

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  $\Delta E$  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  $\Delta E$  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。

$$-\frac{d[\text{Red}]}{dt} = \frac{d[\text{Ag}]}{dt} = K_1[\text{Red}]e^{\alpha F E / RT S} - K_3[\text{Ox}]e^{-\beta F E / RT S} \quad (24)$$

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  $\Delta E$  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<sup>+</sup>、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<sup>+</sup>、現像液などの) Br<sup>-</sup> 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. Bürki & 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