

写真の定着について

菊池 真一

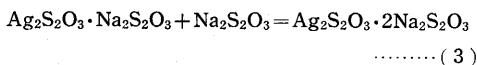
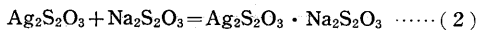
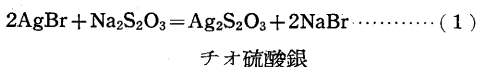
第 1 表 銀錯イオンの安定度

イオンの種類	安定度 K'	イオンの種類	安定度 K'
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\equiv}$	$0.98 \cdot 10^{13}$	$\text{Ag}(\text{CNS})_2^-$	$6 \cdot 10^9$
$\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$	$3.45 \cdot 10^{13}$	$\text{Ag}(\text{CNS})_4^{\equiv}$	$1.5 \cdot 10^{11}$
$\text{Ag}(\text{CN})_2^-$	$1.1 \cdot 10^{21}$	$\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$	$1.6 \cdot 10^7$
$\text{Ag}(\text{CN})_3^-$	$0.96 \cdot 10^{23}$		

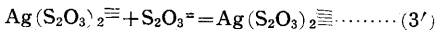
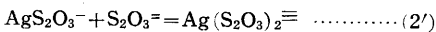
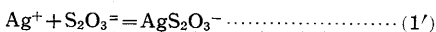
はし が き

本誌の第 6 巻第 11 号にバナジウム迅速現像法について述べたので今回は迅速定着法に関し最近筆者の研究室で行った実験について記載したいが、その前に最近の定着に対する考え方についても言及する。

写真における定着 Fixation は現像によって黒化しない未露光のハロゲン銀を錯塩として水溶性にし、後の水洗によって完全に取除きうるようにする操作である。比較的近年までチオ硫酸ナトリウムによるハロゲン銀の溶解反応はつぎの如きものであると考えられていた。



チオ硫酸ナトリウムとチオ硫酸銀の錯塩の中で (2) 式の右辺の如きものは既に無色であるが、しかし溶解度がいまだ充分でない。さらに (3) 式の右辺の如き錯塩が最終生成物として溶解度大であると考えられていた。これらをイオン反応で書くと、つぎの如くである。



1. ハロゲン銀およびその錯塩の溶解性

ハロゲン銀の純水中における溶解度ははなはだ小さく、溶解積にて表わし AgCl は 1.95×10^{-10} , AgBr は 6.3×10^{-13} , AgI は 0.97×10^{-16} (25°C) である。一般にハロゲン銀を AgX にて表わし、

$$a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{X}^-} = \text{Constant} \dots\dots (4)$$

Ag が錯イオン AgM^- の如きものを形成すると、

$$\text{AgM}^- \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + \text{M}^- \dots\dots (5)$$

$$\frac{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{M}^-}}{a_{\text{AgM}^-}} = K \dots\dots (6)$$

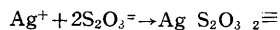
K' 平衡恒数でその逆数が錯塩の安定度 K' である。

$$\frac{1}{K} = \frac{a_{\text{AgM}^-}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{M}^-}} = K' \dots\dots (7)$$

銀の錯塩をつくるのはチオ硫酸ナトリウムのみでなく、第 1 表の如き多くのものがある。

これを見るとシアン化物イオンなどは安定度が大きくなって定着液として望ましいことがわかるが、有毒性のた

めチオ硫酸ナトリウムでは溶解しにくい AgI の場合のみ使用する。(7) 式にチオ硫酸ナトリウムの場合をあてると、



$$K' = \frac{a_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\equiv}}}{a_{\text{Ag}^+} \cdot a_{\text{S}_2\text{O}_3^{\equiv}}^2} \dots\dots (8)$$

$$(4) \text{ 式から } a_{\text{Ag}^+} = \frac{6.3 \times 10^{-13}}{a_{\text{Br}^-}} \dots\dots (9)$$

(8) 式と (9) 式の a_{Ag^+} は同一でなければならぬから (9) を (8) 式に代入すると

$$a_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\equiv}} \cdot a_{\text{Br}^-} = 0.98 \cdot 10^{13} \cdot 6.3 \cdot 10^{-13} a_{\text{S}_2\text{O}_3^{\equiv}}^2 \dots\dots (10)$$

定着において Br^- と $\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\equiv}$ の濃度はひとしいので活量も等しいものと仮定すると、

$$a_{\text{Br}^-} \cdot a_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\equiv}} \dots\dots (11)$$

$$a_{\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{\equiv}} = a_{\text{S}_2\text{O}_3^{\equiv}} \sqrt{0.98 \times 6.3} = 2.5 a_{\text{S}_2\text{O}_3^{\equiv}} \dots\dots (12)$$

$a_{\text{S}_2\text{O}_3^{\equiv}}$ は定着液の濃度が一定であれば一定である。そして溶解するチオ硫酸銀は安定度 K' が大であるほど大である。Valenta⁽¹⁾ がハロゲン化銀のチオ硫酸ナトリウムに対する溶解度を測定したものを第 2 表に示す。

第 2 表 各種濃度のチオ硫酸ナトリウム溶液に対するハロゲン化銀の溶解

濃 度 (g/L.H ₂ O)	1 g の無水チオ硫酸ナトリウム当り溶解する g 数		
	AgCl	AgBr	AgI
10	0.635	0.555	0.0524
50	0.660	0.627	0.0495
100	0.708	0.604	0.0518
150	0.677	0.508	0.0481
200	0.575	0.546	0.0565

この表を見るに AgI は非常に溶解し難いことを知る。実際 AgI に対してはつぎの表に見るように KCN の方が有効である。

第 3 表によればチオ尿素、チオシナミンなども相当ハロゲン化銀を溶解することを知る。

第3表 各種溶剤に溶けるハロゲン化銀量
溶液 100 g 中の Ag×g 数

溶 液	AgCl	AgBr	AgI
チオ硫酸ナトリウム10%	4.10	3.50	0.30
KCN 5%	2.75	6.55	8.23
NH ₄ SCN 10%		2.04	
Al(SCN) ₃ "		4.50	
CS $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH}_2 \end{array} \right.$ "	0.85	1.89	0.79
CS $\left\{ \begin{array}{l} \text{NH}_2 \\ \text{NH} \cdot \text{C}_2\text{H}_5 \end{array} \right.$ (チオシナミン)	3.90	0.72	0.09

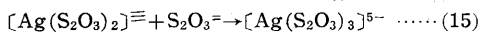
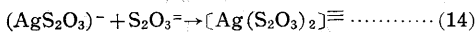
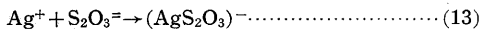
2. チオ硫酸ナトリウムと銀の最終生成物

ハロゲン銀がチオ硫酸溶液中に溶解する時に生じる Complexes として Chateau および Pouradier⁽²⁾ 両氏はずきの第4表のごときイオンを挙げている。

第4表 ハロゲン銀とチオ硫酸との錯イオン

イオンの種類	錯塩	S ₂ O ₃ /Ag の比	濃度	解離恒数	
1) Ag ₃ (S ₂ O ₃) ₂ ⁻	$\frac{3}{2}\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	0.67	0.1M	$1.36 \cdot 10^{-9}$	
2) Ag ₄ (S ₂ O ₃) ₃ ⁼	2Ag ₂ S ₂ O ₃ · Na ₂ S ₂ O ₃	0.75			
3) Ag(S ₂ O ₃) ⁻	$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1			
4) Ag ₂ (S ₂ O ₃) ₂ ⁼	Ag ₂ S ₂ O ₃ · Na ₂ S ₂ O ₃	1			
5) Ag ₄ (S ₂ O ₃) ₅ ⁶⁻	2Ag ₂ S ₂ O ₃ · 3Na ₂ S ₂ O ₃	1.25			
6) Ag ₃ (S ₂ O ₃) ₄ ⁵⁻	$\frac{3}{2}\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{5}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	1.33			
7) Ag ₂ (S ₂ O ₃) ₃ ⁴⁻	Ag ₂ S ₂ O ₃ · 2Na ₂ S ₂ O ₃	1.5			
8) Ag(S ₂ O ₃) ₂ ³⁻	$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{3}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	2			$1.02 \cdot 10^{-13}$
9) Ag ₂ (S ₂ O ₃) ₄ ⁶⁻	Ag ₂ S ₂ O ₃ · 3Na ₂ S ₂ O ₃	2			
10) Ag(S ₂ O ₃) ₃ ⁵⁻	$\frac{1}{2}\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot \frac{5}{2}\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	3			
11) Ag ₂ (S ₂ O ₃) ₆ ¹⁰⁻	Ag ₂ S ₂ O ₃ · 5Na ₂ S ₂ O ₃	3			

- 1) に相当する Na[Ag₃ S₂O₃]₂ · H₂O は非常にわずかに可溶。
- 3) に相当する Na AgS₂O₃ · H₂O はほとんど溶けない。
- 6) に相当する Na₅[Ag₃ S₂O₃]₄ · 2H₂O は容易に溶ける。
- 8) に相当する Na₃[Ag S₂O₃]₂ · H₂O も容易に溶ける。はしがきに述べた従来の説によれば 7) の Ag₂S₂O₃ · 2Na₂S₂O₃ が最終物質のように考えられているが、現在ではつぎの如き反応が考えられている。



瓜生敏三⁽³⁾も電位差滴定により 10) の生成を確かめている。芦原等⁽⁴⁾は Na₂S₂O₃ の濃度小なる時は 8) の、

大なる時は 10) の存在を支持している。

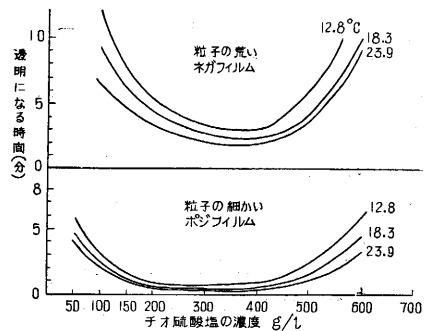
3. 定着速度

定着の過程をつぎの3段階に分けて考えることができる。1) 定着液の乳剤への拡散, 2) ハロゲン銀粒子の溶解, 3) 銀錯イオンの乳剤からの拡散。

定着速度に及ぼす影響にはつぎの如き条件がある。

- 1) 乳剤の性質。
- 2) チオ硫酸ナトリウムの濃度。
- 3) チオ硫酸の相手陽イオンの性質。
- 4) 温度。
- 5) 攪拌。
- 6) 消耗度。
- 7) 他の塩の存在。

まず 1) の乳剤の性質についていえば粒子は細かい方が溶解速度大である。AgI が多いものは溶解しにくいことは既に述べた。2) チオ硫酸の濃度はある程度大なることが望ましいことは (12) 式の示すところであるがしかし濃度が大きくなり過ぎるとまた時間がかかる。3) 温度は高いほど速度大である。これらを示したのが第1図である。図によれば 30% 位の濃度の溶液が最も適当であるから実用の定着液の濃度も大体この附



第1図

近になっている。また温度は高いほど拡散も塩の溶解度も大であるが余り高くなると乳剤膜面が弱るので 20°C 位が最適であろう。

3) チオ硫酸の相手の陽イオンとしてはアンモニウムイオンが迅速定着のために最適である。第5表は Mees の近著からとったものである。

第5表

相手の陽イオン	透明になる迄の時間		14°Cにて透明にする最適濃度		最適濃度 (モル)
	50%	15%	時間	濃度	
Ca ⁺⁺	—	—	4 min	55%	2.1
Na ⁺	2¼ min	6 min	1 min.55s	40%	1.6
K ⁺	—	—	4 min	30%	1.4
NH ₄ ⁺	28 min	1 min.20s	1 min.20s	15%	1.0

チオ硫酸アンモニウムは迅速定着が可能なるのみならず、非常に低い濃度に最適点があるのが特徴である。チオ硫酸アンモニウムの代りにチオ硫酸ナトリウムにその重量の 1/4 の塩化アンモニウムを加えてもよい。

4) 攪拌を行うことは常に新しいチオ硫酸ナトリウム溶液がハロゲン化銀の所に供給されるので定着速度短縮に役立つであろう。第 5 表と同じ著書によれば定着に及ぼす攪拌の作用は第 6 表の如くである。

第 6 表 18°C における透明にする時間におよぼす攪拌の効果

チオ硫酸ナトリウム濃度	フィルム種類	無攪拌	30 s ごとに攪拌	連続攪拌	ブラシ処理
35%	イーストマンパンクロネガ	120 s	120 s	105 s	90 s
35%	イーストマン映画用ポジ	35 s		35 s	30 s
10%	同上	150 s	120 s	90 s	75 s

5) 消耗の程度の定着速度に及ぼす影響。現像液がフィルム膜面に含まれて定着液の方へ入って来るので定着液が稀められる。通常の定着液の最初の濃度が最適濃度より少し低いので、使用と共に次第に定着時間がのびるのは止むを得ない。

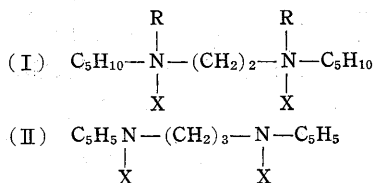
7) 他の物質の存在。中性塩類をチオ硫酸ナトリウム溶液に添加すると濃度が高い時は抑制的に作用し、低濃度にては促進的に作用する。

4. 活性陽イオン添加による定着の促進

Abribat および Pouradier (5) はハロゲン銀乳剤は普通表面が Br⁻ の負電荷で覆われていることから S₂O₃⁼ イオンもこれに近づくには表面荷電をつき破らねばならないので定着に誘導時間を必要とするのにかんがみて適当な陽イオンを定着液に添加することによって定着時間の短縮をはかった。その使用した定着液の処方はずきの如きものである。

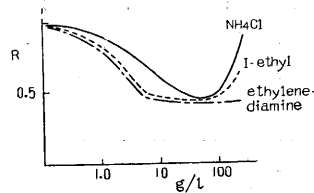
蒸留水を加えて	1 000 cc
結晶チオ硫酸ナトリウム	250 g
無水硫酸ナトリウム	10 g
亜硫酸ナトリウム溶液	35°Bé 5 g
添加剤	xg

この研究に使用した陽イオンはピペリدينおよびピリدينの誘導体でつぎの如きものであった。



R は水素または脂肪基、X は NO₂ または ClO₃ の如き

陰イオンである。これらの添加剤を加えて定着時間の短縮を加えぬ場合を 1 として比較した所を第 2 図に示す。



第 2 図

この図は NH₄Cl と (I) の R に C₂H₅ の入ったもの、およびエチレンジアミンを添加した場合であるが、いずれも定着時間を短縮する。添加剤の効果はチオ硫酸の濃度が高くなるほど低下する。つぎに添加剤を 40 g/l の割合に、250 g/l の濃度のチオ硫酸ナトリウムに加えた時の短縮率を第 7 表に示す。

第 7 表

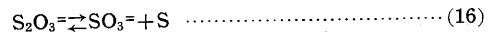
促進剤	R	促進剤	R
促進剤なし	1.0	I (C ₂ H ₅)	0.46
I (H)	0.45	I (C ₄ H ₉)	0.51
I (CH ₃)	0.44	I (isoamyl)	0.70

5. 本研究室におけるチオ硫酸アンモニウム添加の実験

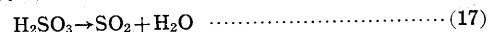
最近液状の Rapid Fixer が販売されているが、これはチオ硫酸アンモニウムである。これを用いた定着液処方の一つとして

温水 (35°C)	600 cc
Rapid Fixer	200 cc
無水亜硫酸ナトリウム	10 g
水酢酸	15 cc
ホウ酸	7.5 g
カリウム明ばん	15 g
水を加えて	1 000 cc

この処方ある通信社で使用したところ、印画紙の露光した所が一面にセピア調に変色した。水酢酸を 15 cc/l から 10 cc/l に減じたところの現象は起らなくなったが、まだ部分的に赤変、青変することがあると報告された。この変色はつぎの式に従って分解する S にもとづくことが想像される。



亜硫酸の添加はこの分解を妨げるが、酸性が強すぎると



となって SO₃⁼ が減ってくる。さらにこの (16) 式に従う分解はフェロタイプにて 100°C 前後に加熱することにより促進される。

筆者の研究室ではつぎの如き各種の定着液をつくった。

F-1	R. F	100 cc
	水	400 cc
F-2	前記 R. F. の処方通り	
F-3	無水亜硫酸ナトリウムを F-2 の 5 倍とする。	
		(50 g)

- F-4 氷酢酸を処方¹の1/5とする。氷酢酸 (3.0 cc)
 - F-5 氷酢酸を処方¹に対し 20 cc 多くする。(35 cc)
 - F-6 氷酢酸を処方¹に対し 100 cc 多くする。(115 cc)
- これらの液の pH を測定すると第 8 表の如くである。

第 8 表

種類	pH	状態
R. F. のみ	6.19	透明に近い
F-1	6.29	"
F-2	4.10	"
F-3	5.83	Na ₂ SO ₃ の不溶解分あり
F-4	4.60	透明に近い
F-5	3.80	放置後 2 日で白濁
F-6	3.38	直ちに白濁(硫黄の析出)

これらを試験するにはつぎの如き条件を採用した。

- 密着用印画紙 利根
- 露光 5 s
- 現像液 D-72 (1:1)
- 温度 20°C
- 現像時間 1.5 min
- 現像停止浴 10 s
- 水洗後定着 20 s
- 水洗 30 s 2 min

停止浴としてはつぎの 2 種を用いた。

- S-1 3% 液
 - 氷酢酸 15 cc
 - 水 500 cc
- S-2 8% 液
 - 氷酢酸 40 cc
 - 水 500 cc

これらの処方にて定着せる後の状況を第 9 表に示す。

これを見ると[F-3 (pH 5.83) および F-4 (pH 4.60) 位では変色しないがこれより酸性側に於ては変色しやすく、またアルカリ側でも変色する可能性がある、すなわち迅速定着液の使用に当っては pH の調節が重要であることが判る。F-6 定着液にて定着、水洗した印画紙を 40~50°C に加温すると 20 分間でセピア色になった。この実験の結果 F-3 程度の酸性度で亜硫酸ナトリウムを多くして分解を防ぐことが望ましい。

6. 迅速水洗

現像、定着を迅速に行う以上水洗をも短縮することが望ましい。普通フィルムの完全な水洗を行うには流水にて 1 時間以上を必要とする。しかし水洗によって水溶性錯塩が取除かれる率ははなはだ大であって残留ハイボは指数函数的に減少するから 1 分間位の水洗を行えば、すでに相当減少している筈である。

この実験においてはバナジウム現像を 15 s で行い、そののち停止浴 10 s、定着液 20 s 位行ったものである。印画紙、映画用ポジフィルム乳剤の如く乳剤膜薄く、粒子が細かいものについては充分と考えられるが、ネガフ

ィルムなどについてはこれでは不充分であろう。

しかしなおこういう迅速処理の後には酸化物によってチオ硫酸塩を亜硫酸または硫酸塩として拡散を容易ならしめ、また多少膜中に残留しても無害であるようにしなければならぬ。酸化物としては過酸化水素が推奨される。

HE-1

- 水 500 cc
- H₂O₂ (3% 溶液) 125.0 cc
- アンモニア (濃アンモニアを 9 倍にうすめる) 100.0 cc
- 水を加えて 1.000 cc

定着水洗を行った後この液に 6 min 浸漬する。なお残留ハイボの試験をするには過マンガン酸カリウムを用いその色が褪色することによりハイボの残留することを知らるのである。その一処方につきの如きものがある。*

第 9 表 (+) は変色状態を示す

定着液種類	停止浴 S-1 水洗 30 s	停止浴 S-1 水洗 2 min	停止浴 S-2 水洗 30 s	停止浴 S-2 水洗 2 min
F-1	変色せず	変色せず	変色せず	変色せず
F-2	未感光部少し黄変 (+)	"	全体に淡く黄変 (++)	変色せず
F-3	変色せず	"	変色せず	"
F-4	"	"	全体に淡く黄変 (++)	全体に僅に黄変 (+)
F-5	全体に黄褐色 (++++)	"	全体に黄褐色 (++++)	未感光部に僅かに黄変 (+)
F-6	" (++++)	全体に黄褐色	" (++++)	全体に黄褐色 (++++)

- * 蒸溜水 1 000 cc
 - KMnO₄ 0.5 g
 - KOH 1.0 g
- (1955. 5. 25)

文 献

- (1) F. Valenta, Monatsh. Chem. 15, 249 (1894)
- (2) H. Chateau & J. Pouradier, Sci. Ind, Phot. 24, 129 (1953) *
- (3) 瓜生敏三, 日本写真学会誌. 14, 114 (1952)
- (4) 芹原, 同誌 14, 125 (1952)
- (5) M. Abribat & J. Pouradier, RPS Centenary Conference (1953)

正 誤 表 (6 月号)

頁	段	行	種 別	正	誤
22 表 3	左	下 1	本 文	5 ²	52
		上 8	ニ ュ ー ス	爆薬爆発の	燥薬燥発の
		下 6	筆 者 紹 介	末岡	末岡