

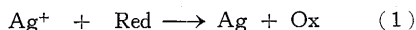
写真現像と酸化還元電位

菊池真一

写真の現像は化学的に云えば還元反応である。そして還元性は、電気化学的に酸化還元電位として取り扱えるはずである。塩化銀・臭化銀・ヨウ化銀と感光の主体であるハロゲン化銀の水に対する溶解度の差により Ag^+ の還元電位はこの順序にあとほど単である。しかし実際の現像液の電位はもっと単で標準水素電極に対し、 $0 \sim -0.2V$ くらいである。しかし酸化還元電位は熱力学的な値であって反応速度をうぬぬんすることができない。著者はこの電位から反応速度に関連ある値を出し得ないかと考えている。

1. 緒言

写真の現像は露光したハロゲン銀を現像液中に浸漬したときにおける還元反応であって、つぎの式で示される。



潜像を有するハロゲン銀中の Ag^+ 現像液 現像液の酸化型

実際はもっと複雑にいろいろな因子が入ってくる。たとえばハロゲン銀を包んでいるゼラチン膜中への現像液の拡散、現像薬のハロゲン銀表面への吸着、現像薬とハロゲン銀との錯化合物形成などが考えられる。しかし現像の主反応が(1)式であることは間違いない事実である。そしてこの還元される Ag^+ が潜像を有する(すなわち露光した) AgX の結晶中から供給されるのが普通の現像 Chemical Development であり、結晶外の溶液中から供給されるのは特殊の場合で、これを物理現像 Physical Development と呼んでいる。いずれにしても現像が化学的に還元作用であれば還元能力を酸化還元電位であらわすことは合理的であろう。ここに現像の電気化学的基礎づけが生まれたのである。G. Bredig¹⁾ は最初に現像液の酸化還元電位を測定した人であって、その測定値は第1表のとおりである。

第1表 Bredig の測定した現像液電位

還元剤種類	電位	銀塩種類	還元電位
ヒドロキシルアミン (KOH)	-0.35 V	AgBr(0.1NKBr)	+0.13 V
ピロガロール (KOH)	-0.21 "	AgCl (0.1NKCl)	+0.28 "
ハイドロキノ (KOH)	-0.06 "	Ag/AgI	+0.30 "
シュウ酸第一鉄カリウム	±0	Ag/AgBr	+0.44 "
ヒミロキシルアミン (酸性)	+0.35 "	Ag/AgCl	+0.51 "
シュウ酸第二鉄カリウム	+0.56 "	Ag/1NAgNO ₃	+0.77 "

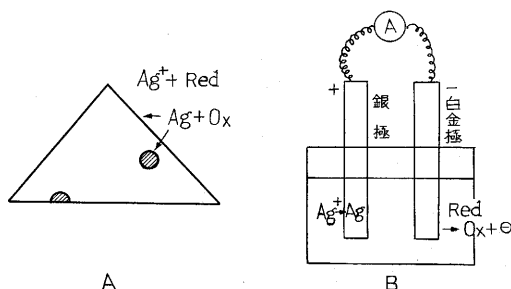
この表の左側は現像液の電位を標準水素電極を基準として示したものであり、右側は Ag 塩の標準電位である。Reinders²⁾ は $+0.02 \sim +0.65V$ に電位を変えうる硫酸鉄を基礎にもつ緩衝液をつくり、これを用いて AgX の還元可能限界を示した。筆者はこれにならって市販現像液の酸化還元電位を測定し、 $AgCl$, $AgBr$, AgI の露

光した場合と露光しない場合の還元される限界電位を求めた³⁾。

こういう電気化学的測定は次節にのべるように熱力学的平衡に基づくものであるから、時間の函数にはなり得ず、したがって現像速度には関係ないはずであるが、最近もいくつかの研究があり現像速度にも結び付ける努力がなされているので、それについて述べてみたい。

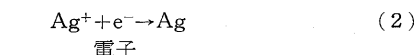
2. 現像の電気化学的説明

現像が(1)式によって示されるとすると、これを電池反応に組み立てる。すなわち第1図Aのようにハロゲン



第1図 現像を電池反応として説明する

銀結晶中潜像銀核の所に Ag が析出して次第に黒化を生じてくる模様を、同図Bのような電池反応として模型の



電子

陰極では



と書くことができ、それぞれの電位は

$$E_+ = E^\circ_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln a_{Ag^+} \quad (4)$$

$$E_- = E^\circ_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}} \quad (5)$$

式中 E°_{Ag} , $E^\circ_{Ox/Red}$ などはいずれも銀と現像薬の単極標準電位、 a_{Ag^+} , a_{Ox} , a_{Red} などは Ag^+ , 現像液の酸化

型、還元型の活量Fはフェラデーである。両極を電解液中に挿入し、外側で回路をつかった場合、つぎの(6)式

$$E = E^+ - E^- > 0 \quad (6)$$

のEが0より大であれば銀極を陽極とし、現像液の方に挿入した白金極が一になり電流が流れ、現像が進行するはずである。現像液中には、必ずカブリ抑制剤として臭化カリウムが存在し、臭化カリウム、 Ag^+ の共存する限り臭化銀の沈殿が生じ Ag^+ とBrの間にはつぎの関係が成り立つ。

$$L_{AgBr} = a_{Ag^+} \times a_{Br^-} \quad (7)$$

L_{AgBr} は25°Cにおいては 6.3×10^{-13} である。この式を(4)に代入すると(8)式のようにむしろ銀極電位は Br^- の活量によって定まることとなる。

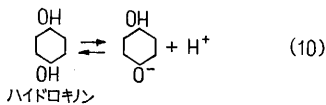
$$E_+ = E^{\circ}_{Ag} + \frac{RT}{F} \ln L_{AgBr} - \frac{RT}{F} \ln a_{Br^-} \quad (8)$$

E°_{Ag} は0.808Vであり、 a_{Br^-} は0.01と仮定すると(8)式は

$$E_+ = 0.808 + 0.05915 \log 6.3 \times 10^{-13} - 0.05915 \log \frac{1}{100} = 0.204 \text{ V} \quad (9)$$

この計算において用いた E°_{Ag} は巨大な金属銀が銀イオンと共存する場合の電位であって、潜像銀のように非常に分散度の異なる銀原子には成り立たないで前記Reindersによれば(9)式の値より80mV位卑でなければならぬというから E_+ は+0.120V位となる。すなわち陽極は現像液中において+0.120V位を示すので、現像液電位はこれよりも卑でなければ $E > 0$ でないし、現像は進行しない。

一方陰極の方の電位であるが、たとえばヒドロキノンのように現像液中でつぎの(10)式のように H^+ の出入がある場合は(5)式は(11)式のようにpHの函数と



して表わされることを知る。

$$E_- = E^{\circ}_{Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{[S_R]} + \frac{RT}{nF} f(\text{pH}) \quad (11)$$

式中 S_R はRed

がいくつかの段階で

H^+ を遊離して解離

する場合、還元型全

体の化学量論的値

である。 E_- はpH

が大きいほど卑とな

る。

3. 露光した場合と露光しない場合のハロゲン銀の限界還元電位

筆者は潜像を有する塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀が臭化

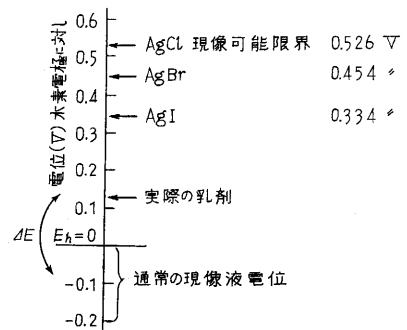
カリウムを含まぬ現像液で還元される限界を計算した。この場合は臭化カリウムを含まぬゆえ、

$$a_{Ag^+} = a_{Br^-} \quad (12)$$

の条件になるから(8)式より

$$E_+ = E^{\circ}_{Ag} + \frac{RT}{2F} \ln L_{AgBr} \quad (13)$$

塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀ではそれぞれ0.526V、0.454Vおよび0.334Vが還元限界電位である。これらの値は第1表のBredigの値とよく一致している。筆者が $FeSO_4$ 、 $Fe_2(SO_4)_3$ の混合溶液を用い、未露光の塩化銀と露光した塩化銀の還元限界を実験的に求めたところ、未露光のものは+0.512~0.388V、臭化銀は+0.388~0.307V、ヨウ化銀は+0.222~0.167V以下である。露光した銀塩はこれより貴でも還元しうる。いまこれら還元電位の関係を第2図に示す。これらの値は前記の理論値より卑である。理論還元値の液では還元されず現像液の電位との差 ΔE が現像を推進する動機となる。 ΔE が大きいほど現像速度大である。



第2図 各種ハロゲン化銀の現像可能限界

4. 現像液の酸化還元電位

筆者および浮橋寛はメトール・ヒドロキノン等の現像液の酸化還元電位を測定したが、そのうちの一二の例をあげると、第2表のような結果を得た⁴⁾。

いずれも Na_2SO_3 0.2M, Na_2CO_3 0.2M, KBr 0.01Mであって現像薬の量のみを変えたものである。そしてこ

第2表 メトールおよびヒドロキノン現像液の電位

現像液番号	メトール濃度	pH	還元電位	現像液番号	ヒドロキノン濃度	pH	還元電位
M ₁	0.01M	10.2~10.4	-0.115V	Q ₁	0.01	10.4~10.6	-0.153V
M ₂	0.02	10.2~10.4	-0.134"	Q ₂	0.02	10.4~10.6	-0.170"
M ₃	0.04	10.0~10.2	-0.142"	Q ₃	0.04	10.3~10.5	-0.190"
M ₄	0.08	9.8	-0.145"	Q ₄	0.08	9.9	-0.202"

これらの現像液を用いて現像した写真材料の特性を第3表に示す。

この両表より実際の現像力はメトールの方がヒドロキノンより大きい、後者の方が電位は卑である。これらは特別な現像液であるけれども、市販現像液の電位を

第 3 表 メトールおよびハイドロキノン現像液による写真的効果

	D ₁	D ₂	D ₄	D ₈	D ₁₆	D ₃₂	t ₀	D _M	カブリ t=8
M ₁	0.24	0.36	0.45	0.81	1.15	1.45	0.4 min	1.43	0.18
M ₂	0.36	0.74	1.08	1.32	1.64	1.76	0.3	2.40	0.18
M ₃	0.47	0.84	1.10	1.34	1.56	—	0.3	2.68	0.20
M ₄	0.49	0.68	1.07	1.74	1.96	—	0.3	>3	0.22
Q ₁	—	—	—	0.17	0.63	—	6.8	0.72	0.06
Q ₂	—	—	—	0.36	1.10	1.37	6.2	1.15	0.09
Q ₃	—	—	0.06	0.78	1.49	1.52	3.8	1.80	0.14
Q ₄	—	—	0.24	0.94	1.48	1.56	1.7	1.85	0.16

D₁, D₂ などは現像時間 1 分, 2 分などにおける濃度, D_M は現像を継続した場合の極大濃度, t₀ は現像時間-D 曲線を外挿して横軸を切る時間とする。

測定した結果はつぎのとおりであった。

i) 富士写真乾板指定 MQ 現像液

A 液 水 500 cc, メトール 2 g, Na₂SO₃ 40 g, ハイドロキノン 4 g, KBr 1 g, B 液 水 500 cc, Na₂CO₃ 24 g, 使用に際し A, B 各 1 部に水 2 部を加える。この還元電位は -0.089 V である。

ii) 印画紙富士プロマイド指定現像液

水 1000 cc, メトール 2 g, Na₂SO₃ 40 g, ハイドロキノン 6 g, Na₂CO₃ 30 g, KBr 2 g, この原液 1 部に水 1 部を加えて使用する。この液の還元電位 -0.095 V。

iii) 印画紙利根指定現像液

水 1000 cc, メトール 2 g, Na₂SO₃ 24 g, ハイドロキノン 6 g, Na₂CO₃ 80 g, KBr 3 g, この原液 1 部に水 1 部を加えて使用する。この液の還元電位は -0.082 V である。

iv) 昭和乾板指定 MQ 現像液

水 1000 cc, メトール 2 g, Na₂SO₃ 60 g, ハイドロキノン 5 g, Na₂CO₃ 60 g, KBr 1 g, この原液 1 部に水 1 部を加えて使用する。この液の還元電位は -0.109 V である。

v) 昭和乾板指定パイロメトール現像液

A 液 メトール 3 g, 異性重亜硫酸カリウム 6 g, パイロ 50 g, KBr 1 g 水を加えて 1000 cc, B 液 Na₂SO₃ 100 g, 水を加えて 1000 cc, C 液 Na₂CO₃ 90 g, 水を加えて 1000 cc, A, B, C 各 1 部, 水 7 部の割で使用。この液の電位は -0.082 V である。

vi) グリシン燐酸ナトリウムアンモニア現像液

水 1000 cc, 燐酸ナトリウムアンモニア 72 g, グリシン 15 g, Na₂SO₃ 40 g, この液の電位は +0.139 V である。

vii) ハイドロキノン現像液

水 900 cc, Na₂SO₃ 75 g, ハイドロキノン 10 g, Na₂SO₃ 50 g, KBr 数滴, この液の還元電位は -0.112 V である。

viii) さくら微粒子現像液

メトール 3 g, Na₂SO₃ 100 g, ホウ砂 6 g, 水 1000 cc

この液の電位は +0.043 V である。

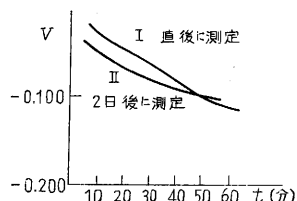
ix) 迅速ハイドロキノン現像液

A 液 水 1000 cc, Na₂SO₃ 20 g, 黄血塩 120 g, ハイドロキノン 10 g, B 液 水 1000 cc 水酸化ナトリウム 250 g, 使用に当たり A 液 10 部, B 液 1 部の割にとる。この液の電位は -0.181 V である。これらの結果を総合すると, 通常の見像液の電位は -0.181 V ~ +0.139 V の間にあり, 前記銀塩の還元可能限界に入っている。

5. ハイドロキノン現像液の電位

ハイドロキノンの電位は空中において時間とともに卑になる。ハイドロキノンが酸化されれば電位は貴になっても卑にはならぬように思われる。

筆者の測定結果は第 3 図のとおりである。Evans はこのような場合赤血塩を少量加えると現像液によって赤血塩が還元され。黄血塩になると, この無機酸化還元系の電位は次第に卑になる。



第 3 図 ハイドロキノン電位の時間的経過

$$E_M = E^{\circ} \text{Fe(CN)}_6^{4-}/\text{Fe(CN)}_6^{3-} + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{\text{Fe(CN)}_6^{4-}}}{a_{\text{Fe(CN)}_6^{3-}}} \quad (14)$$

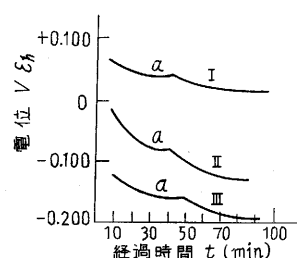
現像液の電位は次第に貴になるはずであるが, 赤血塩に比し多量に存在するために, ほとんど変化しない。ハイドロキノンの電位は次式で示される。

$$E_H = E^{\circ} \text{Quinone/Hydroquinone} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{\text{quinone}}}{a_{\text{hydroquinone}}} \quad (15)$$

E_M = E_H になると両電位安定に平衡になり, この電位

が示される。このような場合の赤血塩を Potential Mediator という。筆者はメトール現像液 100 cc につき 0.1 N 黄血塩水溶液を 0.8 cc 加えた。その結果を第 4 図に示す。図中 I, II, III の処方第 4 表に示す。

第 4 図において a で示す部分は Potential Mediator の作用で電位が安定になっている所で, この電位をとることにした。筆者は Potential



第 4 図 メトールに Potential mediator を加えたときの電位変化

第 4 表 現像液処方

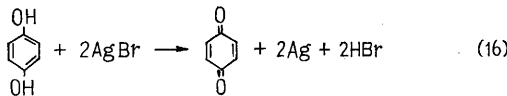
	I	II	III
メトール	0.02M	0.02	0.02
Na ₂ SO ₃	0.04	0.40	0.10
Na ₂ CO ₃	0.01	0.01	0.20
KBr	0.01	0.01	0.01

Mediator の役目をつぎのように考えた。すなわち無機酸化還元系の方が有機酸化還元系よりも, 電子の授受が敏

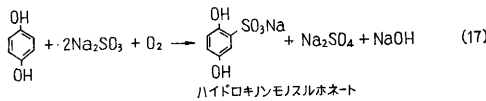
速なるために電極電位を早く示すものであろう。ただ第4図に見るように、あとでは次第に電位がまた下がってくるが、これは黄塩塩の量に比して現像液の方が多量であるから、次第にその方の電位に支配されるものと考えられる。

つぎにメトールおよびハイドロキノンによる現像の際に還元力大なる、すなわち電位卑なる化合物が生じるのでないかということは、想像されるところである。とくにハイドロキノンにおいては、現像時間がやや進んだ所で現像が促進される傾向がある。これはハイドロキノンの黒化に大きい誘導期の存在することとも関係がある。いままで現像薬が酸化される中間過程で一番よく説明されているのが、ハイドロキノンであるからここにもハイドロキノンを例に説明する。

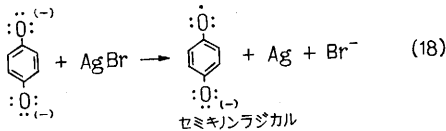
ハイドロキノンにより露光せる臭化銀の還元は、次式のように考えられる。



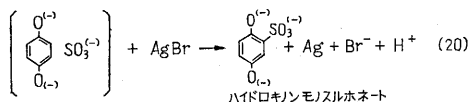
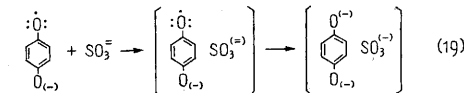
通常の現像液中には現像主薬の酸化防止剤として Na_2SO_3 を多量に含んでいるが、これは単に酸化防止に役立つのみならずの主反応に関与するのである。たとえばハイドロキノンを Na_2SO_3 存在の下にて空气中の酸素にて酸化すると、つぎのようにハイドロキノンモノスルホネートを生じる。



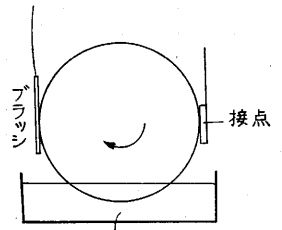
ハイドロキノンが潜像を持つ臭化銀を還元する時もこれと同様であって、つぎのような経過をたどることが考えられる。



式中1番左はハイドロキノンが解離した状況で、水溶液中では1部はこのように解離し、これが活性を持つものである。このハイドロキノンイオンが酸化してセミキノラジカルになると、これはハイドロキノンイオン以上の活性を持つものと推定されるけれども、 Na_2SO_3 の存在下においてはつぎのようになると考えられる。

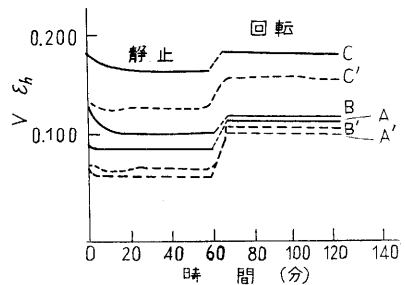


同様にハイドロキノンジスルホネートも生じる。筆者らはこのハイドロキノンから Na_2SO_3 の存在下に生じるハイドロキノンモノスルホネートおよびジスルホネートがハイドロキノンよりも卑であって、第3図のように時間の経過とともに電位が



第5図 回転極

卑になる原因とならないかと考え、両化合物をつくりその電位を測定した⁵⁾。なおこの際はこういう電位測定の実験において電極表面の状況をきわめて重要であることを考え、第5図のような回転極を用い、極は電位を測定しようとする電解液に浸漬され、回転して上部に来る時にフェルトのような布にて表面をぬぐい清浄にして再び液中に浸漬されるように工夫した。回転極は白金、金、銀の薄板を円筒の周囲にまいたものであって、電気的接続は同じ金属の接点で行なうようになっている。またこの測定中を窒素気流中で行ないうるように、この回転極全体をプラスチックのケース内に納め、そのケース内に窒素を満した。つぎに第6図にハイドロキノン、ハイドロキノンモノスルホネート、ハイドロキノンジスルホネートを緩衝剤に溶かし



- | | | | |
|----|-------------|-----------------|-------|
| A | 10^{-2} M | ハイドロキノン | } 空气中 |
| B | " | ハイドロキノンモノスルホネート | |
| C | " | ハイドロキノンジスルホネート | |
| A' | 10^{-2} M | ハイドロキノン | } 窒素中 |
| B' | " | ハイドロキノンモノスルホネート | |
| C' | " | ハイドロキノンジスルホネート | |

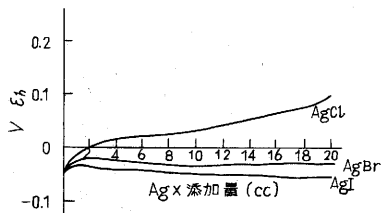
第6図 回転銀極によるハイドロキノン、ハイドロキノンモノスルホネート、ハイドロキノンジスルホネートの電位

て、一定 pH として回転極にて電位を測定した結果を示す。回転極は静止している場合に比して電位が貴の方へ飛躍する。ハイドロキノンが、この緩衝液中回転状態で $+0.116\text{V}$ に対し、モノスルホネートおよびジスルホネートはそれぞれ $+0.123\text{V}$, $+0.183\text{V}$ と次第に貴になっている。したがってはじめ考えたように現像液中に浸漬した電極の電位が時間の経過とともに卑になるのはモ

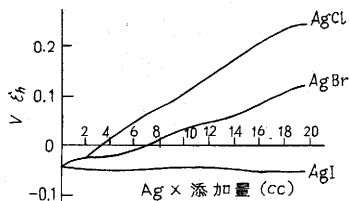
ノスルホネート、ジスルホネートなどの生成にもとづくものではなく、電極の近傍において平衡に達した電位が最初示されるが次第に電極より遠い所の現像液が拡散してその電位がずれるものではないかと考えている。ハイドロキンのセミキノラジカルは Na_2SO_3 存在下にては寿命短く、独特の電位を示すには至らぬものと思う。

6. 現像液の酸化還元電位測定の一方法

従来現像液の酸化還元電位の測定方法は現像液を一定の pH に保ち、その中に白金・金・銀極などを浸漬したものであるが、現像液の効果は露光したハロゲンと共存下において、はじめてその実際の意義をもつものであるから、このような方法で測定するのを至当と考える。筆者らは現像液中に AgCl, AgBr, AgI の懸濁ゼラチン水溶液を加えつつ電位を測定し、またはその逆に AgCl, AgBr, AgI の懸濁水溶液中に現像液を添加しつつ電位を測定した⁷⁾。またこの際ハロゲン化銀を露光し、または露光せぬ両方の場合を試みた。第 7 図および第 8 図に



第 7 図 未露光 AgX を現像液 D72 に添加せる場合



第 8 図 露光済 AgX を現像液 D72 に添加せる場合

は D72 現像液 100 ml に未露光のハロゲン銀乳剤 29 ml を添加する場合と、露光したハロゲン銀乳剤を添加する場合を示す。この結果から判断できることは

- i) D72 現像液の電位が最初 -0.05 V くらいにあること
- ii) 未露光で、AgCl はやや還元されうること
- iii) 露光した場合も AgI は化学現象では還元されぬ
- iv) 露光した AgX の場合は次第に AgCl, AgBr の電位に近づくが現像液が存在するから完全には一定にならぬことなどであるが、この方法は新しい現像液の電位測定方法であろう。なお上記実験は銀極で空気中で行なっている。

7. ポーラログラフによる現像液の測定

ポーラログラフは通常水銀滴下極を用い電解液中に水銀を滴下し、陰極電位を次第に卑にして、これによって電解液中に生じる拡散電流を求め、それによって電解質の量を求めようとする分析の一方法である。水銀滴がしだいに大きくなり、重力により落下すると、そのあとに又滴となるサイクルを繰り返しているが、その一サイクルの平均電流値 I_d と電解質の濃度の間には有名な Ilkovic 式がある。

$$I_d = 607 n D^{1/2} C m^{2/3} t^{1/6} \quad (21)$$

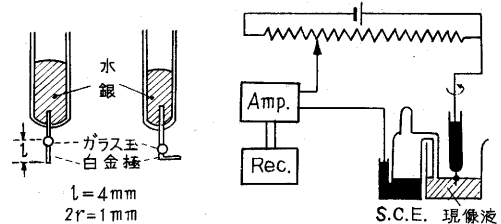
式中 n は電気化学当量、 D は還元または酸化される物質の拡散係数で $\text{cm}^2\text{sec}^{-1}$ の単位である。 C は濃度を millimole/l にて、 m は滴下水銀量で $\text{mg}\cdot\text{sec}^{-1}$ 、 t は落下時間で sec で表わす。また水銀極の電位と電流の関係はつぎの式で示される。

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I_{dc} - I}{I - I_{da}} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{(D_{red})^{1/2}}{(D_{ox})^{1/2}} \quad (22)$$

式中 I_{bc} および I_{da} は陰極および陽極における極大拡散電流で、 D_{red} および D_{ox} は還元型および酸化型の拡散係数である。多くの場合この比は 1 に近いのでこれを見捨てる。いま現像液をポーラログラフで分析する時は電圧を変える極を陽極とし、しだいに電位を貴にもってゆく、その時 $I_{dc} = 0$ であるから

$$E = E^\circ - \frac{RT}{nF} \ln \frac{I}{I_{da} - I} \quad (23)$$

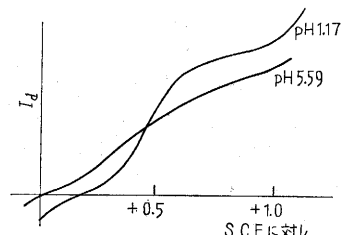
半波電位は $I = (I_{dc} + I_{da})/2$ の電流値の所であるから、これを (22), (23) 式に代入すると $E_{1/2} = E^\circ$ すなわち半波電位は酸化還元系の標準電位にひとしくなる。



第 9 図 回転白金極

Amp. 増幅器
Rec. 記録計
第 10 図 白金回転極
ポーラログラフによる現像液の分析

水銀滴下極ではこれを陽極としたとき、酸化被膜などの生じることをおもんばかり筆者らは白金回転極を用いることにした⁸⁾。すなわち第 9 図のような微小白金極を回転され、第 10 図のような回路をつくり、しだい



第 11 図 ハイドロキノンのポーラログラフ

に貴に電位をもってゆき、ハイドロキノンのポーラログラムをとると第 11 図のごとくであった。pH 1.17 は Sørensen の Citrate HCl 緩衝液, pH 5.59 は Sørensen phosphate 緩衝液を用いた。また p-Aminophenol の半波電位は白金極の回転数により多少異なるが第 5 表のとおりである。

第 5 表 パラアミノフェノールの半波電位
対飽和甘汞電極 5×10^{-5} mol/l

回転数	半波電位	回転数	半波電位
1100 rpm	+0.262 V	690 rpm	+0.286 V
980	0.289	550	0.296
850	0.299	440	0.292

R. Bent⁹⁾ らは主として発色現像薬に用いる還元剤の半波電位と現像速度の関係を求めているので、そのうちの 1 部を第 6 表に示す。この表から判るように半波電位卑なるものほど現像速度大である。

第 6 表 主として発色現像薬の半波電位

化合物	E1/2 pH11.0 水素極 に対し	現像速度 1/t (min ⁻¹)
4-amino-2-acetamido-N-diethylaniline	+0.390	0.0014
4-amino-2-methoxy-N-diethylaniline	+0.287	0.032
4-amino-N-diethylaniline	+0.222	0.44
4-amino-3,5-dimethyl-N-diethylaniline	+0.167	1.0

8. 無機現像液の酸化還元電位

写真の現像薬は今は多く有機化合物であるメトール、ハイドロキノン、フェニドンなどを用いているけれども、適当な酸化還元電位を持つものであれば有機化合物と限らない。いなむしろ有機化合物の使われぬ前に鉄塩現像液が用いられた。いま多価にイオン価の変わりうる金属の単極標準電位を示すと第 7 表のとおりである。

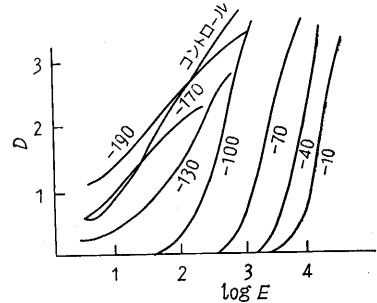
第 7 表 各種金属イオンの単極標準電位

金属イオン種類	単極標準電位 E _h	pH
Ti ⁴⁺ /Ti ³⁺	+0.03 V	1~3
Ti ⁶⁺ /Ti ³⁺	0	0
V ⁵⁺ /V ²⁺	-0.2	0
Ti ³⁺ /Ti ²⁺	-0.4	1
Cr ³⁺ /Cr ²⁺	-0.4	0
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	+0.120	0
	+0.7	11
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	+0.7	

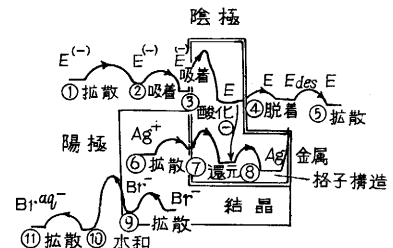
バナジウム 2 価の還元電位は、ちょうど現像液電位に近いが、これは写真現像に適している。筆者はバナジウム現像につき本紙に詳細記載したが、乳剤のハロゲン銀粒子の表面が X⁻ でおおわれているので、正電荷をもちしかも還元性の適当なバナジウムイオンは非常に迅速に現像が行なわれる (フィルムの乳剤層の厚さによるが 20°C で 15 秒くらいで現像が完了する)¹⁰⁾。

9. 現像液の酸化還元電位に関する最近の研究

Hillson¹¹⁾ は銀の電位よりも貴なる液は潜像を破壊するが、卑なるものであっても、ある程度までは破壊するという Reinders の実験をさらにくわしく調べ、とくに緩衝液の酸化作用に言及している。すなわち彼はつぎのような操作を行なっている。(i) 5 分間 KBr につけて銀電極電位を一定にし、かつ乳剤を膨潤させる。(ii) 17 時間 Redox buffer につける。(iii) 水洗する。(iv) 5 分間 EDTA につけて鉄塩をのぞく。(v) 4 分水洗。(vi) 5 分間溶剤を含ませ現像液で現像。(vii) 停止、定着。水洗、乾燥。第 12 図はプロセス乾板のような比較的硬調の乳剤を上記のような緩衝液に浸漬し、その後弱い現像液で現像した結果である。銀電位より 170mV くらい卑でも漂白している。この Hillson の実験と筆者の実験の差は前者の方は緩衝液に長時間浸漬したのち弱い現像液で現像



第 12 図 Hillson の実験結果



第 13 図 化学現像のモデル

した点である。図中曲線の横の数字は銀電位に対する緩衝液電位を mV にて示した。

Jaenicke は現像の電気化学的モデルを示した。また化学現像の過程を第 13 図のように説明している¹²⁾。

図は陰極において現像液 (E) が液中から拡散し、銀核に吸着し、電子を与え酸化型 (E) になり拡散して液中に去るところで、それぞれの行程で越えるべきエネルギーを示す。結晶内では Ag⁺ が拡散し還元されて銀になり、Br⁻ は拡散して液・結晶の界に達し、そこで水合し、水溶液中に去ってゆくことを示す。同じく Jaenicke らは現像の電気化学的モデルに従い銀板を円筒状にして陽極とし、銀の表面を AgBr でおおったものを陰極としてその中におき、この間に 0.01 m 濃度の現像液をお

第 8 表 各種現像液による AgBr の還元

現像液種類	Z	3分間に陽極に析出させる Ag ⁺ のモル数	直接に AgX を還元せる量 $f = \frac{V-Z}{Z}$	AgBr 電位と現像液電位の差 (mV)	pH
ハイドロキノン		$1.74 \cdot 10^{-5}$	0.30	61	10.0
メトール		$1.64 \cdot 10^{-5}$	0.28	99	10.95
p-アミノフェノール		$1.25 \cdot 10^{-5}$	0.17	78	9.05
p-フェニレンジアミン		$0.25 \cdot 10^{-5}$	0.12	57	10.0
現像液になり得ぬ還元剤 (0.05 モル)					
レゾルシン		$0.082 \cdot 10^{-5}$	0.005	172	14
Na-Stannite		$0.266 \cdot 10^{-5}$	0.96	880	14

いて電池を構成し、陽極（電池の）に析出する銀量（Z）と全電流量（V）などを測定した結果を第 8 表に示す。

この結果を見ると現像薬として作用するものは銀を銀極に析出するが、第一錫酸塩のごときは臭化銀を無差別に還元し、レゾルシンは銀核にて還元するがきわめて遅い。

10. 結 論

以上写真の現像を電気化学的に取り扱うこと、ことに現像液の能力を酸化還元電位で取り扱うことの便利さについてのべた。この方法の欠点は前にのべたように、熱力学的平衡に立脚するので現像速度のような動力学的考察には弱点をもっているのである。しかし反応速度が他の条件が一定であれば AgX の還元電位と現像液電位の差 ΔE の関数で示されるということである。電気化学における過電圧のような関係を ΔE が演じるというのである。

バグダサリヤンは物理現像の際の現像速度をつぎの式で示している。

$$-\frac{d[\text{Red}]}{dt} = \frac{d[\text{Ag}]}{dt} = K_1[\text{Red}]e^{\alpha_{FE}/RTS} - K_3[\text{Ox}]e^{-\beta FE/RTS} \quad (24)$$

式中 S は銀と溶液の界面の面積である。平衡に近いところでは

$$\frac{d[\text{Ag}]}{dt} = K_3[\text{Ox}][\text{Ag}^+]^r (e^{F\Delta E/RT} - 1) S \quad (25)$$

平衡付近では ΔE は小さいから

$$\frac{d[\text{Ag}]}{dt} = K_3 \frac{F}{RT} [\text{Ox}][\text{Ag}^+]^r \Delta E \cdot S \quad (26)$$

以上繰り返してのべるけれども Ag⁺、現像液の拡散などが一定でありハロゲン銀表面の帯電状況などが一定である場合に限られるのであって、これらはまだ十分に研究されたと言いがたい。また現像の活性化エネルギーも多く測定があるが、今回は言及する余裕がないけれ

ども現像の活性化エネルギーは(1)式のほかに拡散 (Ag⁺、現像液などの) Br⁻ の水和などのエネルギーを含むものであって、これを精密に見るとき本問題に対する示唆を与えるものである。
(1963年2月28日受理)

参 考 文 献

写真現像の電気化学的研究に関するもの

- G. Bredig: Eder's Jahrbuch 19 (1895).
J. H. Mathews & F. E. Barmerier: Brit. J. Phot. **59**, 897 (1912).
L. E. Fieser: J. A. C. S. **52**, 4915 (1930)
- W. Reinders: J. Phys. Chem. **38**, 788 (1934).
G. Faerman: LXe Congr. Int. Phot, Paris 198 (1935).
- 亀山直人, 菊池真一: 工化, **39**, 269 (1935).
R. M. Evans & W. J. Hanson: J. Phys. Chem., **41**, 509 (1937).
R. M. Evans & W. J. Hanson: J. Mot. Pict. Eng. **30**, 559 (1938).
A. E. Cameron: J. Phys. Chem. **42**, 521 (1938).
J. Pouradier & M. Abribat: S. I. Phot. **15**, 204 (1944).
Kh. S. Bagdasaryan (1946).
F. Btirki & L. Jenny: Helv. Chim. Acta **30**, 1750 (1947).
H. H. Shishkina: Zh. fiz. Khimii **22**, 331 (1948).
S. I. P. **20**, 95 (1949).
- 菊池真一, 浮橋寛: 工化, **51**, 1 (1948).
J. Rzymkowski: Arhiv. Kemiju, **20**, 26 (1948).
19, 426 (1948).
S. I. Phol. **21**, 139 (1950), **21**, 43 (1950).
J. Pouradier & M. Abribat: S. I. P. **21**, 129 (1950).
J. Rzymkowski: S. I. P. **22**, 1, 326 (1951).
- 菊池真一, 原浩, 吉田弘美 Intern. Konfer. Photo. Köln. 368 (1956).
- 菊池真一, 小野博美: 工化, **65**, 1320 (1962).
- 菊池真一, 本多健一, 金石七: Bull. Soc. Sci. Phot. Japan No. 4~5. 13 (1955).
- R. Bent et al: J. A. C. S. **73**, 3100 (1951).
- 菊池真一: 電気化学 **24**, 59 (1956).
菊池真一, 原浩, 吉田弘美: 本誌 **8**, 104, (1956).
- P. J. Hillson: J. Phot. Sci. **6**, 97 (1958).
- W. Jaenicke & F. Sutter, Intern. Konfer. Photo. Köln, 386 (1956).

☆ ☆ ☆

正 誤 表 (5月号)

ページ	段	行	種 別	正	誤
5		3	アブストラクト	絶対値	絶対値
"	左	2	本 文	水車は	水車には
14	右	5	"	僅 か	僅 を