hiro-mi Yoshida & S. Kikuchi
- 11) K. S. Bagdasar'yan, *J. Phys. Chem. U. R. S. S.* **17**, 336 (1943)
- 12) P. Roman, *Sci. Ind. Phot.*, **23**, 417 (1952)
- 13) 菊池, 吉永忠司, 谷村建作, 赤池和美: バナジウムによる迅速現像法, *映画技術* No. 54, 31 (1955)
菊池, 吉永, 藤田, 谷村, 赤池: バナジウムによる迅速現像法 (第1報) *日写誌*, **19**, 40 (1956)
- 14) 菊池, 仁木栄次, 本多健一: ペン記録ポーログラフ, *生産研究* **4**, 395 (1952)
菊池, 本多: Contribution à l'étude voltammétrique avec une microélectrode de platine *生産技術研究所報告* **13**, 140 (1964)
菊池, 本多, 金石七: The Polarographic Studies of Developing Agents with the Rotating Platinum Electrode, *Bull. Soc. Phot. Japan* No. 4~5, **13** (1955)
- 15) 菊池, 本多, 勝山: Contribution à l'étude voltammétrique de 1-phényl-3-pyrazolidone avec une microélectrode tournante de platine, *Bull. Soc. Phot. Japan* No. 10, **13** (1960)
- 16) ハロゲン化銀の光分解を利用する写真用ゼラチンの一試験法, 菊池, 浜野裕司, 荻野谷生郎, 佐々木政子: *電化* **29**, 480 (1961)
Une méthode d'essai de la gélatine photographique par la mesure potentiométrique de la décomposition photochimique du bromure d'argent. Kikuchi, Hamano et Sasaki, *Photographic Science Symposium Zürich* (1961) p. 100
- 17) 菊池, 入江春雄: 重クロム酸塩グルー感光液の研究 (第1報) "グルーとクロムの結合について", *工化* **54**, 14 (1951)
- 18) 佐々木政子, 菊池: ポリビニルアルコールおよびエチルアルコール混合水溶液中での重クロム酸イオンの光分解反応, *工化* **70**, 2107 (1967)
- 19) 菊池: 銀電位滴定法を主とする写真カブリ抑制剤の研究 *生産技術研究所報告* **17**, 77 (1967)
坂口喜堅, 菊池: ピリミジン系抑制剤と銀イオンとの反応, *日写* **12**, No. 4, 3 (1950)
坂口, 菊池: 写真のカブリ抑制の銀電位的研究 (第2報), *日写* **13**, 126 (1951)
Etude argentopotentiométrique de quelques réactifs antivoile, dérivés de la pyrimidine, Sakaguchi & Kikuchi, *Sci. Ind. Phot.* **23 A**, 248 (1951)

