

# バナジウムによる現像

菊 池 真 一

## 緒 言

写真の現像薬は現在では環状有機化合物の中できわめて特殊の構造を持つもの(メトール, ハイドロキノンの如き)がアルカリ性に使用される。しかしむしろ写真発明の初期においてはくえん酸第1鉄, 硫酸第1鉄の如き無機金属イオンがもっぱら使用された。最近の現像薬に関する研究は一方に Phenidone (1-Phenyl-3-pyrazolidone) を発明したが他方に V<sup>++</sup>による現像が主として Eastman Kodak にて行われはじめた。この現像液はきわめて迅速 (10数秒) に働くこと, 電解還元により循環使用されること, 酸性にて働くことなどを特徴とする。

## I 現像の可能性と酸化還元電位

写真の現像は化学的にいえば還元作用であるから, その能力は酸化還元電位によって推測することができる。Reinders<sup>(1)</sup>, Abribat<sup>(2)</sup> などによれば潜像を持つ臭化銀粒子を還元するには少なくとも標準水素電極に対し +0.120 V より卑でなければならぬ。筆者は多くの現像指定処方溶液は -0.8~0.14 V の間に酸化還元電位を持つこと<sup>(3)</sup>, メトール, ハイドロキノン現像液は -0~-0.2 V 位にあることなどを報告している<sup>(4)</sup>。

Pierre Roman<sup>(5)</sup> はバナジウムイオンの現像可能性をつぎのように論じている。金属イオンには多価に変化するものが多い。いま例をあげてその標準電位を示すと,

Fe <sup>+++</sup> +e→Fe <sup>++</sup>	E=+0.772 V	
Sn <sup>++++</sup> +2e→Sn <sup>++</sup>	+0.120	, pH=0
	-0.700	, 11
Ti <sup>++++</sup> +e→Ti <sup>+++</sup>	0.03	, 1~3
W <sup>6+</sup> +3e→W <sup>+++</sup>	0	, 0
V <sup>+++</sup> +e→V <sup>++</sup>	-0.2	, 0
Ti <sup>+++</sup> +e→Ti <sup>++</sup>	-0.400	, 1
Cr <sup>+++</sup> +e→Cr <sup>++</sup>	-0.40	, 0
	-0.520	, 3

これらの中で電位が貴なるものは還元力なく, 余り卑なるものはカブリを生じる。V<sup>+++</sup>→V<sup>++</sup> の電位はもっとも適しているように思われる。両型において可溶性でなければならぬ。金属タングステン是不動態になり, 実験室で普通に使われる活性形はタングステン酸である。

Bernhardi-Grissons<sup>(6)</sup> の示した方法はタングステン酸

を HF 中で陰極還元によって還元形に導くのであるが, 磁製隔膜を使う場合には HF が使用できない。

Polidori<sup>(7)</sup> の方法は陰極還元によって 3 塩化チタンを得るのであるが, この方法は簡便だが収量が悪い。(30% 位)電解的方法で 2 価のチタンを得る方法は記載がない。クロムは白金極を用いて還元するに収量悪く, Cr<sup>+++</sup> の濃度の低いこと, この系の不安定なことにより推賞されない。こうして見るとバナジウムが一番よいことが判る。

## II バナジウム溶液の作り方

バナジウム溶液を作るのには 2 つの方法がある。

### a. 金属バナジウムから

まず塩をつくろうと望む酸中にバナジウム陽極として電解する。この方法を採用した例には Schlucht, Brierley<sup>(8)</sup>, Piccini および Marino がある。陽極液は稀釈されるのを避けるために多孔質の器によつて陰極溶液から分離する。この方法で純粋な化合物を得るが, こうして得た塩は常に 4 価である。

### b. バナジン酸から

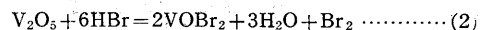
バナジン酸を沸騰した水溶液中で臭化水素水で還元する。この方法は簡単で容易であるが, 多量の臭素ガスを発生する。塩化物をもってすることもできるが, いずれにしてもバナジン酸の溶解は 4 価バナジウムへの還元にのみ基因しないようである。

硫酸塩を得るには無水バナジン酸を適当濃度で硫酸中に懸濁し, 亜硫酸ガスを吹込む。他の塩もその対応する酸の中に V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を懸濁して亜硫酸ガスを吹込めばよい。つぎに一例を述べると, 200 ml の HBr 48% 溶液に 40 g V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を加え SO<sub>2</sub> ガスを V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> が完全に溶解する迄吹込む。溶解すると色は濃青色になる。これを蒸留水にて 100 ml に稀める。この溶液は大体つぎのような濃度になっている。V 0.44 M, 臭化物 Br<sup>-</sup> 1.55 N, SO<sub>4</sub><sup>=</sup> 0.20 M この反応はつぎの如くであろう。

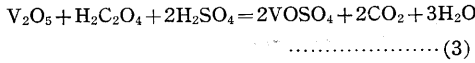


この方法は SO<sub>2</sub> が残るとつぎの段階 (4 価の V を 2 価に迄還元する時) において H<sub>2</sub>S を生じやすく, またカブリの原因にもなりうるから, 溶解後加熱して充分過剰の SO<sub>2</sub> を追出さねばならぬ。

前述の沸騰した臭化水素にて還元する方法は



の如くで臭素ガスが発生し容器の腐蝕および有害性の問題があるので、硫酸酸性の蓚酸で還元することもある。

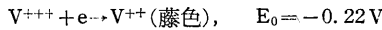
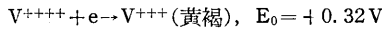


蓚酸を用いる処方の一例を述べると

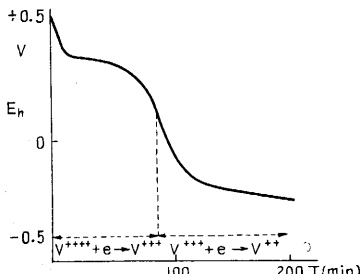
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40 g
HBr (48%)	68 ml
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (95%)	68 ml
水を加えて	1 l

28 g の蓚酸を V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> を溶解するために加える。

つぎの4個のバナジウムから2個の目的のイオンに還元するには電解還元を用いる。



電解は素焼隔膜を用い4個バナジウム溶液を陰極室に硫酸を陽極室におき、鉛極を用いて電解する。陰極電位を甘汞極と組合わせた白金極により測定した結果を第1図に示す。

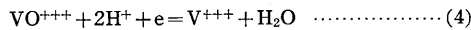


第1図 4個イオンの電解における陰極電位の変化

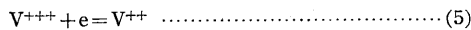
	電解前	電解後
Br <sup>-</sup>	1.55 N	1.35 N
SO <sub>4</sub> <sup>=</sup>	0.20 M	0.17 M
V <sup>++++</sup>	0.44 M	—
V <sup>+++</sup> + V <sup>++</sup>	—	0.42 M
V <sup>++</sup>	—	0.37 M

註 液量 500 ml, 電流 4.1 A

また別の実験例は陰極面積 0.12 m<sup>2</sup> で 250 A/m<sup>2</sup> の陰極電流密度、電流は 30 A, 端子電圧 5~6 V に保った。電流効率 70% にて現像液を 1/hr の割合にて供給した。この還元は2段に行われ第1段の

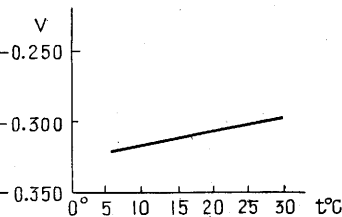


の反応は非常に容易に、理論電氣量よりやや多い程度で行われるが、つぎの反応



はなかなか完成しないので電流効率も50%または以下である。

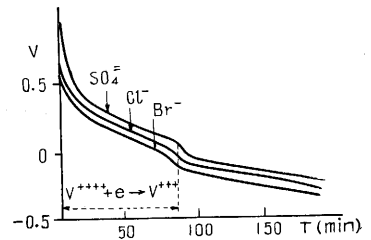
酸化還元電位に及ぼす温度の影響は第2図の如く温度が上るにつれて直線的に貴にな



第2図 酸化還元電位に及ぼす溶液の組成 温度の影響  
Br<sup>-</sup>=1.35 N, SO<sub>4</sub><sup>=</sup>=0.17 M  
V<sup>+++</sup>+V<sup>++</sup>=0.42 M, V<sup>++</sup>=0.37 M

る。

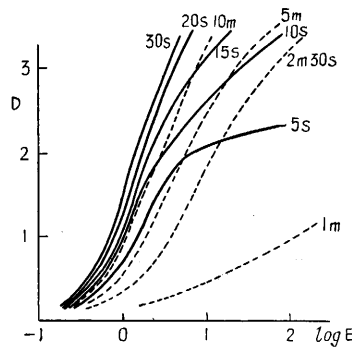
つぎに陰イオンの種類による陰極電位の変化は第3図の如く SO<sub>4</sub><sup>=</sup> が一番貴であり、Cl<sup>-</sup> これにつき Br<sup>-</sup> が一番卑である。



第3図 陰極液の組成と電位  
硫酸 75 ml 最初の酸度 5.8N  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 20 g  
HCl 10 ml Cl<sup>-</sup>につき 3N  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 20 g SO<sub>4</sub><sup>=</sup>につき 0.2M  
HBr 160 ml Br<sup>-</sup>につき 2.4N  
V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 20 g SO<sub>4</sub><sup>=</sup>につき 0.2M

### III バナジウム現像液の写真的特性

Kodak ポジフィルム No. 1301 を Eastman II-B 感光計にて露光を与え、バナジウムにて現像し、Capstaff 濃



第4図 ポジフィルムの現像特性  
実線 バナジウム, 点線 D-16

度計にて2.9まで濃度を測定結果をD-16にて現像した結果と比較したものを第4図に示す。なお濃度3以上は光電濃度計を使用した。

D-16 は映画ポジ用現像液でつぎの処方によ

る。

D-16	温湯 (50°C)	750 cc	
	メトール	0.3 g	
	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub>	40.0 "	原液のまま
	ハイドロキノシ	6.0 "	使用し,
	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	18.7 "	20°Cで
	KBr	0.9 "	5~9分
	くえん酸	0.7 "	
	異性重亜硫酸カリウム	1.5 g	
	冷水を加えて全量	1000 cc	

図から判るようにバナジウム現像液は普通の現像が数分かかる所を15~20s位で達成する。非常に迅速な現像を行い得るのが特徴である。バナジウム現像液は V<sup>++</sup> 0.42 M, 1.35 M HBr, 0.17 M硫酸の溶液である。第4図の結果を表にするとつぎの如くである。

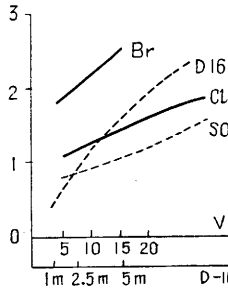
現像液名	現像時間	カブリ	感度(註)	r
VBr <sub>2</sub> 15°C	5 s	0.02	21.8	1.85
	10	0.03	28.2	2.41
	15	0.06	30.2	2.74
	20	0.06	34.5	2.82
	30	0.07	36.2	3.27
D-16 20°C	1 min.	0.02	4.78	0.735
	2 m 30 s	0.03	10	1.80
	5 m	0.03	17	2.3

10 0.05 24 2.81

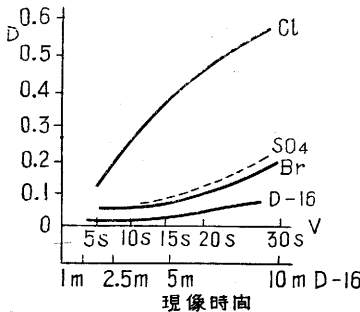
(註) 感度はカブリの上 0.3 の濃度を与えるに要する  $E(Ix.s)$  より  $S=10/E$  をもって示す。

乳剤の感度が増すこと、現像時間を延ばすとカブリがやや増すこと、15 s 以下の現像時間では肩が曲がるなどの特徴がある。

前に掲げた他の無機化合物を現像液として使用した場合を述べると  $TiCl_3$  は現像薬として中庸で酸化系が膜中に沈澱して濃度が良く測定できぬ程である。しかし  $TiBr_3$  は現像に有効であるかも知れない。

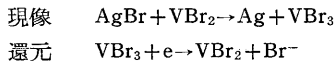


第 5 図 現像時間と濃度 ( $\log E=0.46$ )



第 6 図 現像時間とカブリ

第 5 図はバナジウムの塩化物、臭化物、硫酸塩を用いた場合、現像時間と濃度の変化、第 6 図は現像時間とカブリの変化である。これを見ると臭化物はカブリ少なく濃度大きく最も有利であることが判る。たしかにつぎの式の示すように、臭化物が現像過程と還元過程が可逆的に行くものと思われる。



B. 温度の影響

バナジウム現像における温度の影響は第 7 図にカブリを示したが  $15^\circ C$  を越えると急激にカブリが増加する。このことは一つには系の酸化還元電位が温度上昇とともに卑になることと他方  $AgBr$  が高温において  $HBr$  に溶解度が増すことに帰因する。

C. 臭化水素の濃度

臭化バナジウム現像液中で  $AgBr$  は 2 つの相反する作用をうける。臭化水素酸は臭化銀を溶解する方向に働くが、次亜バナジウム酸塩は金属状態に還元する傾向を持つ。現像液の  $Br^-$  の変化による現像特性を第 8 図に、また

$VBr_2$  の濃度の変化による特性を第 9 図に示した。これによると  $Br^-$  の濃度の少ない程、 $VBr_2$  の濃度の大きくなる程感度が大きであることが判る。

IV 現像速度

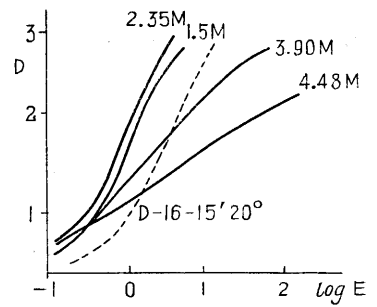
バナジウム現像液による現像速度は非常に早く誘導期はほとんどない。また 20 s 以上現像しても濃度はほとんど増さない。臭化銀粒子は負に帯電して有機現像薬の負イオンを反撥するが  $V^{++}$  は正荷電なるために、この表面電荷に煩らわされることなく現像が進むものと思われる。

$VBr_2$  現像液は表面のみならず内部潜像をも現像する。この現像液が迅速で感度も大にするところから現像後の粒子の大きさが問題になるが 2000 倍の拡大をしても普通現像液と余り差はなかった。しかし  $VBr_2$  により現像された銀の被覆力が大であるから恐らく特別な構造を持つであろう。

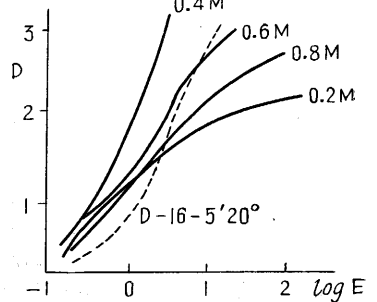
Fortmiller および James<sup>(11)</sup> は、バナジウム現像が迅速に行われるので、刻々に変化する濃度をハロゲン銀に作用しない赤外線と光電池を利用して測定した。光源は Bausch および Lomb の顕微鏡用光源からの光を 3 cm の水槽、2 枚の Wratten 87, 1 枚の Wratten 25, 1 枚の Wratten 29 フィルターを通し赤外線のみをフィルムを通し、IP 22 光電管に受ける。増幅して Brown の記録計に入れる。

現像による銀画像の濃度増加は  $D_\infty$  に 2.7 をとる時、1 次反応になる。

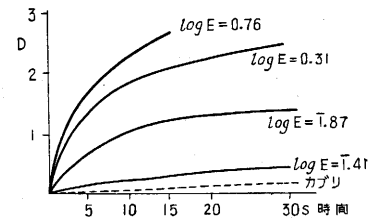
$$D = D_\infty (1 - e^{-kt})$$



第 8 図  $Br^-$  の濃度 (1.5~4.48N) の変化する場合の現像特性点線は D-16

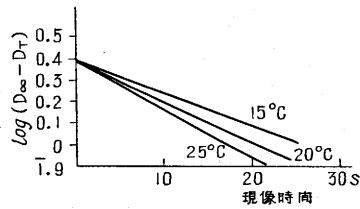


第 9 図  $VBr_2$  の濃度 (0.2~0.8M) の変化する場合の現像特性



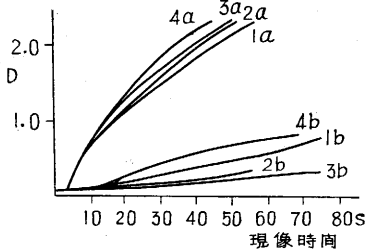
第 10 図 現像時間の濃度曲線

第 11 図に 0.1M  $V^{++}$ , 0.38 M HBr, 0.05M  $H_2SO_4$  の現像液にて 3 つの温度において上式が適用されるのを見る。



第 11 図 現像時間と濃度の関係数は使用した温度範囲で 1.5 である。  $\log_e k$  を絶対温度の逆数につき描くことにより現像の活性化エネルギーとして 6.5 kcal/mole を与える。

拡散がバナジウムイオン現像において速度を決定する

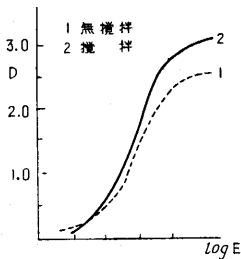


第 12 図 現像における臭素イオンの効果  
 1: KBr なし                    3: 0.058M  
 2: 0.012M KBr                4: 0.35M KBr  
 a:  $\log E=0.75$  に露光する  
 b: カブリのみ

要素であると思う。  $Br^-$  を少し加えた時に現像速度が増すことが第 12 図に示されるが、カブリも  $Br^-$  が 0.058M 迄は減少するがそれより濃いとカブリが逆に増す。普通の有機現像液においてカブリ防止剤として用いられる benzotriazole および 6-nitrobenzimidazole などは無効であるが 0.05 g/l 程度の KI を加えるとカブリを抑制できる。

攪拌の影響

A. Rasch および Crabtree (12) によれば攪拌により濃度は増大する。しかしこの現像液は非常に空気酸化を受けやすいので窒素気流中で処理しなければならない(第 13 図)。

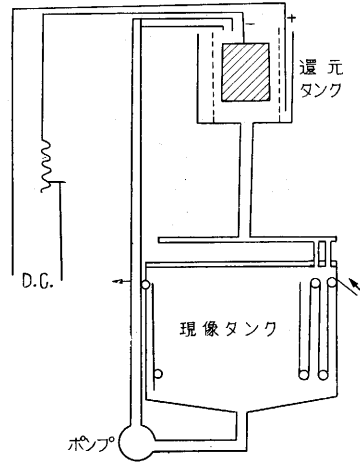


第 13 図 現像における攪拌の影響  
 1. 無攪拌 2. 攪拌

V バナジウム現像装置

バナジウム現像液は前述のように迅速現像液であるから、映画用などに自働現像機中で使用するのが適当である。バナジウム現像液は硫酸、臭素など腐蝕性が大きであるから現像部分は耐蝕物質、たとえば Plexiglas と Type 316 不銹鋼の如きものを使用せねばならぬ。現像を終ったバナジウムは回収タンクで電解還元を行い再び循環する。フィルムが現像液を持去るので 35 mm フィルムの 0.3 ml/ft 位の割で補充せねばならぬ。第 14 図に装置の一例を示す。現像後に水を噴霧させて停止浴とする。ついで定着、水洗、乾燥すること常法の如くである。

適当なバナジウム現像液処方 Eastman Fine Grain Release Positive Film を 60°F 15~20 sec にて現像し、現像速度は 6 ft/min 位であった。(1954. 10. 14)



第 14 図 現像および回収タンク

文 献

- (1) W. Reinders: J. Phys Chem., 38, 783 (1934)
- (2) M. Abribat: Sci. Ind. Phot., 6, 140 (1935)
- (3) 亀山直人・菊池真一: 工化
- (4) 菊池真一・浮橋寛: 工化 51, 1 (1948)
- (5) P. Roman: Sci. Ind. Phot., 23, 417 (1952)
- (6) Bernhardt-Grissons: 論文, ベルリン (1910)
- (7) Polidori: Zeits. anorg. Chemie, 19, 306 (1899)
- (8) Brierley: J. Chem. Soc., 49, 822 (1886)
- (9) Piccini: Zeits. anorg. Chemie 19, 204 (1899)
- (10) Piccini & Marino: Ibid., 32, 55, 71 (1902)
- (11) L. J. Fortmiller & T. H. James: Roy. Phot. Soc. Centenary Conference (1953)
- (12) A. A. Rasch & J. I. Crabtree: S. M. P. T. E., 62, 1 (1954)

表紙写真

臭化銀の結晶をゼラチン中で、できるだけ大きく育て、これを稀薄現像液でわずかに現像した図であって、ここにおもしろいのは、白と黒との一つおきの模様が現れたことである。同じように見える面が半面像で、違っているのかも知れない。

菊池 真一 (第 4 部)