

# 写真で利用される化学反応

## ① ろ紙に像を写そう(白黒写真の原理)

**【試薬】** 0.2mol/L 硝酸銀水溶液、1.0mol/L 塩化ナトリウム水溶液、1.0mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液(ラベルなし)、

**【器具】** シャーレ(3)、ピンセット、像が描かれた OHP シート片、OHP、紫外線ランプ、キッチンペーパー

### 【操作】

- (1) ろ紙を 0.2mol/L 硝酸銀水溶液に浸し、取り出してキッチンペーパーで水分をふき取る。
- (2) (1)のろ紙を 1.0mol/L 塩化ナトリウム水溶液に浸し、取り出してキッチンペーパーで水分をふき取る。
- (3) OHPの上にフィルムをのせ、その上に(2)のろ紙をのせて、5分程度感光させる。
- (4)十分に光にあてたろ紙を取り出し、1.0mol/L チオ硫酸ナトリウム水溶液に浸す。キッチンペーパーで水分をふき取り、乾燥させる。

## ② 色の三原色と色素の合成(カラー写真の原理)

- (1) 光の三原色と色の重なりを観察する。
- (2) 3色フィルムを重ねることにより、色が鮮やかになることを観察する。

### 【準備】

- アルカリ性現像液:0.5mol/L 炭酸ナトリウム水溶液 100mL に耳かき一杯程度の N,N-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン二塩酸塩を加えて溶かす。(調整済み)
- 発色試薬:100mL 三角フラスコに 3-メチル-1-(4-スルホフェニル)-2-ヒラゾリン-5-オン(マゼンタ)、p-メトキシフェノール(シアン)、アセトアニド(イエロー)を 0.02gとり、それぞれにメタノール 60mL 加えて攪拌する。(調整済み)
- 酸化剤:短い試験管に 0.2mol/L 硝酸銀水溶液を2滴とり、蒸留水 10mL を加えて攪拌する (**要調整**)

### 【色素の合成】

- (3) 発色試薬をそれぞれ試験管に 3mL ずつとり、アルカリ性現像液を 0.5mL ずつ加える。
- (4) 変化が穏やかなことを確認したら、調整した酸化剤(希釈硝酸銀水溶液)を 3 滴ほど加える。

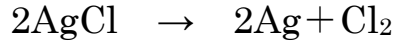
### 【発色・現像】

- (5) ろ紙に発色試薬をしみこませて乾燥させる。
- (6) 乾燥させたろ紙に、酸化剤を用いてキャピラリーで文字などを書く。
- (7) アルカリ性現像液をシャーレにとり、(5)のろ紙を浸す。
- (8) 発色した像が得られたら、1.0mol/L 酢酸に浸す。

## 【解説】

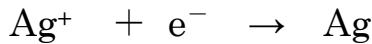
### ● 写真の原理

ハロゲン化銀の感光性はよく知られており、一般の写真フィルムには**臭化銀**が用いられている。今回実験で用いたのは**塩化銀**であり、感光性は臭化銀よりも弱いので実験室のような明るい場所でも操作ができる。一般的なフィルム写真におけるプリント操作は、**露光** → **現像** → **停止** → **定着**という流れで行われる。**露光**とは、光をあててハロゲン化銀が還元される現象で、次の反応式で表す。



通常の写真ではこの作業は一瞬で終わるが、今回の実験では感光性の低い塩化銀を用いているため、5分または30秒という比較的長めの時間で露光させている。現像を用いない場合、像を得るためには十分な露光時間が必要であり、初期の写真で長時間「カメラの前で動いてはいけない」と言われたのは十分な露光時間を確保するためである。

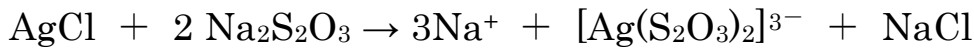
**現像**とは、短時間光をあてることによって生じる**潜像**が現像液で還元されることにより大きな粒子に成長する過程であり、**還元剤**を用いて行われる。



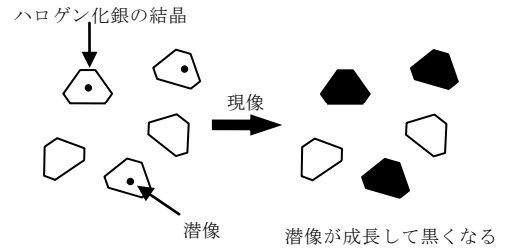
ハロゲン化銀の結晶に光があたると還元され銀が析出するが、光があたらない部分はハロゲン化銀のままである。これを還元剤に入れると、露光によって生じた銀の微粒子が優先的に還元されて銀の大きめの結晶に成長する。この部分が黒くなり、像を得ることができる。

**停止**とは、現像を停止する作業で、一般的に強い**酸性溶液**に浸すことにより行う。還元剤で用いられる試薬は、一般的にアルカリ性で活性が大きくなるため、液性を酸性にすると現像反応を停止することができる。

**定着**とは、未反応のハロゲン化銀を取り除く作業である。ハロゲン化銀はハイポと呼ばれる**チオ硫酸ナトリウム**と反応して**錯イオン**をつくることが知られており、反応させて溶液中に溶かし出すことにより取り除いている。



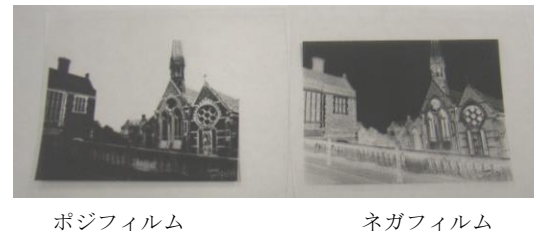
この反応に用いるチオ硫酸ナトリウムは酸性溶液中で硫黄を析出してしまうので、現像→停止の作業を行った後に定着を行う場合、表酢酸を十分に洗い流す必要がある。



### ● ネガ(陰画)とポジ(陽画)

フィルムから像が転写される時、もとの画像が黒い部分には光があたらず白い部分に光があたるため、白黒反転した像になる。本来見える姿と同じ像の場合を**ポジ(陽画)**、白黒反転した像を**ネガ(陰画)**という。

フィルム写真では、カメラに取り込まれた光はフィルム上にネガとして記録される。得られたネガフィルムに光を通して印画紙にプリントするとポジの像が得られる。



### ● 写真の歴史

写真の起源については諸説あるが、技術的に確立されるのは1830年代に広く知られるようになるダゲールによる**ダゲレオタイプ**、タルボットによる**カロタイプ**であり、その後スコット・アーチャーによる**コロジオン法**が広く用いられるようになる。これらの概要は以下のとおりである。

#### 【ダゲレオタイプ】

銀メッキした銅板をきれいに磨き、ヨウ素の蒸気にさらしてヨウ化銀を生成したものに撮影を行う。その後、水銀蒸気で現像しハイポで定着を行う。

#### 【カロタイプ】

硝酸銀水溶液をしみ込ませた紙をヨウ化カリウム水溶液で処理し撮影を行う。硝酸銀、酢酸、没食子酸の混合溶液で現像し、ハイポで定着を行う。

#### 【コロジオン法】

綿火薬とエーテルの混合物をアルコールに溶かしたコロジオンにヨウ化カリウムを添加したものをガラスに塗り、乾燥する前に硝酸銀溶液に浸す。湿っている間に撮影し、没食子酸で現像、ハイポで定着を行う。

【解説】

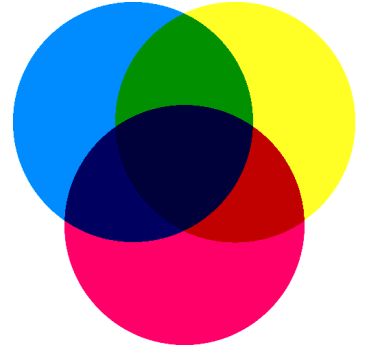
● 光の三原色

光の三原色は**赤(Red)**、**緑(Green)**、**青(Blue)**であり、頭文字をとって**RGB**ということが多い。この3色の色合いによって、多彩な色を表現している。RGBの3色を加えていくと徐々に明るくなり、3色を加えると白色になる。このように得られる色を加法混色という。光の場合はこの手法により、ほぼすべての色を表現できる。テレビやパソコンなどのカラー液晶画面を拡大して見ると、RGBの3色に分かれていることがわかる。それぞれの素子がそれぞれの色をどの程度の強度で発光させるかによってカラー画像を表現している。



● 色の三原色

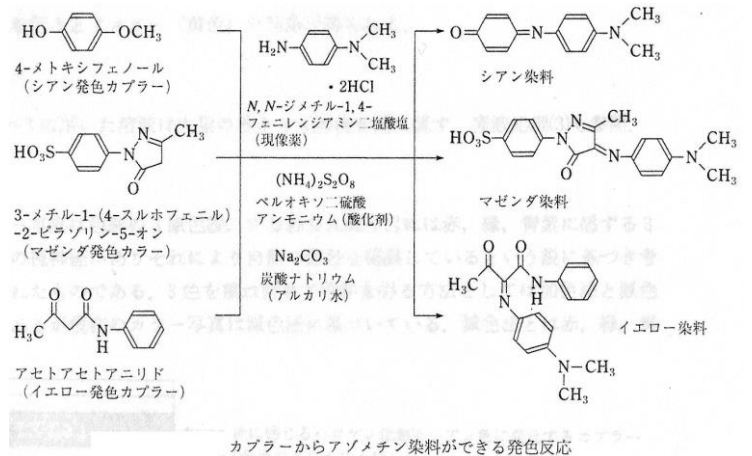
色の三原色は**青緑(Cyan)**、**赤紫(Magenta)**、**黄色(Yellow)**であり、頭文字をとって**CMY**ということが多い。この3色の色合いによって、多彩な色を表現している。CMYの3色を加えていくと徐々に暗くなり、3色を加えると黒色になる。このように得られる色を減法混色という。絵の具やペンキのように色を混ぜてつくるときはこの手法になる。カラー写真や印刷に利用されている。カラー印刷の色の部分を拡大して見ると、CMYの3色の点によって構成されていることがわかる。それぞれの素子(点)がいくつ存在しているかによってカラー画像を表現している。



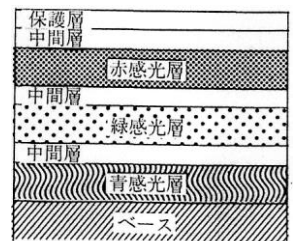
● カラー写真の原理

一般的なフィルム写真におけるプリント操作は、**露光** → **現像** → **停止** → **定着**という流れで行われ、生じた銀の粒子が黒い点となって存在することによって像を作成している。この銀の微粒子がCMY3色の点になることによってカラー写真は構成されている。

今回の実験において、色が発色するのはそれぞれの色の発色カプラーが現像液中に存在するN,N-ジメチル-1,4-フェニレンジアミン二塩酸塩と**カップリング反応**を行い、CMYそれぞれの色の染料が生成するためである。それぞれの発色カプラーとその反応は、右に示す。



それぞれの色を発色させるために**酸化剤**を加えている。上記の反応ではペルオキシ硫酸アンモニウムを加えているが、今回の実験では硝酸銀水溶液を加えている。この反応では加えた希釈硝酸銀水溶液が、露光によって銀の微粒子(潜像)を生じ、酸化剤としての役割を行う。露光によって銀イオンが銀の微粒子に還元されることにより、カップリング反応が起こり、発色する。実際のフィルムは**多層構造**をしており、CMYそれぞれの発色層が存在する。それぞれ発色したい光によって感光しやすい感光剤を利用して銀の潜像をつくり、現像液内でその潜像を還元することにより発色物質を生成している。



● 終わりに

この実験を通して、「ハロゲン化銀の性質」、「カップリング反応」、「錯イオンの生成」、「酸化還元反応」など高校化学で学習する反応を様々な現象について複合的に学習することもできる。本校では付属校という利点もあり、高校3年生の文系進学希望者対象の理科として、「生活と科学」という授業を実施しており(現学習指導要領の「科学と人間生活」が実施される前から行っている)、その中で実際に行っている授業を今回の実験講座向けにアレンジしたものである。文系向きなので反応まで詳しくは学習しないが、理系の生徒なら原理の説明まですると、発展的な内容として活用することも可能であると思われる。

【参考文献】

- ・バーモンド・ニューホール, 写真の夜明け, 朝日ソノラマ, 1981
- ・クエンティン・バジャック, 写真の歴史, 創元社, 2003
- ・実験で学ぶ化学の世界3～有機・高分子化合物の化学～, 丸善, 1996