

応用写真学の分野

菊 池 真 一

写真用ゼラチンの研究

応用写真学研究室の歴史は昭和 17 年東京帝国大学第二工学部創立にあたって応用化学科の応用電気化学および光化学講座のできた時にさかのぼる。初代の講座担当は亀山直人教授であった。その前から筆者は亀山教授が日本は水産国であるから水産動物皮革から写真用ゼラチンをつくってみるようすすめられていた。ゼラチンは通常牛の皮または骨から製造する。したがって畜産国であるイギリス・ドイツ・スイス・ベルギーなどは良質の写真用ゼラチンを産してわが国ももっぱらこれらの国から輸入していた。イギリスのネルソン社、ドイツのドイツゼラチン社、スイスのウインテルツール社などは当時の日本写真工業において人口に膾炙した名前であった。昭和 12 年 (1937 年) 頃から日本でも日本皮革・新田ゼラチンなどの会社が写真用ゼラチンの製造を始めていた。筆者は最初鮫皮より、ついで鯨皮より写真用ゼラチンの製造を試み、鮫皮ゼラチンは融点・凝固点などが牛皮ゼラチンに比べて低く写真用としては適しないが、鯨ゼラチンは十分よい物理的性質を示すこと、鯨皮ゼラチンを用いてつくった写真乳剤はカブリを生じない点はむしろ勝れていることを知った。しかし鯨皮は非常に脂肪に富んでいるので脱脂が厄介であり、ベンゼンなどの溶剤を使用すれば完全に脱脂しうるも、この溶剤の回収が工業的には問題になるのである。戦中、戦後において共立水産という会社が鯨皮よりゼラチンを作る技術を指導した。外国においては畜産が盛んで十分な牛皮を供給するので、鯨皮をもってゼラチンを作るような研究を行っていない。現在平和な時代においては鯨ゼラチンは写真用ゼラチンの一つの要素に過ぎず万能なものとはいえないのである。これらに関する研究は本文末にかかげた^{1)~8)}。

亀山教授は昭和 17 年においてヨーロッパから輸入する優秀なカブリ抑制性大なるゼラチンのストック少なく高感度航空写真用フィルムをつくるには不足になってきたので、商工省よりこういう優秀なゼラチンを作製する研究班をつくることを依頼された学術振興会内に、不足資源即決第 17 特別委員会第 7 分科会をもうけ筆者が幹事となり、富士写真フィルム藤沢信氏 (現在同社専務取締役)、小西六写真工業西村竜介氏 (現在同社常務取締役) 京大宮田道雄教授、東京高等工芸鎌田弥寿治教授、

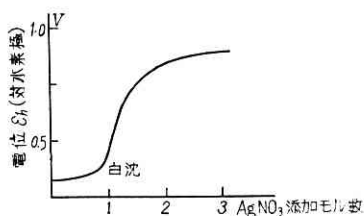
日本皮革株式会社、陸軍第 5 航空技術研究所瓜生敏三少佐 (現在信越化学) 等と研究をすすめる小牛皮より作るゼラチンがカブリ抑制性において外国の第 1 級ゼラチンよりも優秀なことを知った。そこでそのようなゼラチンを大量に生産しようとしたが、すでに戦争苛烈になっていた内地においては小牛は密殺されて工業原料となり得なかった。しかし満州においては奉天の獣疫試験所において小牛に炭疽病原菌を接種し、抗菌性の血清をつくっていた。その頭数年 3,000 頭を超えていたので、いちおうこれを消毒してゼラチン原料にしようと考えた。獣疫試験所では木塚静雄氏 (現在山口大学農学部教授) がこの仕事にたずさわって、筆者は昭和 19 年連絡のため渡満した。しかしこのゼラチンが製造される頃にはもはや満州から内地へゼラチンを運ぶことすらできず、航空写真フィルムをつくるに役立ったと考えられない。

この研究組織は戦後においては学術研究会議に移され、委員長は亀山教授より西村竜介氏に移ったが、筆者は引き続き幹事をつとめた。戦後は研究の重点をカブリ抑制能力のある人工物質の探究にうつした。そしてこの研究委員会は昭和 25 年までつづき官民一体となって研究するムードをつくったことに意義があった。

この間亀山教授は第二工学部の兼任をとかれ、筆者が講座を担当し、野崎弘氏 (現在教授) は昭和 17 年秋以来助教授として主として軽金属電気化学の研究に従事された。

銀電位滴定法によるカブリ抑制の研究

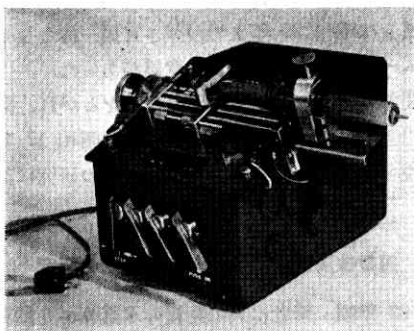
昭和 22 年頃、筆者は人工物質の写真カブリ抑制の研究に従事した。この原理を簡単にのべると、すべてカブリ抑制に効果ある化合物は感光の主体であるハロゲン銀結晶に吸着し、第 2 熟成 (温度を上げて感光核をつくる操作) において、不適当な還元をうけてカブリ核を生じることのないようにするものでなくてはならない。ハロゲン銀結晶はイオン結合よりなりその表面には Ag^+ と X^- が存在するから抑制物質はこの Ag^+ と化学親和力をもつであろう。天然化合物または合成物質にして抑制性を有する物質を水溶液またはアルコール溶液としてピーカー中におき、これに少しずつ AgNO_3 の既知濃度溶液を加えてゆく。この時ピーカー中に銀極を挿入し、これと甘汞電極を組み合わせると電位を測定すると、第 1 図のように最初は白金極電位は Ag^+ が抑制物質と結合し



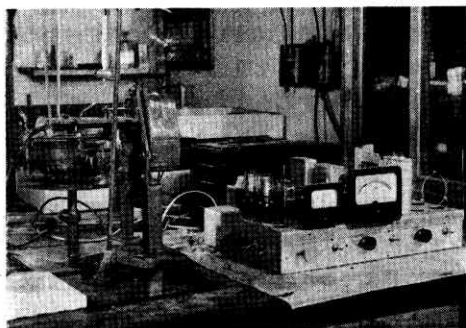
第1図 銀電位滴定曲線図

て液中に遊離状態で存在させたために、至って卑であるが、ビーカー中の化合物とある当量関係を持ちそれより次第に電位は貴となって、ついには銀電位に達する。前述のようにカブリ抑制物質は Ag^+ と反応すべきものであるから、この曲線が Ag^+ の添加とともにすぐ電位が上昇するようではその化合物は抑制物質となり得ない。 Ag^+ と反応する物質の中には Ag^+ を還元して黒い銀を析出する還元性物質もあれば黒色 Ag_2S を生じる含硫化合物もある。一般に黒色の沈殿を生ずる化合物はこれらに属し、こういう物質はむしろカブリを生ずる可能性がある。

筆者のこの方法は当時大学院学生の坂口喜堅君（現在富士フィルム技師）により、装置として組み立てられ自記銀電位滴定装置という名称で抑感物質検出または一般に乳剤中の Ag^+ 濃度を測定する目的に用いられるようになり、国内の写真会社に生研型銀イオン測定装置として提供した（第2図）。



(a) 生研で試作した自動滴下装置

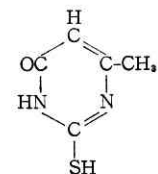


(b) 銀電位滴定装置の全体

第2図

筆者らはこの装置を用いてピリミジン系化合物、ベンツイミダゾール系化合物、有機硫黄化合物、アザインドリジン系化合物、その他の化合物につきカブリ抑制性を調べた。これらについて末尾に文献をかかげる^{9~16)}。なかでもつぎのような N と S を分子内にもつピリミジン化合物はもっともカブリ抑制剤として効果があった。

このような電気化学的測定法は後に アグファの Birr がトリアザインドリジン化合物のカブリ抑制性の知見に用いているが、おそらく世界においても早く使用した方であると考えている。これは坂口君の電気的知識の卓越さに負っている。しかしこのような方法は熱力学的平衡状態



における測定にもとづくものであって反応速度については知見を与えない欠点がある。測定にあたっては坂口君の後は大学院学生秋庭和美君が努力した。

写真現像機構の研究

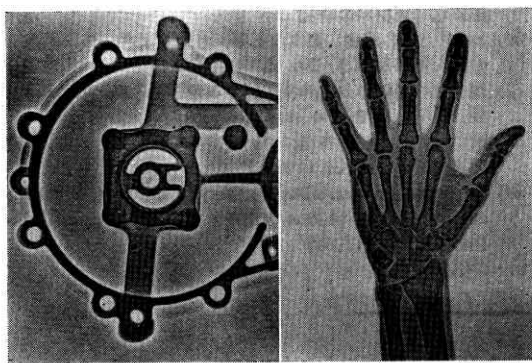
筆者は現像が化学的には還元反応なることに着目して、現像液の能力を酸化還元電位をもって測定しようとした。この種の試みは W. Reinders が初めて行なったものである。しかし筆者はメトール、ハイドロキノン単液および混合系の pH をかえて酸化還元電位を測定した。また塩化銀、臭化銀、ヨウ化銀の理論的還元限界を求めた。これらはそれぞれ標準水素電極電位に対して +0.326, +0.254, +0.134 V である。しかし実用の現像液はこれよりずっと卑であって、水素電極電位に対して $\pm 0 \sim -0.200$ V 位にある。そして微粒子現像液と呼ばれるものは比較的貴なる電位を持つ。

当研究室においてはポーログラフを用いて各種現像薬の分析を試みた。これには白金回転極を用いるのが便利であった。現像液の酸化還元電位は白金極を浸漬して測定するが、極の表面は容易に不活性になりやすいので極を回転してフェルトにて磨き、つねに新しい電極面を露出するように試みた。

ハイドロキノン現像液は現像開始の際よりも、少したってからの方が活性を呈することはよく知られるところであるが、筆者はこれをハイドロキノン・モノスルホネートまたはハイドロキノン・ジスルホネートの生成にもとづくのではないかと考えたが、電位を測定定した結果ハイドロキノンがもっとも卑でモノスルホネート、ジスルホネートの順に貴であるから、これが活性化するものではないことを知った。

現像の機構に関しては Eastman Kodak の T. H. James が非常に広汎な研究を行なっている。彼によるとハイドロキノンラジカルの形成が活性にいちばん役に立っている。写真の処理はテレビジョン、新聞用写真などから迅速性ということが重んじられるようになったので、

この目的にそってバナジウム現像法、一溶現像定着法、チオ硫酸アンモニア迅速定着などを研究した。バナジウムは活性状態で V^{++} の陽イオンであるため、 Br^- でおおわれている $AgBr$ 粒子を現像するのは 15 秒という非常に短時間で完了する。しかし非常に短時間で現像が完了するだけに自動現像機で処理しなければいけないし、かつ乳剤膜の薄いポジフィルムなどには適しているけれども、膜の厚いネガフィルムには必ずしも満足でないことが判った。チオ硫酸アンモニア迅速定着液は各種感光材料に平均してチオ硫酸ナトリウム定着液に比し $1/3$ の時間でよいけれども、変色しない印画を得るためには水洗はチオ硫酸ナトリウム同様長時間かけねばならぬことを知った。



第 3 図 ゼララジオグラフィ (東芝ゼロラジオグラフィによる撮影)



第 4 図 電子写真チャートの一例

非銀塩写真材料の研究

銀塩写真材料の感度は次第に上昇市販品の最高のものはポラロイドフィルムと Agfa Isopan Record は ASA 3,000 である、ASA 3,000 といえは従来の最高感度のフィルムの 10 倍の感度を持つのであって、日中屋外ではいちばんレンズを絞ってもなおかつ露出過度であり、日中はむしろ使いにくいほどである。

しかし最近では伝統的な銀塩高感度写真に比べて非銀塩の低感度写真材料が発達した。すなわち電子写真、ジアゾ感光物質、感光性樹脂などがこれである。電子写真はセレンまたは ZnO のような半導体に 6,000~7,000 V くらいの高電圧をかけると、正または負に帯電し、これを写真機または複写装置中で露光すると光のあつた箇所は電荷が下の基板に逃げ、露光しないところには電荷がのこっているから、これに黒色顔料を天然または人工樹脂につつんだ粉末を摩擦により帯電させると、未露光で電荷が残っているところに付着画像ができる。本研究室においてはこれら電荷を測定する装置をそなえている。また野崎教授と電子写真学会をつくり、その中の性能表示委員会で性能表示用チャートをつくった。

感光性樹脂については本誌別項において詳説したい。これら新しい感光物質は感度が低いけれども、それは低いのには満足しているわけではなくて、感度をできるだけ上げることにつとめているのである。

(1962 年 6 月 1 日受理)

文 献

写真用ゼラチンの研究

- 1) 軟皮より得たるゼラチンの物理化学的性質、工業化学雑誌、42, 782 (1939)
- 2) 軟皮ゼラチンの 2, 3 の物理化学的性質、工化 (以下工業化学雑誌を工化と略称する) 44, 441 (1941)
- 3) 軟皮ゼラチンを用いて得たる写真乳剤の性質、菊池実氏と共著、工化、44, 443 (1941)
- 4) 同上第 2 報、工化、45, 1210 (1942)
- 5) 軟皮ゼラチンの比重および蛋白試験、工化、45, 1213 (1942)
- 6) カブリ防止を目的とする写真用ゼラチンの臭素処理、日本写真学会誌、9, 11 (1944)
- 7) ゼラチン中の還元性物質の酸化滴定による研究、藤井忠彦氏と協同、日写 (以下日本写真学会誌を日写と略称する)、11, 6 (1947)
- 8) 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、浜野裕司、萩野谷生郎、佐々木政子氏と協同、電気化学、29, 480 (1961)
- 9) 銀電位滴定法によるカブリ抑制の研究
- 9) ビリミジン系抑制剤と銀イオンとの反応、坂口喜堅氏と協同、日写、12, 特集 3 (1950)
- 10) 写真のカブリ抑制の銀電位の研究、坂口氏と共著、日写、13, 126 (1951)
- 11) Etude argentopotentiométrique de quelques réactifs antivoile. 坂口氏と協同 Colloque sur la sensibilisation des cristaux et des émulsions photographiques. 248 (1951)
- 12) ペン記録電位滴定装置、坂口氏と協同、生産研究 3, 161 (1951)

- 13) Studies of the benzimidazole & rhodanine photographic inhibitors with silver potentiometric titrations-坂口, 室伏氏と協同, Bull. Soc. Sci. Phot. No. 2, 10 (1952)
- 14) On the reactions between some organic sulfus Compounds and silver ions with potentiometrie titrations, 坂口, 秋庭氏と協同, Bull. Chem. Soc. Japan, **27**, 534 (1954)
- 15) 銀電位滴定法による Aza-indolizine の研究, 秋庭氏と協同, 日写, **18**, 20 (1955)
- 16) Studies on fog inhibitors, 亀山直人氏ほか, International Conference of Photography, p. 42 (1953)
- 現像機構に関する研究
- 17) 現像と還元電圧の関係について, 亀山直人氏指導, 工化, **39**, 269 (1936)
- 18) メトールおよびハイドロキノン現像液の酸化還元電化, 浮橋寛氏と協同, 工化, **61**, 1 (1948)
- 19) レゾルシンの臭化銀に対する吸着, 浮橋寛氏と協同, 工化, **52**, 240 (1949)
- 20) 2,4 ジアミノフェノールの電解還元による調製, 宮都宮敏彦氏と協同, 工化, **54**, 534 (1951)
- 21) Reduction potential of developers, 浮橋氏と協同, Bull. Soc. Sci. Phot. Japan, No. 1, 5 (1951)
- 22) 電解還元による現像薬の調製, 本多健一氏と協同, 生産研究, **2**, 267 (1950)
- 23) ポーラログラフ測定における溶存酸素の除去, 本多健一氏と協同, 生産研究, **5**, 97 (1953)
- 24) The polarographic studies of developing agents with the rotating platinum electrode, 本多健一, 金石七君と協同, Bull. Soc. Sci. Phot. Japan, No. 4~5, 13 (1955)
- 25) The redox potential of the polarographic developing agents measured by the rotating electrodes. 原浩, 吉田弘美 両氏と協同, International Konferenz wiss. Phot. Köln. 368 (1956)
- 26) Contribution à l'étude voltamétrique de 1-phényl-3-pyrazolidone avec une microélectrode tournante de platine, 本多健一, 勝山正実氏と協同, Bull. Soc. Sci. Phot. Japan, No. 10, 13 (1960)
- 27) Phenidone 現像薬の研究, 吉田弘美君と協同, Bull. Chem. Soc. Japan (投稿中)
- 28) パナジウムによる迅速現像法, 吉永忠司氏ほかと協同, 日写, **19**, 40 (1956)
- 29) 迅速定着に関する研究, 吉永忠司氏ほかと協同, 日写, **20**, 59 (1957)
- 30) 亜硫酸イオンと銀イオンとの反応, 原浩氏と協同, 日写 (投稿中)
- 非銀塩写真材料の研究
- 31) Se 感光板の温度, 湿度の影響, 野崎弘, 坂田俊文両氏と協同, 電子写真 **1**, No. 2, 39 (1959)
- 32) 焼成酸化亜鉛の光電導性に関する若干の考察, 坂田氏と協同, 電子写真 **2**, No. 1, 32 (1960)
- 33) 酸化亜鉛感光紙の帯電について, 坂田俊文氏と協同, 電子写真 **3**, No. 2, 22 (1961)
- 34) La photoconductibilité de l'oxyde du zinc à l'usage electrophotographique 坂田氏と協同, Kolloquium wiss. Phot. Zürich (1961)

—38ページよりつづく—

文 献

- 1) R. Straubel: Physik Z. **4**, 16, 74 (1902)
- 2) A. Couder: C. R. Acad. Sci., Paris **219**, 677 (1944)
- 3) R. K. Luneberg: Mathematical Theory of Optics (1944), Brown University Lecture Note, Providence, Rhode Island.
- 4) R. Barakat: J. Opt. Soc. Am. **52**, 264 (1962)
- 5) R. Barakat: J. Opt. Soc. Am. **52**, 276 (1962)
- R. Barakat, 朝倉利光: 昭和 36 年アメリカ光学会春季講演会で発表
- 6) G. Lansraux: *Diffraction instrumentale* Éditions de la Revue d'Optiques. Paris (1953); Can. J. Phys. **36**, 1696 (1958); Can. J. Phys. **39**, 158 (1961)
- 7) P. Boughon, B. Dossier et P. Jacquinet: C. R. Acad. Sci., Paris **223**, 661 (1946)
- P. Jacquinet, P. Boughon et B. Dossier: *Contribution in la théorie des Images Optiques* Éditions de la Revue d'Optiques p. 183 (1949)
- B. Dossier: Rev. opt. **33**, 57, 147, 267 (1954); *Astronomical Optics and Related Subjects*, p. 163 (1956) Interscience Publishers
- 8) P. M. Duffieux: C. R. Acad. Sci., Paris **222**, 1482 (1946)
- 9) H. Slevogt: Optik **4**, 349 (1949)
- 10) H. H. Hopkins: Proc. Phys. Soc. **62**, 22 (1949)
- 11) 朝倉利光: 昭和 37 年春季応用物理学会で発表
- 12) H. Osterberg and J. E. Wilkins: J. Opt. Soc. Am. **39**, 553 (1949)
- H. Osterberg and F. C. Wissler: J. Opt. Soc. Am. **39**, 558 (1949)
- 13) R. K. Luneberg: *Mathematical theory of Optics* p. 386 (1944) Brown University Lecture Note
- 14) 朝倉利光: 応用物理に発表予定
- 15) L. Rayleigh: Phil. Mag. **11**, 214 (1881); *Scientific Papers* **1**, 513
- 16) G. Lansraux: Compt. Rend. **222**, 1434 (1946)
- 17) B. Dossier: *Astronomical Optics and Related Subjects* p. 163 (1956)

次 号 予 告 (9 月号)

研 究 解 説

汚損碍子のせん絡特性……………	藤木	茂
管内流中の球の抵抗係数について…	山口	惇
——混相流に関する基礎的研究——		
ツェナーダイオードの……………	石橋	泰雄
保護回路への応用……………	市川	初男
	関口	豊
活性炭のヨード吸着に関する研究…	野崎	弘
	酒井	勇
	藤代	光雄

研 究 速 報

エザキ接合の容量と……………	後川	昭雄
Space charge narrowing effect……………		
部分的コヒーレント光による……………	鈴木	恒子
スリットの回折像—顕微鏡の場合—	朝倉	利光
イオン交換膜における整流作用……	妹尾	学
	山辺	武郎
溶存酸素のポーラログラフ分析法…	高橋	武雄
	桜井	裕