

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ANALISIS CUANTITATIVO DE LOS REVELADORES FOTOGRAFICOS

T E S I S
Que para obtener el Título de :
Q U I M I C O
P R E S E N T A :
Laura Bertha Reyes Sánchez .
1 9 7 5

297



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

CLAS. Tesis
ADQ. MH 285
FECHA ~~10~~ ~~1975~~ 283
PROC. ~~10~~ ~~1975~~



QUINTO.

JURADO ASIGNADO ORIGINALMENTE SEGUN EL TEMA :

Presidente Ing. Guillermo Hernández Angeles

Vocal Ing. Alberto Obregón Pérez

Secretario Q. Alicia Benitez de Altamirano

1er. Suplente Q. Elvia Martínez Izaguirre

2do. Suplente Q. Maria Luisa Flores Garciadiego

Sitio donde se desarrollo el tema : CETENAL

Sustentante : Laura Bertha Reyes Sánchez

Asesor : Alberto Obregón Pérez

**Agradesco Profundamente
A mis Padres y Hermanos .**

..... A Papa Ton.

A LOS MAESTROS :

Ing. Alberto Obregón Pérez

Q. Alicia Benitez de A.

Ing. Guillermo Hernández Angeles

Por su valiosa Cooperación.

INDICE GENERAL

	Pag.
I. - Introducción	1
II. - La Lúz	6
a). - Energía Radiante	
b). - Teoría Ondulatoria de la Radiación Electromagnética de Maxwell y Newton.	
c). - Mecánica Ondulatoria de D'Broglie y Schrodinger.	
d). - Teoría Cuántica de la radiación Electromagnética.	
III. - Teoría de la Imágen Latente	13
a). - Materias Fotosensibles.	
b). - Distintos tipos de soportes.	
c). - Emulsiones Fotográficas, y su Aplicación en los Soportes .	
d). - Composición de las Emulsiones.	
e). - Imágen Latente.	
IV. - Teoría del Revelado	23
a). - Consideraciones Químicas	
1. - Naturaleza del Agua.	
2. - Potencial Hidrógeno.	
3. - Potencial de Oxido - Reducción.	
b). - El revelado y Substancias Reveladoras.	
c). - Composición de los Baños Reveladores.	
V. - Análisis Cuantitativo de los Reveladores Fotográficos	39
a). - Análisis Cuantitativo de Hidroquinona en Reveladores Fotográficos.	

- b). - Análisis Cuantitativo de Metol en Reveladores -
Fotográficos.
- c). - Análisis Cuantitativo de Carbonato en Reveladores
Fotográficos.
- d). - Análisis Cuantitativo de Acido Bromhídrico en Reve-
ladores Fotográficos.

VI. - Conclusiones

67

Bibliografía.

" ANALISIS CUANTITATIVO DE LOS REVELADORES FOTOGRAFICOS "

I. - INTRODUCCION :

A través de los años desde 600 A. C. hasta 1661 D. C. , hubo muchas personas con deseos de describir la composición de la materia, y realizaron varios intentos, aventurando a la vez conceptos acerca de diferentes aspectos de dicha composición.

Empédocles en el 450 A. C. , ya afirmaba que la materia estaba constituida por cuatro elementos principales : Aire, Fuego, Tierra y Agua. Aristóteles en el 348-322 A. C. , dijo que la materia contenía una esencia básica, la cual tenía los cuatro atributos primarios de la materia : Calor, Frio, Sequedad y Humedad, y combinaciones de éstos en pares, daba lugar a los cuatro elementos de Empédocles.

Estas ideas pueden parecer absurdas hoy, sin embargo no hubo una mejor definición o explicación de la materia, ni nadie jamás osó dudar de ellas, hasta 1661, cuando Roberto Boyle definió " compuestos " y " elementos " . Para Boyle, los elementos eran las formas más simples de la materia, y ellos podían combinarse para formar compuestos.

Durante los siglos XVII y XVIII, todo hombre docto tendía a especular con la química, y doctores, abogados, maestros y clérigos, gozaban en descubrir alguna cosa nueva, hacían experimentos con varios elementos y compuestos entonces ya conocidos. La intelectualidad estaba a la orden del día. Muchas de las teorías básicas en química fue

ron enunciadas durante éste período. Algunos de los experimentos, los cuales forman las bases de la fotografía y el proceso fotográfico, - fueron entonces enunciadas.

En 1727 H. Schulze, experimentó con los compuestos de - plata, el fué ensayando hasta obtener una impresión de estenciles en superficies cubiertas con mezclas de yeso, plata, ácido nítrico y otras sustancias químicas.

El reporte de Schulze acerca del uso del cloruro de plata - en sus experimentos fué, que era un compuesto que consistía del elemento cloro y el elemento plata, el cual era oscurecido por la luz -- del sol. Actualmente el cloruro y el bromuro de plata es uno de los compuestos comunmente usados en fotografía.

Diez años más tarde, Hellot trató de hacer tintas invisi--bles.

En uno de sus experimentos, él aspersó una solución del compuesto nitrato de plata en papel y observó que ésta era oscurecida cuando se exponía a la luz.

En 1802, sesenta y cinco años después, T. Wedgewood y - Humphrey Davy, trataron de producir siluetas por medio de la acción - de la luz en muchas otras maneras similares a Schulze. Ellos usa--ron soluciones de nitrato de plata cubriendo el papel y trataron de exponerlos dentro de una cámara oscura.

Esta primitiva cámara oscura, era una caja a prueba de luz, con un sólo agujerito del diámetro de un alfiler con lente sencillo para dirigir la luz hacia el papel.

Ellos fueron incapaces de obtener una imágen o silueta, pero su experimento tiene la importancia histórica de haber sido ésta la primera vez que la operación química y óptica, fueron llevadas a cabo simultáneas. Repitiendo la prueba con cloruro de plata sobre el papel y con la cámara oscura, obtuvieron una imágen, aunque no muy buena y sobre todo no durable, porque no sabían entonces, como remover el cloruro de plata que no había sido usado en la exposición, para que no se ennegreciera obscureciendo así la imágen. Incidentalmente, la cámara usada por estos artistas para rastrear la imágen, fué primeramente descrita por Leonardo Da Vinci en el siglo XVI.

No fué sino hasta 1837 que J. B. Reade descubrió la habilidad del tiosulfato de sodio, para remover los compuestos químicos -- sensibles a la luz para las áreas no expuestas en un negativo o foto. El hiposulfito reacciona con los compuestos de plata para formar nuevos compuestos que pueden ser removidos por lavado con agua. La solución de hiposulfito es un baño fijador.

Por este tiempo Fox Talbot sugirió que una solución especial podía ser preparada, experimentando hasta encontrarla, la cual debía generar o revelar una imágen sobre la superficie sensibilizada, después de una corta o débil exposición a la luz. Sus éxitos en estos experimentos fueron anunciados después en 1841; siendo ya producida la imágen visible químicamente, en lugar de serlo completamente por exposición prolongada a la luz.

Este proceso producía un negativo en el cual las áreas obs

curas de el sujeto eran reproducidas en claros y viceversa. La imágen fué también obtenida al revés. Los " positivos de éstos, tenían ya los tonos en la misma relación y proporción que el sujeto." Este proceso fué llamado " Calotype " y fué el antecedente más exacto de los modernos equipos de fotografía.

Por primera vez una exposición ya sensibilizada por la luz, pudo ser procesada por revelado y fijación, para producir una foto que podía ser conservada por algún tiempo.

En 1851 Frederick Scott Archer , reportó los resultados de sus experimentos para el proceso con placas húmedas.

El hizo una suspensión de cloruro de plata en nitrocelulosa, cubriéndola luego con placas de vidrio y exponiéndolas inmediatamente, aún húmedas, revelándolas a continuación. La cobertura fué hecha con placas de vidrio en lugar de papel, y aunque inconveniente, ésto produjo resultados bellos y refinados. El proceso es todavía usado por algunos grupos de artesanos y comerciantes de artes gráficas.

El incómodo equipo usado para las placas húmedas era inconveniente, pero nada mejor fué viable hasta después de 1870, en que el Dr. Maddox describió la manera de hacer una emulsión formada por bromuro de plata en solución de gelatina.

Esta emulsión podía recubrir el soporte y ser secada antes de usarse.

Los principios de la preparación de emulsiones fotográficas corrientes no fué muy diferente en el proceso de aplicación para

las primeras placas secas.

Durante el tiempo en que se llevaron a cabo todos estos adelantos en el proceso fotográfico, la clarificación de algunos de las primeras teorías químicas fueron simultáneamente hechas. Átomos elementos y compuestos fueron claramente definidos. Las vagas teorías de los filósofos Griegos y los alquimistas, fueron descartadas por 1803.

En 1808, Dalton, un maestro de escuela, define los átomos como partículas concretas de materia indivisibles e inafectables por el más violento cambio químico. Los átomos de la misma clase, agrupados, constituyen un elemento. Hay diferentes clases de átomos y por esto, diferentes clases de elementos y compuestos.

El hecho de que los compuestos formados por reacciones químicas tengan diferentes propiedades a los elementos originales, hizo posible el proceso fotográfico.

Para el tiempo en que las placas secas fueron una realidad comercial, átomos, elementos y moléculas estaban ya bien definidos.

Sin embargo conceptos tales como : por qué los átomos permanecían juntos en las moléculas, por qué ciertos elementos reaccionaban con algunos otros, o cómo los átomos estaban dispuestos en las moléculas, no eran aún entendidos.

Estos problemas no fueron explicados hasta después de 1897.

Esto explica porque el proceso fotográfico como trabajo fué casi imposible hasta que la química fundamental fué entendida, pues-

to que las varias pruebas con elementos químicos y la manufactura - de emulsiones y creación de nuevos procesos, progresaban por observaciones hechas en experimentos tentativos, a veces por error; y no porque realmente se entendiera qué y por qué se producía la imágen.

II.- LA LUZ .-

- a). - Energía Radiante.
- b). - Teoría ondulatoria de la radiación electromagnética - de Maxwell y Newton.
- c). - Teoría cuántica de la radiación electromagnética.
- d). - Mecánica ondulatoria de D ' Broglie y Schrodinger.

La energía radiante es generada por fusiones violentas de núcleos de hidrógeno para formar helio en el sol, y fluye a través del espacio para permitir todo género de vida sobre nuestro planeta.

Existe una enorme gama de energías radiantes, desde las ultras altas, energías mortales resultantes de las reacciones cataclísmicas cósmicas, hasta las muy bajas energías características de la - corriente eléctrica continúa.

En 1672 Sir Isaac Newton, con sus contribuciones teóricas y experimentales , descubrió el fenómeno para nosotros ya conocido de la refracción de la luz solar y su dispersión en un espectro - continúa de sus colores componentes, al ser ésta pasada a través de un prisma de vidrio.

Este fenómeno, así como la difracción de la luz y muchos otros fenómenos ópticos, requerían una explicación teórica satisfactoria. Fué así como se desarrolló la teoría ondulatoria de la luz, y se descubrió además que la luz visible al ojo humano es tan sólo una pequeña porción de un vasto espectro contínuo de radiación electromagnética.

La teoría ondulatoria de la radiación electromagnética postula y representa a la luz visible y a las demás radiaciones electromagnéticas, como una onda contínua que está siendo generada por algún sistema en vibración. Dos propiedades importantes de la onda en movimiento, son su velocidad y su longitud de onda. Experimentalmente se ha podido demostrar que la velocidad de todas las radiaciones electromagnéticas es la misma : 3×10^8 metros / seg. en el vacío.

Esta constante ha sido llamada c .

Tratándose de radiaciones electromagnéticas que se propagan con velocidad c la relación final y fundamental de la teoría ondulatoria de la luz y de cualquier otra radiación electromagnética es :

Donde:

$$\lambda \nu = c$$

λ = Longitud de onda
 ν = Frecuencia de la onda
 c = Velocidad de la luz.

El modelo más satisfactorio para la fuente y propiedades de éstas energías proviene del trabajo del físico Inglés James Clark Maxwell.

Maxwell logró a través de sus trabajos una fórmula matemática descriptiva de los fenómenos eléctricos y magnéticos. Su teoría fué postulada en 1873, enfocando su atención al espacio que rodea a las partículas interactuando más que sobre esas mismas partículas.

La conclusión trascendental de la teoría de Maxwell, fué que la electricidad, el magnetismo y la luz eran de naturaleza idéntica. Asimismo éste modelo clásico de energía radiante, sostiene -- que la energía radiante se produce siempre que una carga eléctrica oscila o es acelerada; y el movimiento hacia afuera de la carga es -- una perturbación caracterizada por la presencia de campos eléctricos y magnéticos, y ésta perturbación recibe el nombre de onda electromagnética.

La teoría ondulatoria de la radiación electromagnética dió explicación a muchos fenómenos, y aún ahora nos ayuda en la comprensión de muchos fenómenos que implican radiaciones electromagnéticas.

Sin embargo, antes de finalizar el siglo XIX J. J. Thomson llevó a cabo estudios sobre los fenómenos fotoeléctricos descubiertos -- accidentalmente por el físico Heinrich Hertz, mediante la construc-- ción de una celda fotoeléctrica; descubriendo que cuando la luz de de terminada energía choca con ciertos metales como el zinc, la super-- ficie metálica emite partículas cargadas negativamente.

Este fenómeno se conoce actualmente como efecto fotoeléctrico.

Thomson demostró que estas partículas eran negativas e idénticas a los electrones, partículas también negativas y que provenían del cátodo (rayos catódicos). El hecho de que los electrones se pudieran obtener de la materia por dos caminos diferentes : celda fotoeléctrica y rayos catódicos; constituía para Thomson una señal - de que los electrones eran parte de la materia, y por consiguiente - del átomo; y el átomo indivisible de Dalton se derrumbó.

Mediante posteriores estudios e investigaciones se llegó a la conclusión de que solamente la luz de una determinada frecuencia mínima, originaba el fenómeno fotoeléctrico. Y de alguna manera la energía de la radiación electromagnética debía relacionarse con las propiedades fundamentales de longitud de onda y frecuencia; hecho éste que no fué posible de explicar por medio de la teoría ondulatoria de la radiación electromagnética.

En 1901, para explicar el hecho de que sólo luz de una determinada energía mínima podía expulsar electrones de una superficie metálica particular, y que era imposible de entender teóricamente por medio de la teoría ondulatoria clásica, el físico Alemán - Max Plank postuló su nueva teoría de la radiación electromagnética.

Max Plank, rompe totalmente con la teoría ondulatoria, suponiendo como base de toda su teoría, que la energía radiante generada por un sistema vibratorio no era de naturaleza continua, - sino emitida en unidades discretas o CUANTOS.

Plank, consideró y postuló que así como la materia era

atómica, también para determinados fenómenos, la energía debía ser considerada atómica. Conociendo la discontinuidad de la materia, que se resuelve en fragmentos enteros independientes, como: moléculas, átomos y electrones, una naturaleza igualmente discontinua de la luz no debía sorprender demasiado, y a Plank le pareció natural su postulación.

Max Plank, dedujo que la energía E , contenida en una unidad discreta o cuanto, era la unidad más pequeña de energía, y era proporcional a la frecuencia de la vibración, del sistema generador de la energía.

$$E \propto \nu$$

Introdujo además el valor de su constante experimental que es hoy un día una constante universal y tiene el valor de 6.625×10^{-34} joule / seg. Ilegando así a la relación básica :

$$E = h \nu$$

Por lo que un oscilador no puede tener cualquier energía sino sólo energías dadas por ésta relación, siendo éstas números enteros. O sea, la energía del oscilador o sistema vibratorio está cuantizada.

La teoría de los cuantos de Plank, fué en 1913 perfeccionada por el danés Niels Bohr, quien aplicando la teoría todavía recientemente postulada de la radiación cuántica, propuso que los

electrones fuera del núcleo del átomo sólo podían hallarse en determinados niveles de energía electrónica, en los cuales ni ganan ni pierden energía, por lo que tampoco la irradian.

Bohr llamó a estos niveles de energía, estados estacionarios.

Dentro de estos estados estacionarios, el electrón puede " Brincar " de un nivel a otro absorbiendo o emitiendo energía.

La teoría cuántica de la estructura atómica de Bohr encaja y complementa perfectamente con los postulados de Plank.

Como los saltos de los electrones de un nivel a otro sólo pueden ocurrir entre ciertos niveles definidos, están por consiguiente involucradas cantidades definidas, o PAQUETES de energía, que dan como resultado para un espectro atómico líneas bien definidas que corresponden a la energía emitida.

Con los resultados obtenidos durante el experimento del efecto fotoeléctrico, se hizo necesario explicar la naturaleza y comportamiento de la luz en forma ondulatoria, a la vez que corpuscular; y fueron las teorías de Plank y Bohr posteriormente perfeccionadas por Luis D' Broglie y Schrodinger, las que así lo permitieron.

En 1924, el Francés Luis D' Broglie realizó estudios sobre la estructura atómica, llegando a la conclusión, y postulando que el dualismo podía ser un principio general.

Demostrando que además en algunas circunstancias cualquier partícula material se podía tratar como si fuera de naturaleza ondulatoria; lo cual comprobó haciendo pasar un haz de electrones a tratra

vés de un sólido cristalino, con lo cual éste se difractaba de igual -- manera que sucedía cuando un rayo de luz lo es al ser pasado por -- una rejilla.

Fué el Austriaco Erwin Schrodinger, quien consiguió -- dar a ambas teorías, la de Bohr y la de D' Broglie un punto de unión real, basado en su ecuación matemática, en la cual el electrón era tratado en función de un comportamiento ondulatorio, y en la que -- se obtuvieron soluciones de la ecuación sólo para determinados va-- lores del término energía del electrón. Es decir Schrodinger me--- diante el desarrollo de la ecuación para el modelo matemático por él usado, llegó a la conclusión de la existencia de estados estaciona--- rios de la energía electrónica en los átomos.

Así pues, los movimientos corpusculares tiene lugar -- siguiendo una serie discontinua de valores enteros, o CUANTOS.

La luz siendo de naturaleza ondulatoria, no es por lo -- tanto divisible hasta el infinito; y cada oscilación completa corres--- ponde a una cantidad de energía invariable $h \nu$, equivalente a -- 6.525×10^{-34} joule / seg., donde h es la constante de Plank.

Si ν es la frecuencia de la radiación considerada, la -- menor cantidad de energía aislada que es posible obtener es $h \nu$. Siendo $h \nu$ UN CUANTO DE ENERGIA O FOTON.

Asimilando cada vibración elemental $h \nu$, o cuanto, a un corpúsculo, se llega a la conclusión de que la luz está consti--- tuída por " granos " de energía o fotones, asociados a un movi--- miento ondulatorio.

La masa del fotón es casi nula y no puede incrementar su energía más que a una velocidad muy elevada : la de la luz, y está constituido por dos corpúsculos de masa nula : ergons o neutrinos de caracteres contrarios.

III. - TEORIA DE LA IMAGEN LATENTE . -

- a). - Materias fotosensibles.
- b). - Distintos tipos de soportes.
- c). - Emulsiones fotográficas.
- d). - Composición de las emulsiones.
- e). - Imagen latente.

La luz es pues constituida por cuantos de energía o fotones, y la fotoquímica es el estudio de las transformaciones químicas provocadas por la luz.

Los fenómenos fotoquímicos, presentan dos fases de desarrollo: 1º la recepción de la energía luminosa, y 2º la reacción química propiamente dicha. Cuando la reacción llevada a cabo es de descomposición de una substancia en sus elementos, se le dá el nombre de fotólisis ; y cuando se trata de la combinación de varios de ellos en uno sólo, fotosíntesis.

Una radiación no puede provocar acción química según la ley de absorción de Grotthus - Draper, más que si es absorbida por un cuerpo, o un sistema de ellos; de lo contrario no puede haber transmisión de energía luminosa.

Sin embargo, una radiación absorbida no obra necesariamente sobre las substancias que la reciben; para ello debe satisfacer otras condiciones, dadas por la ley energética, la cual postula - que para que una radiación luminosa actúe eficazmente, debe poseer una energía, por lo menos igual a la necesaria para la transformación química.

Siendo la energía transportada por un fotón :

$$E = h \nu = \frac{h c}{\lambda}$$

Debiendo tomar además en cuenta la ley de la equivalencia fotoquímica (o ley de Einstein), la cual nos dice : a cada fotón absorbido, corresponde una molécula descompuesta o combinada.

Sobreentendiéndose que los fotones activos satisfacen la ley energética.

Las materias sensibles a estos fotones activos, es llamada materia fotosensible. En fotografía, la materia fotosensible, es la emulsión fotográfica, constituyendo uno de los hechos más destacables y de mayores contrastes dentro de estos tiempos de grandes cambios científicos, el que la moderna emulsión fotográfica, es esencialmente la misma emulsión inventada por el Dr. Maddox hace ya bastante más de 100 años, y se usan las mismas substancias básicas para producir la imagen, que Niepce usó en 1816; un haluro de plata.

Las emulsiones de hoy, siguen siendo preparadas a partir de gránulos de haluro de plata en una matriz de gelatina, aunque son preparadas de muchas maneras y son ahora mucho más sensi-

bles, no se ha encontrado una alternativa práctica a la fórmula base de Maddox.

La emulsión fotográfica más comunmente usada en fotografía es el gelatino - bromuro de plata, el cual es vaciado sobre un soporte : de vidrio, papel, placa, o acetato de celulosa principalmente, aún cuando puede ser colada sobre otros ésteres de celulosa.

El soporte debe recibir previamente una capa intermedia denominada sustrato, proceso que es llevado a cabo antes de recolar la emulsión, y que tiene como fin adherir la gelatina para que no se " caiga " fácilmente; siendo este sustrato una capa muy fina que facilita la adherencia mutua : soporte - sustrato - gelatina.

El proceso de sustratación para la película celulósica, consiste en principio : en incrustar una pequeñísima cantidad de gelatina en el soporte hinchado superficialmente en alcohol.

Los estudios al respecto, fueron llevados a cabo por Koslow y Podgorodetzki ⁽¹⁾, probando que la gelatina aplicada en solución acuosa sobre una película nitrocelulósica, previamente sumergida en alcohol, se adhiere perfectamente.

En la práctica, se utiliza una solución diluída de gelatina en un disolvente alcohólico que contiene ácido acético y un poco de agua. La cantidad de agua presente es importante, porque si hay demasiada, el soporte se hincha poco, y la gelatina no se adhiere; si es insuficiente, la gelatina precipita y tampoco se adhiere.

Se extiende además, una capa antihalo por el dorso o

intermedia, con el fin de evitar el halo; el cual consiste en la irradiación producida por reflexión de los rayos luminosos sobre la cara dorsal del soporte y se manifiesta por una cierta intensidad de iluminación, y porque las partes más claras del sujeto, se encuentran bordeadas de una aureola cuyo límite exterior se difunde hacia su derredor, y por consiguiente los límites del sujeto no se encuentran perfectamente delineados.

Se obtienen buenos resultados, con una capa antihalo a base de acetofalato polivinílico. Un acetato polivinílico es tratado con anhídrido ftálico, en un disolvente que contiene agua, y el acetofalato así producido es una resina flexible, que se adhiere bien a las películas; soluble en agua pura, pero no en las soluciones alcalinas de sulfito.

Las capas antihalo solubles en los disolventes orgánicos pueden estar constituídas por bencilcelulosa que se puede eliminar por lavado con tetracloruro de carbono mezclado con alcohol bencílico.

Las capas antihalo intermedias entre el soporte y la emulsión son más eficaces que las capas dorsales.

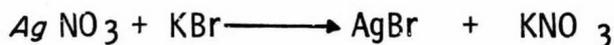
Las capas dorsales pueden servir para evitar la electrificación de las películas y la formación de efluvios : CAPAS ANTIESTÁTICAS.

Por exposición del gelatino bromuro a la luz, es que se logra formar una imagen latente, mediante la producción en el seno de la emulsión, de una modificación invisible, pero real y que con--

tiene en potencia la imagen visible.

El gelatinobromuro o emulsión fotográfica, se forma por una dispersión de cristales muy finos de bromuro de plata en gelatina.

Los cristales de bromuro de plata de dimensiones microscópicas, son precipitados en una solución caliente de gelatina por adición de nitrato de plata a un exceso de bromuro potásico gelatinizado.



Generalmente se añade al bromuro potásico una pequeña cantidad de ioduro de potasio, con lo cual el bromuro de plata, se forma en cierta proporción de ioduro de plata. Posteriormente este precipitado es madurado en presencia de amoníaco durante algún tiempo, al calor suficiente para provocar un mayor crecimiento de los cristales.

Luego de enfriar, se eliminan el exceso de sales solubles lavando la gelatina cortada a tiras con agua corriente, y el gelatinobromuro es sometido a refusión calentando durante horas a temperatura constante para crear gérmenes más sensibles, agregando por último, una pequeña cantidad de colorantes sensibilizadores para hacer la emulsión ortocromática, así como también un poco de bromuro alcalino para estabilizar.

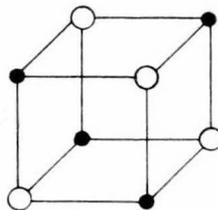
El gelatinobromuro se presenta entonces en cristales de Bromuro de Plata, que contienen ioduro de plata, recubiertos por

gelatina adsorbida sobre sus caras; y en la interfase cristal - gelatina existen gérmenes o centros de sensibilidad más o menos dispersos, que son formados durante la refusión de la emulsión, y que tienen una gran importancia en la formación de la imagen latente; estos puntos se encuentran separados entre sí, y están constituidos en su mayor parte por plata metálica y sulfuro de plata que proviene de la descomposición parcial de la capa superficial del cristal por hidrólisis, probablemente después del desprendimiento de la gelatina protectora adsorbida por esta capa superficial, esto se acelera durante la refusión en medio amoniacal.

Estas superficies de separación contienen también, iones Br^- , debido a que la precipitación es hecha en presencia de un exceso de bromuro soluble y éste es fuertemente retenido.

El bromuro de plata cristaliza en el sistema cúbico, como todos los haluros de metales del grupo I, y está caracterizado por tres ejes de simetría perpendiculares entre sí, correspondiendo la distribución de los átomos dentro de la red cristalina, con los vértices del cubo.

La red cristalina está formada por el conjunto de iones, situados a distancias iguales, en las tres direcciones del espacio, de manera regular, estando los iones Ag^+ y Br^- alternativamente en las intersecciones de las mallas.

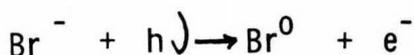


Las sales de plata sin embargo aún cuando son los únicos compuestos fotosensibles usados, no son los únicos que existen. Su superioridad deriva por completo en el proceso de revelado por el cual un cambio infinitesimal que es invisible a los ojos puede ser amplificado químicamente muchos millones de veces, para producir una imágen fotográfica.

Ningún otro proceso químico en el cual el efecto directo de la luz sobre ninguna otra substancia, pueda ser tan grandemente amplificado y manteniéndolo bajo perfecto control, ha sido descubierto.

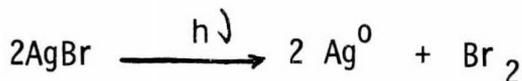
La reacción fotoquímica del cristal de bromuro de plata -- depende de la imperfección de la red cristalina, y la formación de la imágen latente se lleva a cabo en tres períodos o fases : Se realiza -- primero, el fenómeno fotoquímico primario; durante el cual, un --- cuanto de energía luminosa o fotón $h\nu$ actúa sobre el ión Bromo luego de haber penetrado en el cristal de bromuro de plata.

Este fotón penetra en el nivel energético exterior del ión Br^- , cediéndole su energía. Esta energía permite la expulsión del -- electrón suplementario del ión Br^- , pasando a ser átomo de Br libre



La reacción química básica por primera vez demostrada -- por el químico Suizo Carl Wilhelm Scheele, es extraordinariamente simple.

La luz descompone el bromuro de plata, con formación de plata metálica y bromo libre; siendo la reacción, en términos químicos :



Así, donde la luz que ha pasado a través de la cámara --- cae sobre la emulsión, cantidades mínimas de Ag^0 son formadas. Y como la descomposición del bromuro de plata es una reacción reversible, es preciso fijarlo, evitando así la recombinación. Esta fijación - es llevada a cabo por el agua, y más aún por la gelatina que sirve de vehículo a los cristales; y es receptora de bromo.

En segundo término, el electrón expulsado por el ión Br^- , se encuentra al salir, en un nivel energético superior al de la órbi-- ta periférica del electrón de valencia del ión plata Ag^+ correspondiente, el cual se localiza en el nivel 0, al cual salta el electrón del --- bromo.

En el cristal de bromuro de plata hay niveles energéticos correspondientes a los electrones de valencia del ión plata, que se - encuentran vacíos, constituyendo así una amplia zona por la cual - el electrón del Br puede circular, antes de caer en un nivel lige--- ramente inferior, originando así una corriente electrónica en el -- cristal.

El movimiento de los electrones a través de la red crista- lina se ve facilitado por no presentarse grandes diferencias de po---

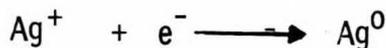
tencial entre los iones adyacentes, pues los átomos están muy próximos.

Finalmente los electrones en circulación, encuentran un nivel energético inferior, por el que son capturados; siendo estos niveles de energía inferior, los centros de sensibilidad $\text{Ag}^0 + \text{Ag}_2\text{S}$, donde los electrones se acumulan dando lugar a campos eléctricos negativos.

Este campo eléctrico, se ve aumentado por la llegada de nuevos electrones, atrae a los iones Ag^+ , los cuales en su migración originan una corriente iónica de Ag^+ , constituyendo así la tercera fase de desarrollo de la imagen latente.

Sin embargo, los iones no emigran tan rápidamente como los electrones, por lo que no pueden descargar el campo eléctrico negativo muy pronto; y de esta forma, el mismo campo se opone a la llegada de nuevos electrones y la formación de la imagen queda frenada.

Continuando el proceso, los iones Ag^+ capturan a los electrones acumulados alrededor de los centros de sensibilidad, dando origen a átomos de plata metálica, fijos sobre los mismos centros :



Siendo esto lo que constituye los gérmenes de la imagen latente. Estos gérmenes se hallan dentro de la red, separados entre sí y están formados por cúmulos con cierto número de átomos de --

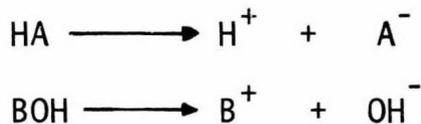
plata; por lo que la imagen latente posee una estructura discontinua, formada por puntos diseminados en la capa de emulsion.

IV. - TEOR IA DEL REVELADO .

- a). - Consideraciones químicas.
 - 1. - Naturaleza del agua.
 - 2. - Potencial hidrógeno.
 - 3. - Potencial de óxido - reducción.
- b). - El revelado y sustancias reveladoras.
- c). - Composición de los baños reveladores.

Quando un ácido o una base, son puestas en solución; - estos se ionizan de tal manera que los ácidos generan iones H^+ y -- las bases iones OH^- ; y son estos iones los que respectivamente im-- parten a una solución caracter ácido o básico.

Asi, las reacciones de ionización para los ácidos y las ba ses en solución son representadas :



Siendo entonces la interacción química, o la reacción -- química de una base con un ácido, una reacción de neutralización del ácido por la base o viceversa, con formación de agua; es decir, - es una reacción entre los iones H^+ y OH^- con formación de agua y neutralización de cargas eléctricas.

Los ácidos y las bases se disocian en solución acuosa, - pero la cantidad de H^+ y OH^- que se van a formar, va a depender --

del grado de disociación de las moléculas completas, en sus iones. -
O lo que es lo mismo, del grado de ionización.

Un electrolito, es una sustancia que forma soluciones -
conductoras de la electricidad. Dado que los ácidos y las bases son -
electrolitos, es fácil determinar la fuerza relativa de los ácidos o ba-
ses por mediciones de conductividad eléctrica. Si la reacción de un
ácido en solución acuosa es :



Entonces, para una determinada concentración :

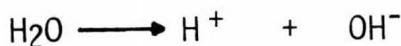
Cuanto mayor sea la conductividad eléctrica experimen--
tal de una solución, mayor será el grado de ionización.

A mayor grado de ionización, mayor concentración de --
iones H_3O^+ en el equilibrio.

A mayor concentración en el equilibrio de H_3O^+ en una
solución ácida, mayor es la fuerza de la solución respec--
to a sus propiedades ácidas.

Por consiguiente el ácido y la base son tanto más fuertes,
cuanto más completamente se ionicen, y mayor sea su conductividad.
Es decir un ácido o base fuerte es un electrolito fuerte y un ácido o -
base débil, es un electrolito débil.

El agua químicamente pura, es igualmente disociables me--
diante el paso de una corriente eléctrica a través de ella, siendo la --
reacción :



donde la concentración de iones H^+ y OH^- son iguales; por lo que aplicando la ley de acción de masas a esta disociación tenemos :

$$\frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = K$$

Como la cantidad de moléculas que se disocian es tan extremadamente pequeña, se puede considerar, y así se hace por facilidad; que el número de moléculas no disociadas es prácticamente igual al número total de moléculas. Es decir que prácticamente no hay disociación, y por consiguiente el agua es un electrolito débil.

$$[H^+] \cdot [OH^-] = K \cdot [H_2O]$$

Donde $K \cdot [H_2O] = K_w$

Siendo K_w la constante de disociación del agua y que solamente varía con la temperatura. Ahora si la disociación es llevada a cabo a la temperatura standard de $25^\circ C$, K_w tiene un valor muy aproximado a 10^{-14} ; y por consiguiente en el agua pura como concentración de H^+ y OH^- son iguales; cada una de ellas tiene el valor de 10^{-7} .

En las soluciones de los ácidos, la concentración de iones H^+ es mayor que la de iones OH^- y en las soluciones básicas la concentración de OH^- es superior a la de iones H^+ ; pero siempre están presentes las dos especies y sus concentraciones son tales que el producto de ambas es siempre la constante $K_w = 10^{-14}$; por lo que conociendo el valor de una de las concentraciones o términos de la ecuación, se podrá por consiguiente obtener

el valor de la otra concentración.

De esta forma la concentración del ión H^+ es un indicador del carácter ácido o básico de la solución.

En las soluciones ácidas la concentración de H^+ será --- mayor de 10^{-7} y en las básicas menor de 10^{-7} ; y el agua constituirá el punto neutro de una escala ácido - base, ya establecida.

La medida de la acidez o basicidad de un medio es el pH o potencial hidrógeno entre la solución problema y una solución de - referencia que tiene una concentración normal de hidrógeno.

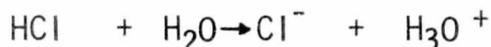
$$pH = - \log [H^+]$$

La determinación del pH de una solución, es de suma - importancia pues las propiedades de los compuestos varían considerablemente con él : solubilidad, velocidad de reacción, estabilidad, potencial de oxido - reducción, dependen del pH. Para cada operación química es preciso afijarlo lo mismo que la temperatura.

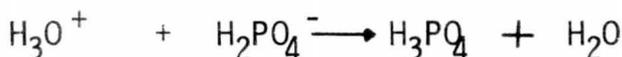
Las teorías que consideran a los ácidos y las bases simplemente en términos de H^+ y OH^- , plantean muchas limitaciones, y quedan excluidos muchos fenómenos muy relacionados, como por ej. aunque el ácido fosfórico se llamaba ácido, su ion --- $H_2PO_4^-$, el cual también puede generar H^+ , no siempre se clasificaba como ácido, ni se le consideraba como base cuando se combinaba con H^+ para regenerar H_3PO_4 . Mediante una más amplia investigación, y muchos años de estudios, se llegó a la concepción de -- ácidos como sustancias capaces de donar protones H^+ ; y las bases,

como sustancias que pueden aceptar protones.

Puesto que el fenómeno de oxido - reducción consiste en una transferencia de electrones de valencia; por consiguiente un ácido como sustancia capaz de donar protones H^+ , es un reductor, - que reduce a la sustancia que acepta el protón, oxidándose:



y una base como sustancia capaz de aceptar protones; es un oxidante, que oxida a la sustancia que le cede el protón, reduciéndose.



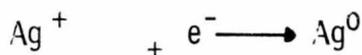
Entonces cuando un ion positivo pierde un electrón periférico, aumenta de valencia, y se dice entonces que se oxida.

Por ésta razón oxidación y reducción son fenómenos íntimamente ligados, ya que cuando existe oxidación por una parte, ciertamente existe reducción por otra, y viceversa.

Más exactamente; la relación entre pH y óxido - reducción, queda establecida mediante el principio de Le Chatelier :

Cualquier semireacción en la que toman parte iones H_3O^+ u OH^- , tendrá un potencial de óxido - reducción que depende del pH.

Así el ion plata Ag^+ , se reduce a plata metálica por captación de un electrón :



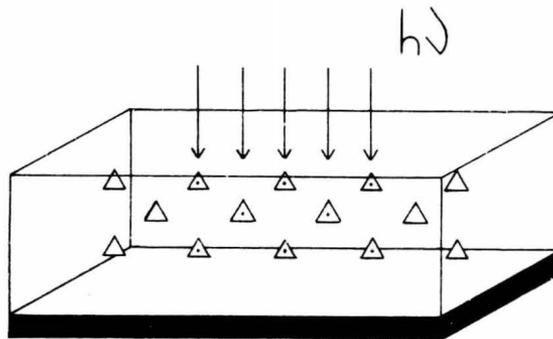
y al reducirse la plata a plata metálica, se produce el revelado fotográfico.

La imagen latente, está formada como ya se vió por agregados microscópicos de plata metálica dispersados sobre la superficie de los cristales de AgBr; y el revelado consiste en la reducción de estos granos de bromuro de plata al estado de Ag^0 que forma la imagen visible.

Pero sólo se reducen aquellos, sobre los que incidió la luz, es decir los que tienen gérmenes.

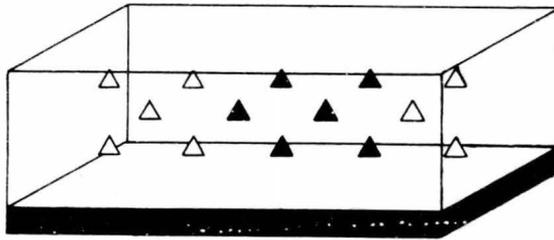
La reacción de revelado, que amplifica grandemente el efecto de la exposición inicial, es en esencia la misma reacción fotoquímica en que el haluro de plata es descompuesto a plata metálica; pero esta vez es llevado a cabo por una reacción química, mediante sustancias reductoras.

El proceso puede representarse esquemáticamente en la siguiente manera:



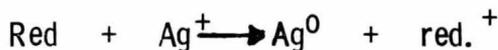
Los triángulos blancos representan los granos de plata --

suspendidos en la gelatina sobre la base rígida de papel, celulosa o placa de vidrio. Donde los rayos de luz caen sobre la emulsión, unas pocas moléculas de bromuro de plata son reducidas, dejando núcleos invisibles de unos pocos átomos de plata libre en cada grano expuesto, los cuales están representados en la figura por los triángulos blancos con un punto negro en el centro.



Después del revelado, los granos conteniendo núcleos de plata sensibilizados son totalmente reducidos a plata metálica. (triángulos negros)

Durante el proceso, las sustancias reductoras ceden electrones que son captados por el oxidante; y así el reductor se oxida, y el oxidante se reduce :



Como para que una reacción entre un oxidante y un reductor se realice, es condición necesaria que el potencial del oxidante sea superior al del reductor, debe existir por consiguiente una diferencia de potencial positiva entre E_{Ag} y E_{red} :

$$\Delta E = E_{Ag} - E_{red}$$

$$y: E_{Ag} = E_0 + \frac{RT}{F} \log [Ag^+]$$

donde E_{Ag} es como máximo = a 0.202 voltios a 18°C.

Ha sido demostrado, en estudios hechos por W. Reinders⁽²⁾ que para que exista revelado, no basta que el potencial del revelador sea inferior al de la plata, sino que debe existir una diferencia mínima substancial, que varía con la exposición luminosa; y cuyo valor establecido mediante sus mismos estudios es de 0.070 voltios para exposición fuerte y 0.100 voltios en las débiles, siendo la diferencia media : 0.80 voltios.

Por lo que E_{red} deberá ser menor de 0.120 volts. y por lo tanto toda substancia que tenga un potencial de ox - red inferior a 0.120 voltios puede revelar una imagen fotográfica; habiéndose realizado ya experimentos con los más diversos componentes: azúcares, leucobases hemocultivos de bacilos anaeróbios, viejos vinos de borgoña alcalinizados, etc.

Como se ha hecho ver antes, el potencial de ox - red es función del pH y por lo tanto el potencial de revelado del revelador - aumentará con el pH, puesto que la actividad reveladora aumentará al disminuir el potencial del reductor según la relación :

$$E_{red} = E_0 + \frac{RT}{F} \log e \frac{[Ox]}{[red]} + \frac{RT}{nf} \log e [H^+]$$

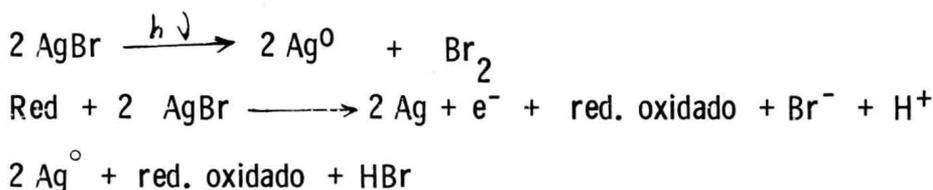
donde $[Ox]$ es igual a la concentración de la forma oxidada del reve

lador y $[Red]$, la concentración del revelador en su forma inicial.
 Más simplemente :

$$E_{red} = E_0 + \frac{0.058}{n} \log_{10} \frac{[ox]}{[red]} - 0.058 \text{ pH}$$

Siendo imprescindible por consiguiente para que un revelador mantenga su actividad reveladora, que permanezca cons--tante su pH.

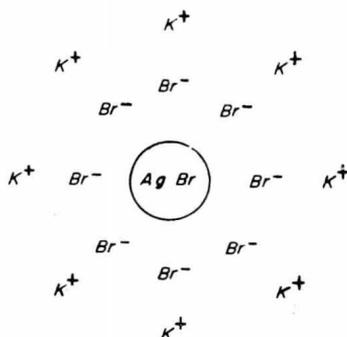
Recordando la reacción fundamental del AgBr durante su descomposición reveladora, se tiene :



Osea; la descomposición del Ag Br por el reductor o agente revelador, no sólo dá como resultado la formación de Ag^0 o imagen fotográfica, sino que también hay formación de HBr en la solución, como subproducto de la reacción, lo que tendrá a disminuir el pH de la solución reveladora, y por consiguiente la actividad reveladora de la misma.

En base a neutralizar ésta formación de HBr, se agregan sustancias alcalinas, en cantidades mayores de las necesarias, manteniendo así constante el pH de la solución durante algún tiempo. -- La substancia alcalina normalmente usada, es el carbonato de sodio aunque también es usado en menor escala el carbonato de potasio.

Se agrega además a la substancia reveladora una pequeña cantidad de KBr, por lo que el grano de AgBr queda aislado por una barrera negativa de iones Br^- , a su vez rodeada por una capa de iones positivos de K^+ que la neutraliza :



Subsistiendo sin embargo una diferencia de potencial entre el interior del grano y el exterior del mismo, y que forma una barrera que no les es posible atravesar a los electrones procedentes del agente reductor tan fácilmente; pero los gérmenes de plata formados en la imagen latente la rompen como si fuera un electrodo sumergido en el grano, permitiendo entonces que los electrones cedidos por el agente reductor, se desplazan hacia los gérmenes de plata elevándose así el potencial de dicho germen.

A su vez los iones intersticiales plata - de la red cristalina, al estar sometidos a la agitación térmica que realiza la mano del hombre durante el revelado, se desplazan originando así una corriente iónica de Ag^+ al igual que en la imagen latente; siendo atraídos estos iones Ag^+ hacia los gérmenes con formación de nuevas capas en la interfase: Ag / Ag^+ , deformándose cada vez más el cristal y acele-

rándose así la producción de iones plata Ag^+ susceptibles de ser neutralizados por los electrones.

De ésta manera, es que se evita el velo químico que pudiera ser producido por reducción intensa del bromuro de plata que ha sido sensibilizado por la luz.

Por otro lado; el ácido bromhídrico que es formado durante la reducción del bromuro de plata, al ser neutralizado con el álcali,



dá como producto de la reacción, NaBr soluble en la emulsión; y el producto de las concentraciones de los iones Br^- y Ag^+ es un valor constante, llamado producto de solubilidad.

$$[Br^-] \cdot [Ag^+] = K_s$$

Ahora, al aumentar la concentración del ión Br^- por adición del KBr, naturalmente la concentración de iones Ag^+ disminuye puesto que K_s es constante, y como :

$$E_{Ag} = E_0 + \frac{RT}{F} \log [Ag^+]$$

$$E_{Ag} = 0.86 + 0.058 \log_{10} [Ag^+]$$

Por consiguiente E_{Ag} disminuirá también; y si el E_{Ag} , o potencial de oxidación de los iones Ag^+ disminuye, por lo tanto disminui-

rá su energía al reaccionar con el agente reductor, y el proceso de revelado es así frenado.

Por esta razón, un revelador usado y con gran cantidad de bromuro soluble, no tiene poder revelador.

Puesto que el revelado fotográfico consiste en una reacción de ox - red, que se lleva a cabo entre los iones Ag^+ y la hidroquinona - principalmente; las concentraciones $\frac{[Ox]}{[Red]}$ en la relación :

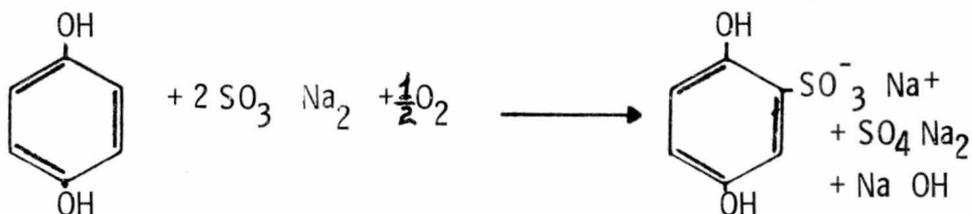
$$E_{red} = E_o + \frac{0.058}{n} \log_{10} \frac{[Ox]}{[Red]}$$

no guardan la misma proporción conforme se realiza el proceso, sino - que al aumentar la forma oxidada $[Ox]$ varía la relación $\frac{[Ox]}{[Red]}$, y por consiguiente el término $\frac{0.058}{n} \log_{10} \frac{[Ox]}{[Red]}$ no resulta lo suficientemente grande como para que sea E_{red} menor de 0.120 voltios; lo cual iría en deterioro de la actividad reveladora.

Este proceso de disminución del poder reductor de la sustancia reveladora, no es posible eliminarlo totalmente; pero sí disminuirlo hasta lograr su máximo rendimiento.

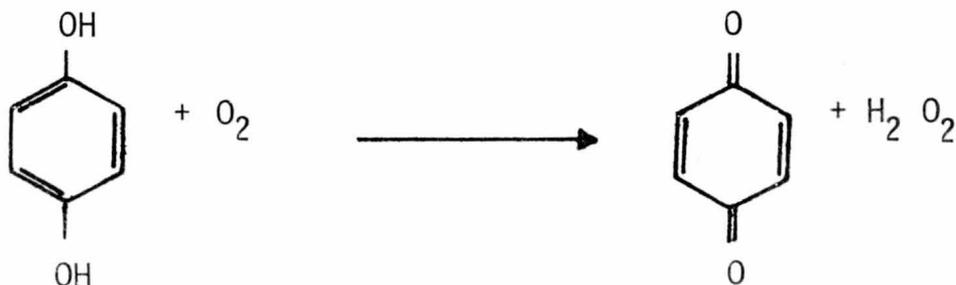
Para lo cual, se agrega solución de sulfito de sodio al baño, con lo que al ser eliminado la forma $[Ox]$, a medida que ésta se va formando, se logra mantener más o menos constante la relación $\frac{[Ox]}{[Red]}$ en el término $\frac{0.058}{n} \log_{10} \frac{[Ox]}{[Red]}$ y por consiguiente $E_{red} < 0.120$, se sostiene también, mediante la formación de compuestos mono o disulfonados de la hidroquinona.

A la vez, el sulfito preserva la solución de la oxidación atmosférica, formando con la hidroquinona derivados sulfonados, e incrementando su alcalinidad.



Además el sulfito de sodio como elemento del baño revelador, facilita la disolución del AgBr, por formación de argentsulfito favoreciendo así el desarrollo uniforme de los granos.

La hidroquinona, substancia reductora de uso principal en los reveladores, en presencia del O₂ atmosférico, y ausencia de sulfito, sufre oxidación hasta quinona :



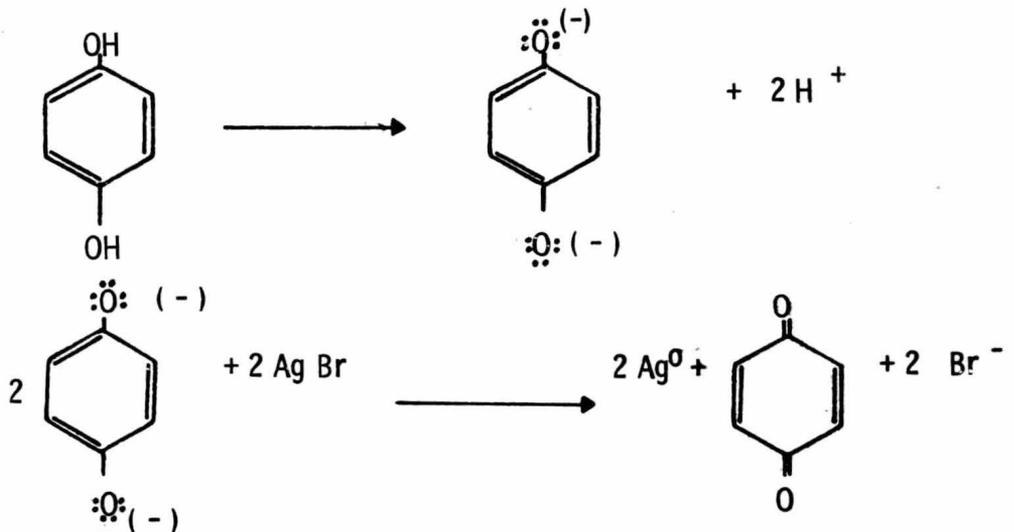
La especie reactiva, es el anión divalente hidroquinona, el cual es oxidado en dos pasos a la quinona respectiva.

El sulfito entonces, inhibe la autooxidación de la hidroquinona previniendo así la formación de quinona (que actúa como cataliza

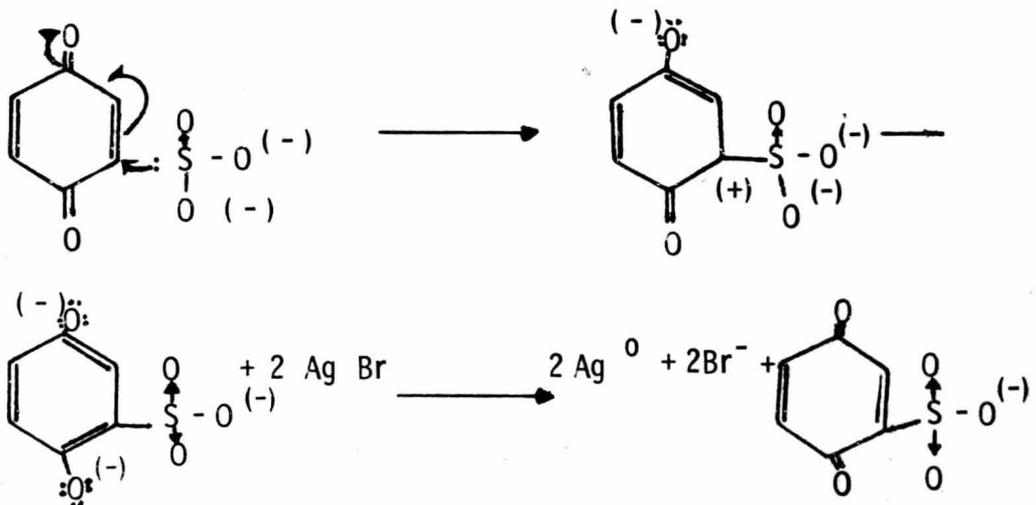
zador de la oxidación).

Una consecuencia importante de la oxidación aérea de -- los reveladores en presencia de sulfito, es entonces el incremento de su alcalinidad, y por consiguiente de su actividad reveladora.

La reacción de oxidación de la hidroquinona por el bromuro de plata, es similar a su autooxidación :



Y la quinona formada reacciona con el bromuro de plata y en presencia de sulfito, de la siguiente manera;



Similarmente la hidroquinonamonosulfonato puede reaccionar en presencia sulfito con AgBr para formar hidroquinonadisulfonato. El ácido libre formado en ésta reacción, es neutralizado por álcali, manteniéndose el pH al cual suficiente agente revelador está presente en forma activa.

En general, cualquier sustancia o mezcla de ellas que cumpla con la condición $E_0 < 0.120$ voltios, para un pH determinado, es capaz de revelar; pero para que sea prácticamente utilizable, debe ser fácilmente soluble, estable, no tóxica, y de fabricación sencilla y económica para poder ser producida en gran escala industrialmente.

Aunque no hay sustancias reveladoras que cumplan con todo esto completamente, los compuestos orgánicos aromáticos orto y para u orto - para fenoles y aminas, son los más comunmente usados, y son preparados a escala industrial para preparaciones de reveladores fotográficos.

Entre los más usados están : el metol y la hidroquinona - principalmente; la glicina, pirocatequina, pirogalol o aminofenol, etc.

Para T. H. James (3), no son los electrones los que atraviesan la barrera de potencial que es formada por los iones Br^- , sino los iones reductores; siendo estos iones adsorbidos en la interfase Ag / Ag^+ formando un complejo red - ión - plata y que experimenta una ox - red interna con liberación de plata metálica Ag^0 ; por lo que la conducta de la fase inicial de revelado depende de la carga del ión reductor, ya que los iones bromuro agregados como KBr elevan la ba

rretera de potencial, pero los iónes cuya carga es débil son menos influenciados por las variaciones de la barrera de iónes Br^- que los iónes reductores con dos o tres cargas negativas.

Así, el período de inducción se debe a la presencia de iónes Br^- adsorbidos, ya que durante éste período los granos no presentan una superficie libre suficientemente grande para que la reducción se realice rápidamente; y es ésto lo que marca la diferencia de uso entre los dos reductores principalmente usados en la industria de revelado fotográfico : metol e hidroquinona, dependiendo de las características requeridas en el proceso.

Para un revelado muy rápido, será usado el metol, cuya carga sencilla permite un período de inducción menor. La hidroquinona, por su doble carga, presentará un período de inducción mayor, y por consiguiente un revelado con sólo hidroquinona, será lento.

Por lo general los reveladores fotográficos llevan entre sus componentes, las dos substancias reductoras : metol e hidroquinona. Como es lógico, la primera etapa del revelado es llevada a cabo por el metol, y ésta es luego continuada por la hidroquinona, en cuanto la barrera de potencial se vé disminuída; formando así un sistema activo más eficaz que sus componentes aislados.

Para que un sistema activo formado por dos substancias, lo sea eficazmente, es necesario que sean de diferente carga; así el de menor carga revela rápidamente durante el período de inducción, y después del mismo, es el de mayor carga quien actúa con mayor rapidez.

V. - ANALISIS CUANTITATIVO DE LOS REVELADORES FOTOGRAFICOS.

Como podrá deducirse de la lectura del capítulo anterior, es imprescindible sostener un control cuantitativo sobre el revelador, cada determinado tiempo; dependiendo de que tipo de revelador sea, y cual sea el uso que se le dá, tanto si se desea regenerar, como si lo que se desea es tener también la seguridad respecto a la calidad de la fotografía.

Las sustancias a analizar con mucha mayor primacía en un revelador, son el metol y la hidroquinona, que forman el sistema activo principal; y que es utilizado en casi todos los reveladores, es además necesario mantener constante su pH alcalino y controlar cuantitativamente la cantidad de carbonato que aún puede ir neutralizando el HBr, que se genera en el curso del revelado fotográfico; así como la cantidad de bromuro soluble formado, y que podría producirnos un velo químico en una concentración muy grande.

a). - y b). - Análisis cuantitativo de metol e hidroquinona en reveladores fotográficos.

Para poder llevar a cabo la realización de estos análisis, fué primeramente hecha una revisión bibliográfica de las técnicas de análisis reportadas para estas materias primas, y cuyas referencias se dan dentro de la parte bibliográfica de este trabajo.

Posteriormente fueron seleccionadas aquellas técnicas que podrían ser llevadas a cabo dentro de las limitaciones del material de laboratorio, reactivos y aparatos con los que se contaba; siendo prefe---

rentemente escogidas aquellas que eran posible ser llevadas a cabo por titulación con buretas o potenciométricamente, aunque estas -- últimas limitadas también a los electrodos de vidrio y calomel con -- que se realiza el trabajo diario de la institución.

Las técnicas en base a esto esogidas, son :

I. - PARA DETERMINACION DE HIDROQUINONA Y METOL . -

Una muestra de el revelador se ajusta a pH 8.0 - 8.5 por adición de HCl concentrado en presencia de indicador , adicionando KBr como agente salante. El metol y la hidroquinona son extraídos con dos porciones de MeOAc libre de metanol. La extracción se di-- suelve en agua y el metol se titula con HCl 0.05 N a un punto de -- equivalencia aproximada de 4 . El metol y la hidroquinona son titu-- lados juntos con solución 0.1 N de I_2 , y con adiciones de solución de $Na_2 HPO_4$, al 10 % para mantener el pH en 6.5 - 7.0 . Determi-- nando así la hidroquinona por diferencia. (4)

II. - LA HIDROQUINONA ES DETERMINADA POR TITULACION CON CERIO, EN EXTRACCIONES DE LOS REVELADORES.

Para la determinación con cerio, la muestra del revelador es neutralizada con solución buffer de fosfato monohidrógeno - dihidrógeno pH 7.9 (1000 g. $K_2HPO_4 \cdot 3 H_2O$ en 300 ml. de H_2O ca-- liente a la cual le son adicionados 225 g de KH_2PO_4 ; la solución resul-- tante es diluída a 1 lt.), y doblemente extraída con acetato de etilo - saturado de agua.

El extracto es dispersado en un volúmen igual de alcohol metílico y ácido sulfúrico 7N, y titulado con solución 0.05 N de sulfato cérico usando ferroín como indicador a un punto de vire final de color verde.

En el mismo extracto se encuentra el metol, y si antes de la titulación se agregan 35 ml. de sulfato ácido 3.6 N, se logra la separación en dos capas diferentes del metol y la hidroquinona; titulándose entonces el primero, con adición de H_2SO_4 7 N y mediante solución de sulfato cérico 0.05 N y ferroína a un punto de vire azul. (5)

Preparación de los reactivos e indicadores para la técnica I de W. Baumbach (Paramount Pictures Hollywood).

Solución decinormal de iodo . -

P. M. I. = 126.92; por consiguiente 12.692 g/lit. para soln. 0.01 N.

Primeramente, son pesados 40 g de ioduro de potasio r. a. dentro de un pesafiltros y posteriormente, una vez efectuada la pesada son disueltos en 10 o 15 ml. de agua, dejando que tomen la temperatura ambiente mientras se pesa el iodo en otro pesafiltros, y por medio de balanza eléctrica para que nos sea posible realizarla lo más exactamente posible.

Una vez pesado el iodo, se agrega a la solución de ioduro de potasio, y se espera el tiempo suficiente para que el iodo se encuentre perfectamente disuelto; una vez logrado esto, la solución es vertida y aforada dentro de un matríz de 1 lit. por medio de un embudo que es luego bien lavado con agua destilada sobre el matríz, llevando el volúmen hasta la marca de aforo del matríz.

Posteriormente la solución de iodo así preparada es titulada con solución de tiosulfato de sodio 0.1 N valorada.

Así la normalidad del iodo será :

$$N_1 = \frac{N_2 \times V_2}{V_1}$$

Preparación de la solución indicadora de almidón.

La preparación de esta solución se lleva a cabo humedeciendo 0.5 g. de almidón con agua hasta formar una pequeña masa, y diluyéndola en un mortero con más agua, hasta formar una solución espesa que es vertida en 100 ml. de agua hirviendo y prolongando la ebullición 2 ó 3 min. más .

La solución así preparada se filtra y coloca en un frasco gotero, pudiendo ya ser usada como indicador hacia el final de la titulación.

Solución indicadora de azúl de bromofenol. -

0.1 g. del indicador, se pulveriza en un mortero de vidrio, y se mezcla íntimamente con 2 cc de solución 0.1 N de NaOH, después de lo cual se disuelve en 100 cc de agua, se vacía la solución indicadora en un gotero obscuro, pudiendo ya ser utilizada.

Solución valorada de HCl 0.05 N. -

Densidad HCl = 1.185

% HCl 36.31

g. HCl / 100 ml. 43.0 g.

Son necesarios por consiguiente :

4. 239 ml. de HCl concentrado, aforando a 1 lt. con agua destilada, dentro de un matr az, y agitando perfectamente antes de ser utilizado, por medio de un agitador magnético.

Solución al 10 % de Na_2HPO_4 . -

Se pesan aproximadamente 10 g. de Na_2HPO_4 r. a. , y se disuelven en 100 ml. de agua destilada, hasta completa disolución y mezclando perfectamente por medio de un agitador magnético.

Realización del Análisis . -

Primeramente la técnica fué adecuada a las circunstancias, y materias primas con las que se contaba, así, tomando en --- cuenta que la polaridad entre el acetato de metilo y acetato de etilo es muy similar; se utilizó acetato de metilo.

Primeramente, fué elegida una solución reveladora al - azar, y resulto ser " revelador Placas "; una vez seleccionada, se - calcularon las concentraciones iniciales de metol e hidroquinona en dicho revelador, de acuerdo con su formulación.

30 g metol — 20 lts.
dil. 1:5 por lo tanto 20 : 100

Siendo entonces la concentración de metol 0.25 g / lt.

y 120 g hidroquinona — 120 lts. ; Por lo que su concentra-
ción será de 1 g / lt.

Una vez calculadas las concentraciones iniciales de la solución como referencia, era necesario fijar una cantidad en mililitros constante para la realización del análisis, creyéndose suficiente tomar una alícuota de 25 ml.; y para que la muestra fuera representativa, era agitada previamente.

Una vez determinada la alícuota que se iba a tomar, se procedió a la realización del análisis, adecuando la técnica, como ya se ha dicho antes, a las materias primas con las que se contaba. Así, luego de tomar la alícuota de 25 ml. del revelador, la solución fué standarizada a un pH de 8 - 8.5 por adición de ácido clorhídrico concentrado gota a gota, por medio de una pipeta inyectora de 1 ml. en un potenciómetro con electrodos de calomel y vidrio, a continuación, la muestra fué tratada con acetato de etilo para lograr la extracción de la parte orgánica del revelador.

Para la extracción se utilizó una cantidad de acetato de etilo igual en ml. a los ml. tomados de alícuota (25 ml.); sin embargo, se creyó conveniente llevar a cabo una segunda extracción, pero esta vez utilizando únicamente 10 ml. de acetato de etilo, para recoger de la muestra la parte orgánica que hubiera podido quedar.

Una vez bien extraídos el metol y la hidroquinona, el extracto es disuelto en aproximadamente 30 - 40 ml. de agua, y el metol es titulado con HCl 0.05 N a un punto de inflexión de aproximadamente 4 . A fin de observar claramente este punto de virre, se seleccionó como indicador el azul de bromofenol, el cual -

presenta viraje dentro de un intervalo de pH 3.0 - 4.6 con coloraciones que pasan del amarillo al azul respectivamente.

Una vez titulado el metol, en el mismo extracto se procedió a titular la hidroquinona con solución 0.1 N de I_2 y solución de almidón como indicador al punto final, previa adición de pequeñas alícuotas de Na_2HPO_4 al 10 % para mantener el pH entre 6.5 - 7.0

Es fácil determinar que cantidad en ml. de Na_2HPO_4 son necesarios para sostener el pH adecuado, así como cuando hace falta añadir un poco más para el mismo fin, pues inmediatamente después de añadir el Na_2HPO_4 el extracto que durante la titulación había virado a una coloración amarilla limón, vira nuevamente al elevar el pH, a la coloración azul violeta; para lo cual son más que suficientes 10 ml. Así mismo, si durante el curso de la titulación el color azul violeta tiende a desaparecer, se adiciona unos 5 - 10 ml. más de Na_2HPO_4 a fin de sostener el pH de 6.5 - 7.0 durante toda la titulación.

El final de ésta última titulación con I_2 , para la hidroquinona es fácilmente reconocido, pues la solución del azul violeta inicial, vira al color café - naranja; separándose en cuanto se deja de agitar el matrás, dos capas; una azul violeta en la parte inferior, y una café naranja en la parte superior, y cuyas coloraciones perduran por 10 o 15 min., después de los cuales empiezan a decolorarse. El indicador utilizado para esta titulación fué el engrudo de almidón.

Los cálculos para la determinación de las concentraciones fueron llevados a cabo de la siguiente manera :

$$C = \frac{V \text{ gastado} \cdot N \cdot \text{eq} \cdot 1000}{1000 \cdot \text{ml. muestra}}$$

siendo los equivalentes para metol e hidroquinona : 55 y 86.1 respectivamente.

Al principio se trabajó siempre con concentraciones conocidas de antemano, para poder reconocer si es que el análisis reportaba buenos resultados; una vez que se vió que sí daba valores reales, se procedió a hacer determinaciones en reveladores ya usados, observando así las variaciones por agotamiento progresivo del baño revelador.

Preparación de los reactivos e indicadores para la técnica de análisis No. II; de R. L. CHILDERS (Research Laboratories, Eastman Kodak Company Rochester, N. Y.).

Solución de sulfato cérico amoniacal 0.05 N y su estandarización. -

Solución indicadora de ferroín.

Solución buffer de fosfatos pH 7,9

Solución de ácido sulfúrico 7 N

Solución de sulfato ácido de sodio 3.6 N

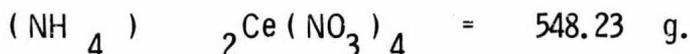
Solución de sulfato ácido de sodio 3.6 N. -

Primeramente fueron pesados sobre un vidrio de reloj y en balanza eléctrica 142g. de Na_2SO_4 r.a. anhidro, los cuales son

solubilizados en aproximadamente 600 ml. de agua a temperatura ambiente, y con ayuda de agitador magnético. Una vez perfectamente disuelto el sulfato de sodio se le añaden 100 ml. de ácido sulfúrico -- Conc. poco a poco, y haciéndolo resbalar suavemente sobre un agitador de vidrio; una vez terminada la adición se afora la solución a 1 lt. con agua destilada y en un matríz aforado, mezclando perfectamente con agitador magnético.

Solución de sulfato cérico amoniacal . -

El P. M. para el nitrato cérico amoniacal es :



Por lo que para una solución 0.05 N; son necesarios --- 27.4125 g. , las soluciones de cerio no es posible prepararlas de una normalidad exacta, porque la pureza del producto generalmente no es muy buena, y por lo tanto es necesario luego de su preparación, valorizarla.

Debido a esto último, se pesan aproximadamente 28 g. de la sal y se diluye en aproximadamente 500 o 600 ml. de agua en un vaso de precipitados de 1 lt. por medio de un agitador magnético, y le son adicionados cerca de 36 ml. de ácido sulfúrico cuidadosamente por medio de un agitador de vidrio, agregando agua en porciones de 100 ml. y poco a poco con intervalos de 2 ó 3 min. hasta completar el aforo a 1 lt. dentro de un matríz; y mezclando perfectamente con el agitador.

Valoración de la solución de cerato . -

Se pesan aproximadamente 0.2 g. de trióxido de arsénico seco, en balanza eléctrica y sobre un vidrio de reloj de 25 mm. de diámetro.

Una vez hecha la pesada, se transfiere el vidrio de reloj y su contenido a un metrúz erlenmeyer con tapón esmerilado de 250 ml., y le son agregados 15 ml. de solución 2.5 M de sosa calentando la mezcla suavemente. Cuando la disolución sea completa, es enfriada la solución a temperatura ambiente y se agregan 25 ml. de ácido sulfúrico diluído 1:5. Se diluye a 100 ml. con agua y como catalizador, se agregan 0.15 ml. de la solución de tetróxido de osmio y una gota de indicador de ferroín.

La solución de cerato es titulada para ser valorizada hasta que el color rojizo naranja cambie a incoloro o muy ligeramente azul. Un tardado punto final indica insuficiente tetróxido de osmio.

$$N \text{ de la Solución de cerato} = \frac{\text{peso de } As_2O_3}{\text{ml. de soln. cerato} \times 49.45}$$

donde 49.45 es el peso equivalente de As_2O_3

Solución de Tetróxido de osmio. -

Disolver 0.25 g. de tetróxido de osmio en 100 ml. de solución aproximadamente de 0.1 N de ácido sulfúrico.

Solución indicadora de ferroín. -

La orto - fenantrolina ferrosa, es uno de los mejores indicadores de óxido reducción. Siendo la ortofenantrolina una base or-

gánica de fórmula $C_{12}H_8N_2$ y que es fácilmente soluble en soluciones acuosas de iones ferrosos.

Este indicador se puede preparar a partir del clorhidrato o del mono hidrato de o - fenantrolina.

Con el clorhidrato : Se disuelven en agua 1.624 g. de clorhidrato de o - fenantrolina y 0.695 g. de sulfato ferroso cristalizado, completando el volúmen a 100 ml.

Con monohidrato : Se disuelven en las mismas condiciones del anterior 1.485 g. de monohidrato de o-fenentrolina con 0.695 g. de sulfato ferroso cristalizado y el volúmen se lleva a 100 cc.; pudiendo ser empleados indiferentemente cualquiera de las dos soluciones.

Luego de haber localizado el artículo anteriormente referido para análisis de metol e hidroquinona en reveladores fotográficos de la Eastman Kodak Co.; mediante las referencias bibliográficas publicadas como complemento del artículo, fué posible la localización de un manual de procedimientos de la Kodak para uso propio de la compañía Kodak, y en el cual se hacen especificaciones del volúmen a usar y se establecen standards para los cálculos, según sea la alícuota que se escoja.

Se decidió así llevar a cabo éstas técnicas de análisis, con el fin de contrastarlos con la técnica de H. L. Baumbach; y a la vez, verificar si los volúmenes de reactivos establecidos por la Kodak, eran como se pensaba excesivos en el caso del acetato de etilo, pues eran muy superiores a los usados en la técnica de H. L.

Baumbach para igual alícuota, así como tratar de hacer variaciones a una de las dos técnicas ó a ambas en beneficio de la economía o rapidez del análisis.

Realización del Análisis . -

La alícuota tomada, fué al igual que para la técnica de -- Baumbach, de 25 ml. Una vez tomada la muestra, ésta fué extraí-- da con 50 ml. de acetato de etilo saturado de agua, previa standariza-- ción con 25 ml. de solución buffer de pH 7.9; luego de realizada la primera extracción, se procedió a realizar una segunda extracción con 50 ml. más de acetato de etilo, descartando una vez más la fase inferior dentro del embudo de separación.

Ya realizada esta primera etapa del análisis, le son adic-- ionados a la muestra extraída 10 ml. más de solución buffer de pH 7.9, descartando nuevamente la fase inferior del embudo de separa-- ción, y agregando a la fase superior 35 ml. de sulfato ácido de so-- dio, con lo cual se logra la separación en dos fases distintas del -- metol y la hidroquinona.

Como puede deducirse de lo anterior, el metol y la hidro-- quinona, son por supuesto titulados por separado.

Así, en la fase inferior del embudo de separación, es de-- terminado el metol o elón, con adición de 50 ml. de ácido sulfúrico 7N, y 3 gotas de ferroín indicador, por titulación directa con sulfa-- to cérico amoniacal 0.05 N hasta un punto final con coloración -- azúl verde.

Por supuesto, la fase superior del embudo de separación,

contendrá la hidroquinona, la cual es titulada también con sulfato cérico amoniacal 0.05 N, previa adición de 50 ml. de ácido sulfúrico 7 N y 50 ml. de alcohol metálico, con 3 gotas de ferroína a un punto final de la titulación, que presenta coloración verde limón pálido.

Las coloraciones presentes durante los puntos finales de las titulaciones de metol e hidroquinona, no son estables más de 20 - 30 seg.

— La forma de realizar los cálculos está establecida como parte de la técnica publicada, y es presentada en forma de constantes ya establecidas y standarizadas; así, se tiene para 25 ml. de alícuota :

(0.175) (ml. cerato usados para titular el elón) - (---
0.029) (con. aproximada de Hidroquinona) - 0.03 = g. /lt. elón y :
(0.112) (ml. gastados para titular hidroquinona) - (0.010) -----
(conc. aproximada elón) - 0.03 = g. / lt. Hidroquinona, donde ---
0.010 y 0.03 y 0.029 son constantes de error o pérdida considerados.

Una vez realizados los análisis por ambas técnicas -----
(Baumbach y Childers), se procedió a la comparación de las mismas, y a analizar el porqué de las diferencias.

Primeramente se realizó un análisis por la técnica de --
Childers, y una vez obtenidos los valores de las concentraciones del revelador, para metol e hidroquinona, se procedió a la reducción de los volúmenes de acetato de etilo en un 50 % para la primera extrac-

ción, y utilizando únicamente 10 ml. para la segunda; y continuando por lo demás con la técnica íntegramente. Una vez efectuado el análisis, se llevó a cabo el cálculo de las concentraciones, y fueron comparadas con las anteriormente realizadas, no encontrándose diferencia en algunos casos, y en otros sí aunque no significativa.

Respecto al uso de la solución buffer pH 7.9 utilizada para la standarización de la solución reveladora en la técnica de Childers; se tomó una muestra de 25 ml. al igual que en los casos anteriores, y le fueron agregados también 25 ml. de solución buffer, siéndole entonces tomado su pH con un potenciómetro Beckman con electrodos de vidrio y calomel, previa calibración con solución buffer de pH 7.0 comercial. Los valores de pH para la solución reveladora una vez adicionada la solución buffer pH 7.9 variaron entre 8.0 y 8.3 según fuera el valor de pH inicial del revelador.

Una vez realizada la standarización, se prosiguió con la adición de acetato de etilo para efectuar la extracción, y el resto del análisis fué hecho en la forma indicada según la técnica, obteniendo así un valor dado para la concentración de metol e hidroquinona, y que podían ser comparadas, contra las obtenidas luego de realizar una segunda variación a la técnica inicial.

Esta segunda variación, consistió en standarizar primeramente, unos 100 ml. de la solución reveladora a un pH 8.0/8.5 por adición gota a gota HCl concentrado, mediante una pipeta inyectora de 1 ml. y con ayuda del potenciómetro Beckman antes mencionado. Una vez hecha la standarización, fué tomada la alí-

cuota de 25 ml. de solución reveladora a pH 8.0 - 8.5 y éste fué tratada con dos extracciones, c/u de 50 ml. de acetato, siguiendo ínte-gramente la técnica inicial (de Childers).

Por otro lado, una segunda alícuota, también de 25 ml. y previamente standarizada a pH 8.0 - 8.5, fué tratada con 25 ml. de acetato de etilo para la primera extracción, y 10 ml. para la segunda, continuando luego con la técnica de Childers.

Una vez realizados los cáculos para los tres diferentes - ensayos, no fué encontrada diferencia significativa entre ellas; por lo cual en adelante todos los demás análisis fueron realizados por -- tres diferentes técnicas, a fin de corroborar los resultados anterior-mente obtenidos.

Así para cada solución reveladora se tomaron tres mues-tras, que fueron tratadas por separado. Una de ellas, era analizada por la técnica de Baumbach, pero realizando las extracciones con acetato de etilo en vez de acetato de metilo; una segunda muestra de la misma solución reveladora, era tratada según la técnica de ---- Childers, y una tercera muestra fué realizada de acuerdo a las ob-servaciones hechas durante las variaciones anteriormente efectua-das, en lo que podría ser llamada técnica de Baumbach - Childers; es decir :

La alícuota inicial de 25 ml. cantidad común a los tres - diferentes análisis, fué primeramente standarizada potenciométrica-mente con HCl con. , gota a gota por medio de una pipeta inyectora del 1 ml. , hasta pH 8.0 - 8.5; una vez hecho lo anterior, el metol -

y la hidroquinona fueron extraídos con dos porciones de acetato de etilo, la primera de 25 ml. y la segunda de 10 ml. Ya realizadas las dos extracciones, la muestra fué esta vez tratada con 10 ml. de solución buffer de pH 7.9, con lo que se logra la separación de una fase acuosa, en la cual son retirados los restos que pudieran haber quedado de las sales inorgánicas. Posteriormente, la muestra fué separada por adición de 35 ml. de sulfato ácido 3.6 N en dos fases, siendo contenido el metol en la inferior y la hidroquinona en la superior, y titulándolos a continuación por separado con solución de cerato 0.05 N.

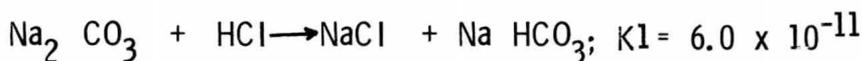
Una vez separada la fase conteniendo al metol, fué tratada con 25 ml. en vez de 50 ml. de ácido sulfúrico 7N, y titulado con sulfato cérico amoniacal 0.05 N, utilizando 3 gotas de ferroín como indicador hasta un punto final, durante el cual la coloración pasa de naranja a azul.

La hidroquinona, separada en la fase superior; es previamente tratada con 25 ml. de ácido sulfúrico 7N y 25 ml. de alcohol metílico en vez de 50 y 50 ml. como es recomendado en la técnica de Childers, y a continuación es titulada con solución de cerato 0.05 N standarizada, y con adición de tres gotas de solución indicadora de ferroín; siendo el vire en el punto final, del naranja al verde limón.

c). - Análisis cuantitativo de carbonato en reveladores fográficos . -

Puesto que en los reveladores fotográficos se encuentran

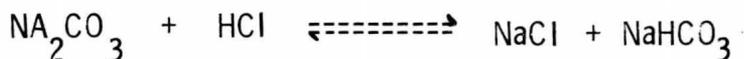
presentes en solución, y a la vez tanto carbonato como sulfito de sodio, primeramente fueron calculados los valores de pH en los puntos de equivalencia, tanto para el carbonato de sodio, como para el sulfito de sodio, a partir de sus K_a , de la siguiente manera :



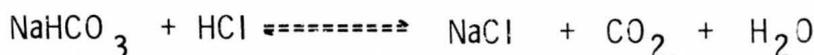
$$K_2 = 3.5 \times 10^{-7}$$

$$\left. \begin{aligned} \frac{[\text{HCO}_3^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} &= K_1 = 6.0 \times 10^{-11} \\ \frac{[\text{CO}_2] \cdot [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{HCO}_3^-]} &= K_2 = 3.5 \times 10^{-7} \end{aligned} \right\} \text{A } 25^\circ \text{C (6)}$$

Al combinarse el carbonato de sodio con el ácido clorhídrico, dá lugar a la formación en el equilibrio para el primer H^+ , o primer punto de equivalencia, de NaHCO_3 ;



el cual se disocia; en el 2º punto de equivalencia :



por cada Na_2CO_3 , se formará un CO_2 , por lo que :

$$\text{pH} = -1/2 \log K_1 \cdot K_2$$

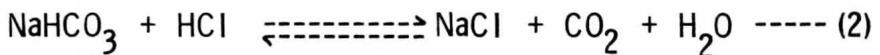
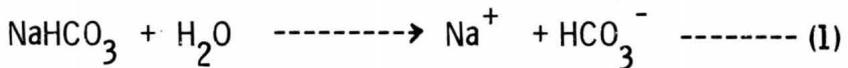
$$\text{pH} = -1/2 \log (3.5 \times 10^{-7} \cdot 6.0 \times 10^{-11})$$

$$\text{pH} = 1/2 (7 + 11 - 0.5441 + 0.7782)$$

$$\text{pH} = 1/2 (18 - 1.3223) = 1/2 16.6777 = 8.33885$$

$$\text{pH} = \underline{\underline{8.33885}}$$

Ahora, para el segundo punto de equivalencia tendríamos :



es decir :

$$K_2 = \frac{[\text{H}_2\text{O}] \cdot [\text{CO}_2]}{[\text{HCO}_3^-]}$$

En éste punto, hay formación de NaCl por adición de HCl al NaHCO₃, por lo que : $[\text{NaHCO}_3] = [\text{NaCl}] = C$ ----- (3)

Siendo el NaHCO₃ una base débil, y según se puede observar en --- (1) y en ----- (2) ; por cada molécula HCO₃⁻ será formada una molécula de CO₂ . . . $[\text{HCO}_3^-] = [\text{CO}_2]$ ----- (5) y :

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K_2 - 1/2 \log C$$

Como :

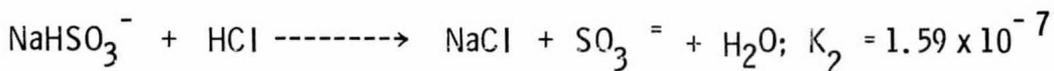
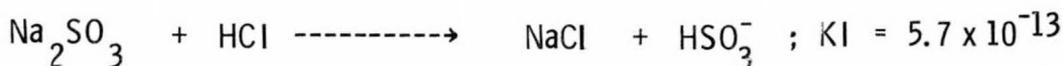
$$53 \text{ g} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad \text{IN} \quad \underline{\hspace{2cm}} \quad 1000 \text{ ml.}$$

$$1 \text{ g.} \quad \text{XN} \quad 50 \text{ ml.} \quad \cdot \cdot \cdot \quad \underline{C = 0.0009433 \text{ N}}$$

$$\cdot \cdot \cdot \text{ pH} = 1/2 \ 6.4 - 1/2 \ 9.433 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 3.2 + 1.5 = 4.7$$

De igual manera para el sulfito de sodio :



Por consiguiente, para el primer punto de equivalencia :

$$\text{pH} = - 1/2 \log K_1 \cdot K_2$$

$$\text{pH} = 1/2 \text{ p}K_1 + 1/2 \text{ p}K_2 ; \text{pH} = 1/2 (12.2 + 6.2) = \underline{9.11}$$

y para el segundo punto de equivalencia :

$$\text{pH} = \underline{1/2 \log K_2 - 1/2 \log C}$$

$$\text{Por consiguiente; pH} = + 1/2 \log 1.59 \times 10^{-7} - 1/2 \log 7.936 \times 10^{-4}$$

$$\text{pH} = 1/2 \ 6.2 + 1.5 = 4.6$$

Así, de los valores obtenidos para el pH en los puntos de equivalencia, de ambas sustancias, es posible deducir y asegurar que se puede titular carbonato de sodio con HCl, en presencia de sulfito de sodio, sin que éste último interfiera.

Es fácilmente comprensible que se necesitará igual cantidad de HCl para neutralizar y transformar el carbonato a bicarbonato, que para neutralizar el bicarbonato a CO₂; y puesto que para

K_1 del carbonato y K_1 del sulfito existe una diferencia en los valores de pH para su primer punto de equivalencia, es posible titular el carbonato en presencia del sulfito, sin que éste último interfiera, y utilizando un indicador adecuado.

Puesto que $V_1 = V_2$; bastará con titular el carbonato de sodio presente en la solución reveladora, hasta su primer punto de viraje, y multiplicar los ml. gastados por dos, para poder calcular correctamente la concentración del carbonato de sodio.

A fin de demostrar todo esto de manera experimental, se tomaron cantidades arbitrarias, pero aproximadamente iguales de carbonato de sodio, y a una de ellas; M_2 se le adicionó además una cantidad mas o menos igual de sulfito de sodio y ambas muestras, se diluyeron a un volumen aproximado de 50 ml. dentro de matraces Erlenmeyer.

Se titularon con HCl 5N e indicador de fenolftaleína, el cual fué seleccionado porque su intervalo de viraje de pH era el adecuado para el primer vire :

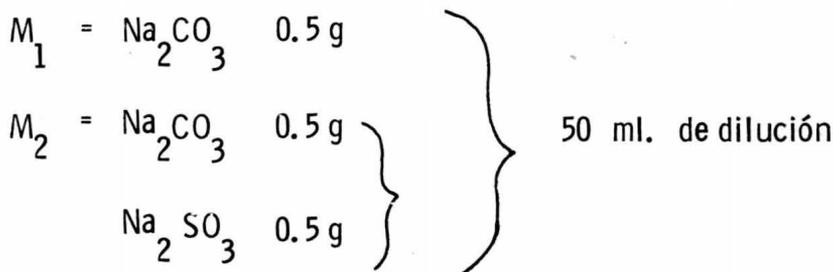
$$\left. \begin{array}{l} M_1 = 1 \text{ ml.} \\ M_2 = 1 \text{ ml.} \end{array} \right\} \text{ ml. gastados de HCl 5N}$$

Para el segundo vire, con indicador azul de bromofenol :

$$\left. \begin{array}{l} M_1 = 1 \text{ ml.} \\ M_2 = 2.5 \text{ ml.} \end{array} \right\} \text{ ml. de HCl gastados.}$$

Estos ensayos se hicieron varias veces con diferentes --- muestras, hasta ser una evidencia que se gasta igual cantidad de - HCl al primer vire que para el segundo en M_1 ; pero que en el se-- gundo vire M_2 necesitó mayor cantidad de HCl para su neutralización.

Se tomaron muestras de igual forma a las anteriores, pe-- ro ahora sí rigurosamente medidos los volúmenes, y pesadas en -- balanza electrónica. El carbonato de sodio, fué previamente seca-- do en estufa a 120°C



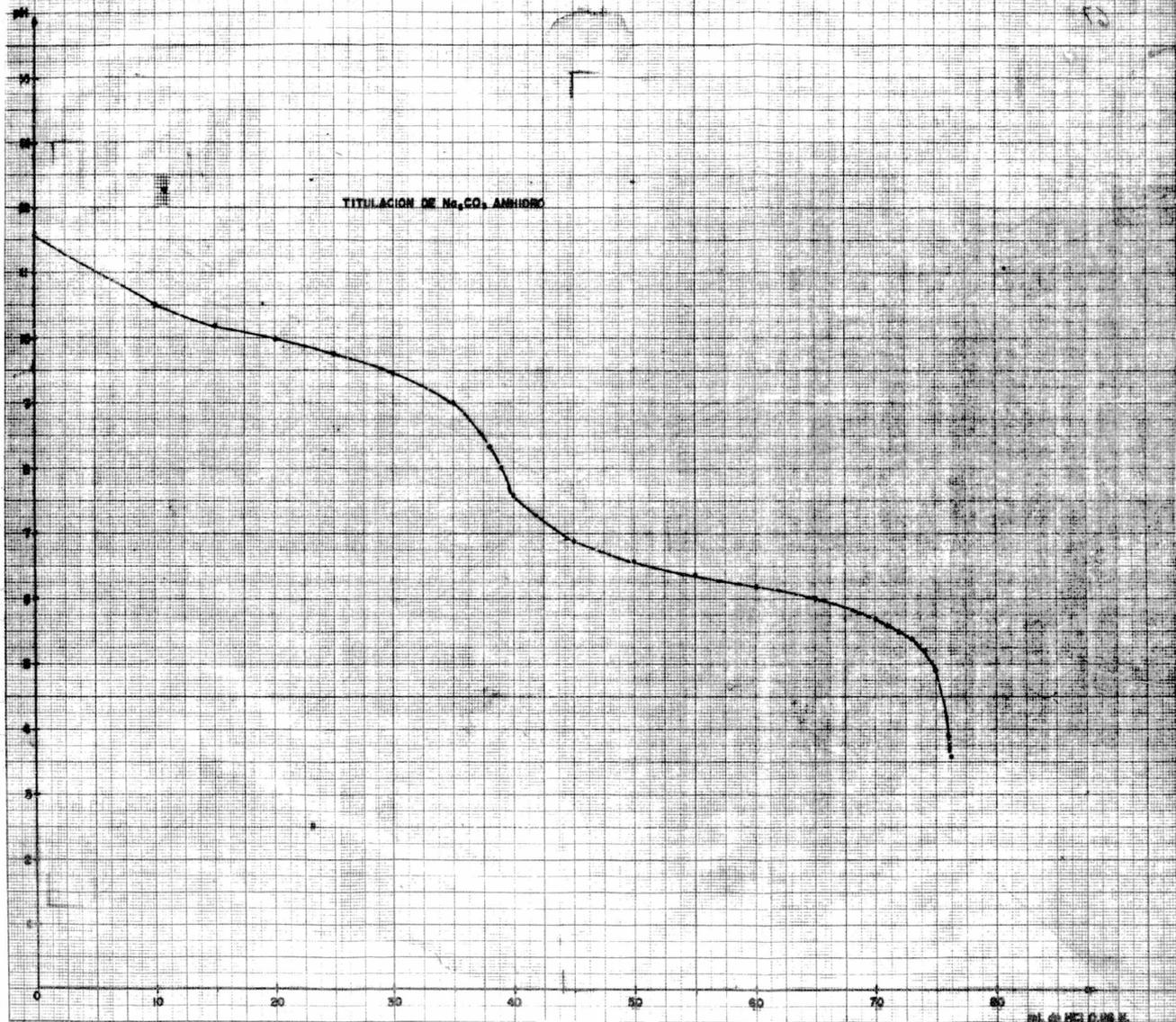
Procediéndose ahora a la realización de curvas de titula-- ción potenciométrica con HCl 0.116 N .

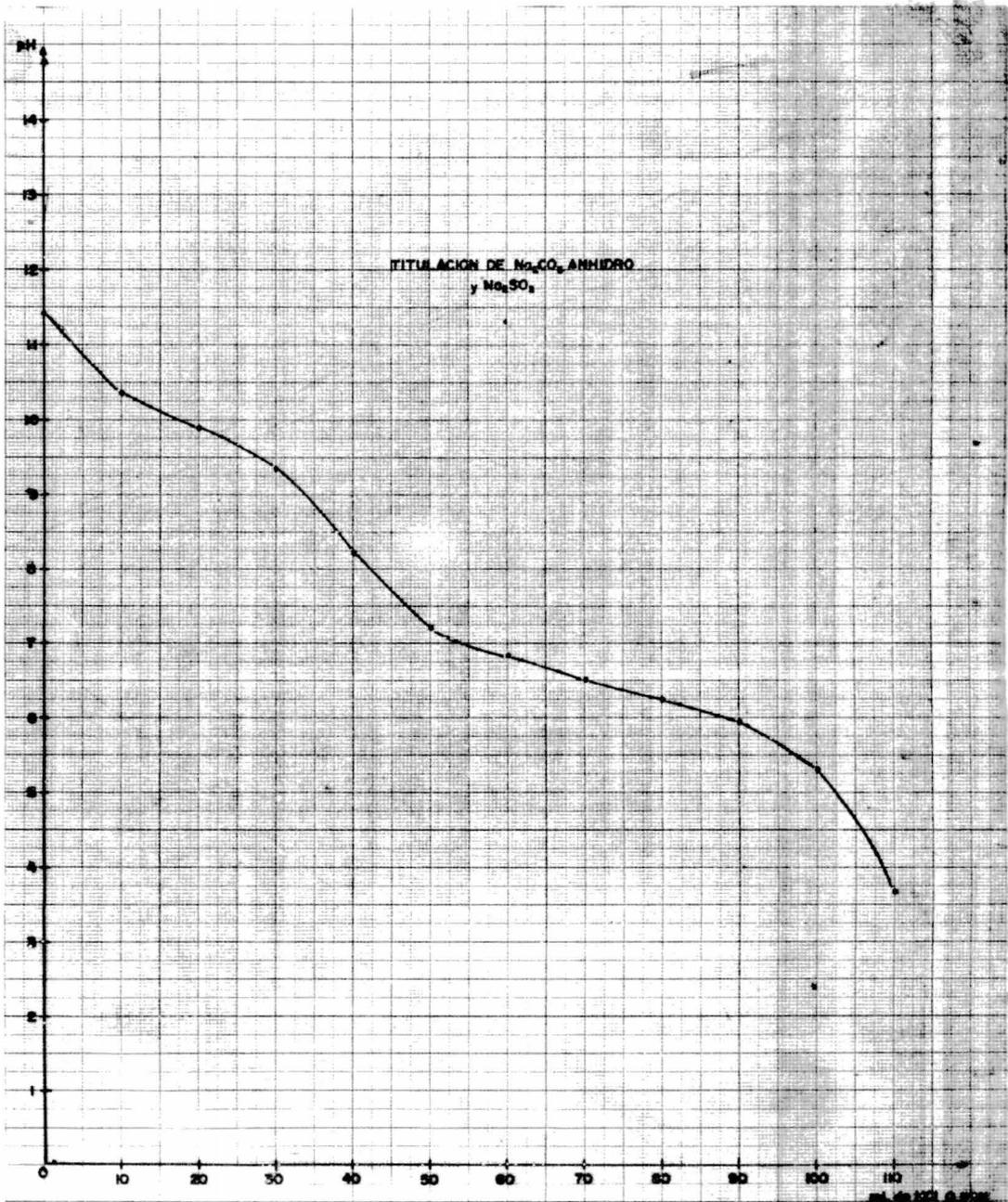
Después de la realización de estas curvas de titulación, - es posible afirmar que representan, que $V_1 = V_2$ para el carbo-- nato de sodio, y que es posible titularlo en presencia de sulfito de - sodio hasta su primer punto de vire sin que el sulfito de sodio inter-- fiera en la titulación; pudiendo entonces obtener el valor correcto - de la concentración de carbonato de sodio en la solución reveladora.

Cálculos de las concentraciones :

El cálculo de la concentración de carbonato de sodio, se -- llevó a cabo por medio de la fórmula usual; sólo que multiplicando -

TITULACION DE Na_2CO_3 AMHIBO





por dos el volúmen gastado hasta su primer punto de vire :

$$C = \frac{2V_1 \times N \times \text{ml. gastados}}{\text{alícuota}}$$

d). - Análisis cuantitativo de bromuros en reveladores fotográficos . -

Con el fin de no permitir que dentro del revelado fotográfico se lleva a cabo el velo químico por acción del bromuro soluble, es necesario realizar análisis cuantitativos tendientes a estar seguros, antes de empezar a revelar el material fotosensibilizado, de -- que no se va a velar éste químicamente, produciéndonos pérdidas - costosas de materiales y tiempo, si la impresión fuera por ejemplo - muy grande en cantidad o en tamaño .

Con este fin, fueron ensayados diferentes tipos de análisis para bromuros, buscando su aplicación al control cuantitativo en los reveladores fotográficos. La técnica de análisis potenciométrico, con electrodos de plata, se desechó, aún cuando era la más - recomendable, debido a que no se contaba con el aparato y electro-- dos necesarios.

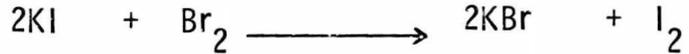
Así mismo, los métodos colorimétricos como el del magenta y el de rojo de fenol, fueron igualmente objetados debido a la falta del aparato.

Fueron por consiguiente aplicados los métodos volumétricos de titulación, para el bromuro, habiendo sido llevados a cabo los

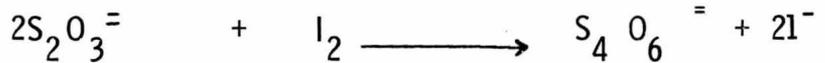
siguientes :

Determinación del bromo libre por el método del iodo. - (7)

El método está basado en la reacción :



Una muestra previamente medida, es adicionada a un -- exceso de ioduro de potasio en un matríz con tapón esmerilado, --- agitándola y titulando a continuación con solución de tiosulfato de sodio.



Preparación de la solución de tiosulfato de sodio 0.1 N. -

No es posible preparar las soluciones de tiosulfato de sodio de la normalidad deseada exactamente, debido a la tendencia de dicha substancia, a eflorescer, por lo que no puede ser pesada en tonces la cantidad exacta y necesaria para preparar la solución de cinormal; teniendo que ser por lo tanto valorada luego de preparar la.

Para preparar un litro de solución decinormal de tiosulfato de sodio, se pesan aproximadamente 25 g de la sal, los cuales a continuación se diluyen, dentro de un matríz volumétrico, a - 1 lt., con agitación magnética para mezclar y disolver perfectamente.

El agua con la cual se completa el volúmen, deberá ser previamente hervida para eliminar el gas carbónico, enfriada a - temperatura ambiente antes de ser utilizada. La solución así pre-

parada podrá permanecer durante varias semanas sin variación sensible de su normalidad. La solución debe guardarse en frascos oscuros.

El tiosulfato de sodio, como reductor que es, se descompone frente a un oxidante de la siguiente manera :



Así la solución de tiosulfato de sodio puede valorarse mediante la titulación con una solución de iodo de normalidad conocida tomando primero una alícuota perfectamente bien medida de dicha solución de iodo y titulándola con la solución de tiosulfato cuyo título es desconocido. Cuando la coloración del iodo es ya ligeramente amarilla, se le agrega solución indicadora de almidón pudiendo entonces titularse fácilmente la solución, hasta su punto final.

Para calcular la normalidad de la solución de tiosulfato, y puesto que se conoce el volúmen tomado como alícuota, y el gastado durante la titulación; se hará tan sólo uso de la fórmula general :

$$N_1 \times V_1 = N_2 \times V_2$$

por lo tanto :

$$N_x = \frac{N_1 \times V_1}{V_2}$$



Después, valorada la solución de tiosulfato de sodio, necesaria para -

la realización del análisis, se procedió a la realización del mismo; para lo cual se tomó una muestra alícuota de solución reveladora - perfectamente medida con una pipeta volumétrica de 10 ml. , siendo adicionada a un matríz iodométrico de 500 ml. en el cual habían sido previamente colocados 25 ml. de KI y 25 ml. de ácido sulfúrico - 7N. Para lograr una buena liberación del iodo, el matríz fué agitado fuertemente, y el iodo liberado se tituló con la solución de tiosulfato de sodio e indicador de almidón.

A fin de comprobar la exactitud del método, se realizaron ensayos con soluciones reveladoras con una concentración conocida de bromuro; los valores no correspondieron en ninguna ocasión para la solución reveladora, por lo que el método no fué utilizado - nuevamente.

Determinación volumétrica de bromuros por precipitación según el método de Mohr. - (8)

Este método está basado en la facilidad de formación de los precipitados poco solubles del nitrato de plata con los iones : Cl^- , Br^- , I^- y CN^- .

A la solución conteniendo iones bromuro, le es agregada gota a gota la solución de nitrato de plata, utilizando solución de -- cromato de potasio como indicador; el cual imparte un color amarillo a la solución, y formándose una mancha color rojo intenso en donde cae la gota de nitrato de plata.

Esta coloración roja es dada por la formación del cromato de plata Ag_2CrO_4 , que desaparece de inmediato al ser agitado el

matr az, por lo que el final de la reacción será reconocido por la coloración roja del precipitado de cromato de plata, que no desaparecerá, debido a un ligero exceso de plata que reacciona con el cromato de potasio para formar Ag_2CrO_4 .

Las titulaciones por el método de Mohr para Cl^- y Br^- , deben ser llevadas a cabo, si hay presencia de un ácido mineral, en medio neutro por adición de bórax o $CaCO_3$ hasta ajustar el pH, llevándolo a valores entre 6.5 - 10.5, puesto que el cromato de plata no precipitará y no indicará un correcto punto final.

Preparación de solución de nitrato de plata 0.1 N . -

Para la preparación de un litro de solución 0.1 N de $AgNO_3$, se pesan 16.994 g de $AgNO_3$ previamente pulverizado, secado en estufa y desecador, y diluídos en agua destilada aforando a 1 l perfectamente. La solución deberá ser guardada en frascos ambar.

Valoración de la solución de $AgNO_3$. -

La solución es valorada con solución 0.1 N de NaCl, la cual se prepara pesando exactamente 5.85 g de NaCl Q. P. y aforando a 1 l. con agua destilada. La valoración, se lleva a cabo en presencia de cromato de potasio.

La solución indicadora, se prepara disolviendo 5g de la sal de cromato de potasio en 100 ml. de agua destilada.

Realización del análisis . -

Se llevaron a cabo ensayos no cuantitativos para reconocer la coloración en el punto final de la titulación, con soluciones de KBr en agua; a continuación se tomaron muestras de revelador -

para hacer el ensayo, y con la primera gota de AgNO_3 , la solución -
dió una coloración negra total.

Se procedió por consiguiente a hacer ensayos con solu--
ciones de las diferentes sustancias componentes de un revelador --
por separado, y titulándolas no cuantitativamente, se pudo observar
que eran la hidroquinona y el metol los que producían dicha colora--
ción.

Con el fin de observar si era posible titular el bromuro a
pesar de las interferencias, se probó a llevar a cabo la titulación a -
baja temperatura, tomando con pipeta volumétrica una alícuota de -
25 ml. de solución reveladora, la cual fué depositada en un matráz -
erlenmeyer de 250 ml. que contenía hielo picado y 20 gotas de solu--
ción indicadora de K_2CrO_4 siendo adicionada entonces la solución de
 AgNO_3 0.1 N con burete de 10 ml. y subdivisiones de 0.1 ml.

La muestra así tratada sí pudo ser titulada, aunque con --
alguna dificultad. Al ser agregada cada gota de solución 0.1 N de ---
 AgNO_3 aparecía sobre la solución coloreada de amarillo por el cro--
mato, la mancha roja del Ag_2CrO_4 ; pero mezclada con una colora--
ción gris, desapareciendo ambas mediante la agitación del matráz, y
prosiguiendo así la titulación hasta permanencia de la coloración --
roja del Ag_2CrO_4 , la cual casi de inmediato desaparece, pasando a -
negro, siendo los resultados no siempre buenos ó satisfactorios.

Los ensayos fueron llevados a cabo sólo con soluciones re--
veladoras nuevas, puesto que así sus concentraciones son conoci--
das aproximadamente, y se tiene por consiguiente un patrón para --

comprar los resultados; y aunque en algunos de los casos si coincidían los valores obtenidos con las concentraciones conocidas, el método no resulta eficaz.

VI. - CONCLUSIONES . -

Luego de haber llevado a cabo la realización de análisis -- cuantitativos para determinación de metol e hidroquinona en reveladores fotográficos blancos y negro, por medio de las técnicas de -- Childers y Baumbach; se propone la realización de los análisis cuantitativos por medio de la reunión de las dos técnicas, y con variaciones hechas a ambas; constituyendo así un análisis ó técnica de ---- Baumbach - Childers, en base a lo siguiente :

1. - La economía del análisis . -

Se creyó conveniente realizar un pequeño análisis de costos que permitiera observar más fácilmente las diferencias existentes entre el uso de una técnica u otra, para la realización cotidiana del análisis desde el punto de vista económico, sin menguar su precisión y exactitud.

Se presentan por separado los datos de reactivos químicos - necesarios y su costo para cada una de las técnicas.

a). - Reactivos químicos necesarios, y su costo para la realización de la técnica de Childers, tomando como una base la realización de 10 análisis diarios, en un mes.

Tabla No. 1

b). - Reactivos químicos necesarios, y su costo para la rea-

lización de la técnica de Baumbach - Childers, tomando como una base la realización de 10 análisis diarios en un mes.

Tabla No. 2

2. - La titulación con sulfato cérico amoniacal que permite un mejor, o más visible punto de vire.

La técnica analítica de Baumbach, aunque muy económica, no permite observar fácilmente el punto de vire. En tanto que la adaptación hecha o técnica de Baumbach - Childers, permite abatir el alto costo de la técnica de Childers, a la vez que titular con sulfato cérico amoniacal.

3. - Así mismo, fueron llevados a cabo cálculos estadísticos para 50 muestras de revelador para placas, en las cuales fueron analizados metol e hidroquinona a la vez; y habiendo sido realizados para cada muestra, un análisis por la técnica de Childers y otro por la de Baumbach - Childers.

Los datos obtenidos, son reportados en las tablas y gráficas 3 y 4.

a). - Tabla y gráfica No. 3; resultados analíticos obtenidos para hidroquinona en revelador placas blanco y negro.

b). - Tabla y gráfica No. 4 ; resultados obtenidos para metol en revelador placas blanco y negro.

Fué también analizado el carbonato de sodio en los reveladores, a fin de garantizar y sostener el pH necesario para una buena acción reveladora; así como el bromuro de potasio, para el cual no fueron obtenidos buenos resultados.

TABLA No. 1
COSTOS PARA LA TECNICA DE CHILDERS

Reactivos Químicos :	Cantidad Análisis	10 Análisis día.	25 Días / Mes	\$, /lt. ó Kg.	TOTAL
Acetato de Etilo r. a.	100 ml.	1000 ml.	25 lt.	100.00/lt.	\$ 2,500.00
Fosfato Dibásico de Potasio r. a. <u>Anhidro</u>	26.6812 g	266.812 g.	6.6703 Kg.	210 / 2.5 Kg. \$	560.30
Fosfato Monobásico de Potasio r. a. <u>Anhidro</u>	7.875 g.	78.7500 g.	1.96875 Kg.	200 / 2.5 Kg. \$	160.00
H ₂ SO ₄ r. a.	22.99 ml.	229.9 ml.	5.7475 lt.	100 / 3.5 lt. \$	164.21
Na ₂ SO ₄ r. a. <u>Anhidro</u>	4.97 g.	49.7 g.	1.2425 Kg.	17.70/ Kg. \$	22.00
Metanol r. a.	50 ml.	500 ml.	12.5 lt.	72.0/3.5 lt. \$	257.14
TOTAL					\$ 3,663.65

El nitrato cérico amoniacal e indicador de ferroín , son comunes a ambas técnicas.

TABLA No. 2

COSTOS PARA LA TECNICA DE BAUMBACH - CHILDERS

REACTIVOS QUIMICOS :	Cantidad Análisis	10 Análisis / Día	25 Días / Mes	\$ / Lt. ó Kg.	TOTAL
Acetato etilo r. a.	35 ml.	350 ml.	8.75 lt.	100.00 lt.	\$ 875.00
Fosfato Monobásico de Potasio r. a. <u>Anhidro</u>	2.25 g.	22.5 g.	0.562 Kg.	200 / 2.5 Kg.	\$ 45.00
Fosfato de Potasio dibásico r. a. <u>Anhidro</u>	7.6232 g.	76.232 g.	1.9058 Kg.	210 / 2.5 Kg.	\$ 160.08
H ₂ SO ₄ r. a.	13.245 ml.	132.45 ml.	3.311 lt.	100.00/3.5 lt.	\$ 89.8117
Metanol r. a.	25 ml.	250 ml.	6.25 lt.	72.0/3.5 lt.	\$ 128.51
HCl r. a.	2 ó 4 gotas	-----	-----	35.00/4 lt.	\$ 35.00
Na ₂ SO ₄ r. a. <u>Anhidro</u>	4.97 g.	49.7 g.	1.2425 Kg.	17.70/ Kg.	\$ 22.00
El HCl r. a. es utilizado en cantidades de 2 ó 3 gotas por análisis.				TOTAL	\$ 1,355.46

El nitrato cérico y el indicador de ferroñ, son comunes a ambas técnicas.

ANALISIS ESTADISTICO

TABLA No. 4

REV. PLACAS C = 0.25 g. / lt. METOL

X	f	Xf
0.23912	1	0.23912
0.2425	1	0.2425
0.2432	2	0.4864
0.2453	1	0.2453
0.24542	1	0.24542
0.24632	1	0.24632
0.2470	2	0.4940
0.2473	1	0.2473
0.2696	2	0.4992
0.25010	1	0.25010
0.25031	1	0.25031
0.2504	3	0.7512
0.25072	3	0.75216
0.2510	2	0.502
0.2512	4	1.0048
0.25132	1	0.25132
0.25135	3	0.75405
0.25137	1	0.25137
0.2516	2	0.5032
0.25172	1	0.25172
0.25212	1	0.25212
0.25219	2	0.50438
0.2523	2	0.5046
0.2535	1	0.2535
0.2553	1	0.2553
0.2561	1	0.2561
0.2566	2	0.5132
0.25802	2	0.51604
0.260	3	0.78
0.2620	1	0.262

$\sum f = 50$

Rango :

$\sum Xf = 12.56506$

Lím. inferior = 0.23912

Lím. superior = 0.2620

$i = 0.003$ $Xi = \text{Centro de Clase} = \frac{\text{Lím sup.} + \text{Inf.}}{2}$

CLASE	X_i	f	Xif	$(X_i - \bar{X})^2$	f	$(X_i - \bar{X})^2 f$
0.913 - 0.954	0.9335	2	1.867	73.874×10^{-4}	2	147.748×10^{-4}
0.955 - 0.996	0.9755	3	2.9265	19.316×10^{-4}	3	57.948×10^{-4}
0.997 - 1.038	1.0175	39	39.6825	0.038×10^{-4}	39	1.482×10^{-4}
1.039 - 1.080	1.0595	4	4.238	16.04×10^{-4}	4	64.16×10^{-4}
1.081 - 1.131	1.106	1	1.106	74.90×10^{-4}	1	74.90×10^{-4}
1.132 - 1.173	1.1525	1	1.1525	177.023×10^{-4}	1	177.023×10^{-4}

$$\sum X_i = 6.2445 \quad \sum f = 50 \quad \sum Xif = 50.9725 \quad \sum f = 50 \quad \sum (X_i - \bar{X})^2 f = 523.253$$

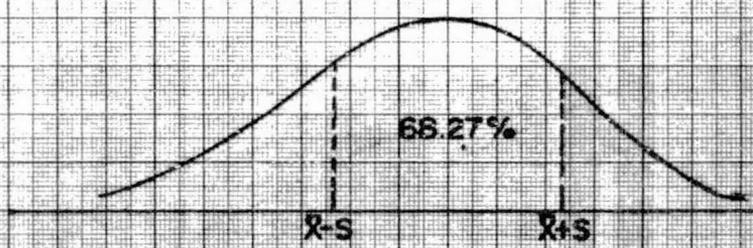
$$\bar{X} = \frac{\sum f X_i}{N} = \frac{50.9725}{50} = 1.01945$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^J f (X_i - \bar{X})^2}{N}} = \sqrt{\frac{523.253}{50}} = \sqrt{10.46506 \times 10^{-4}} = 0.0323$$

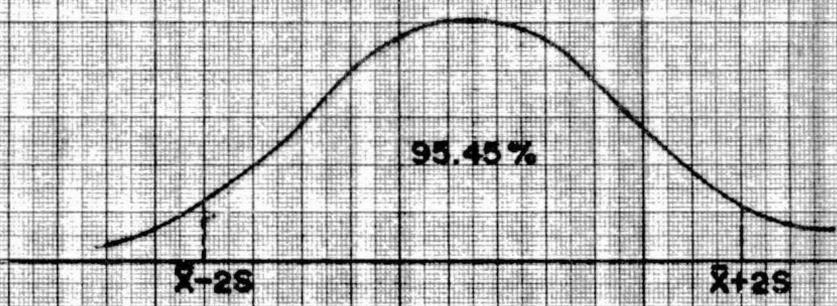
$$\begin{aligned} S = 0.0323 \quad \bar{X} + S &= 1.05175 ; & \bar{X} - S &= 0.98715 \\ 2S = 0.0646 \quad \bar{X} + 2S &= 1.08405 ; & \bar{X} - 2S &= 0.95485 \\ 3S = 0.0969 \quad \bar{X} + 3S &= 1.11635 ; & \bar{X} - 3S &= 0.92255 \end{aligned}$$

99.73 %

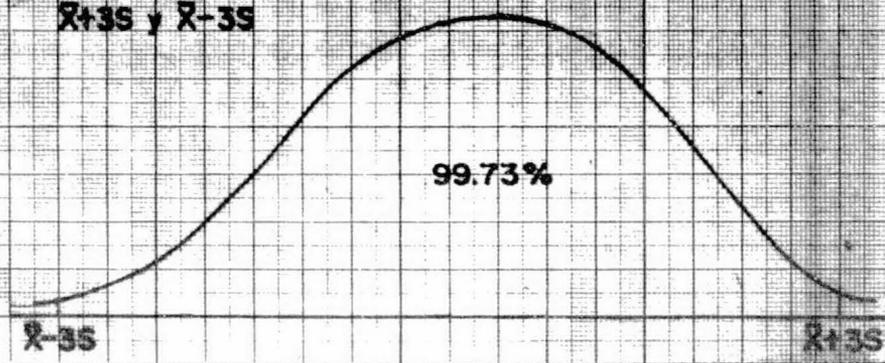
1S: 68.27% de los casos; $\bar{X}-S$ y $\bar{X}+S$



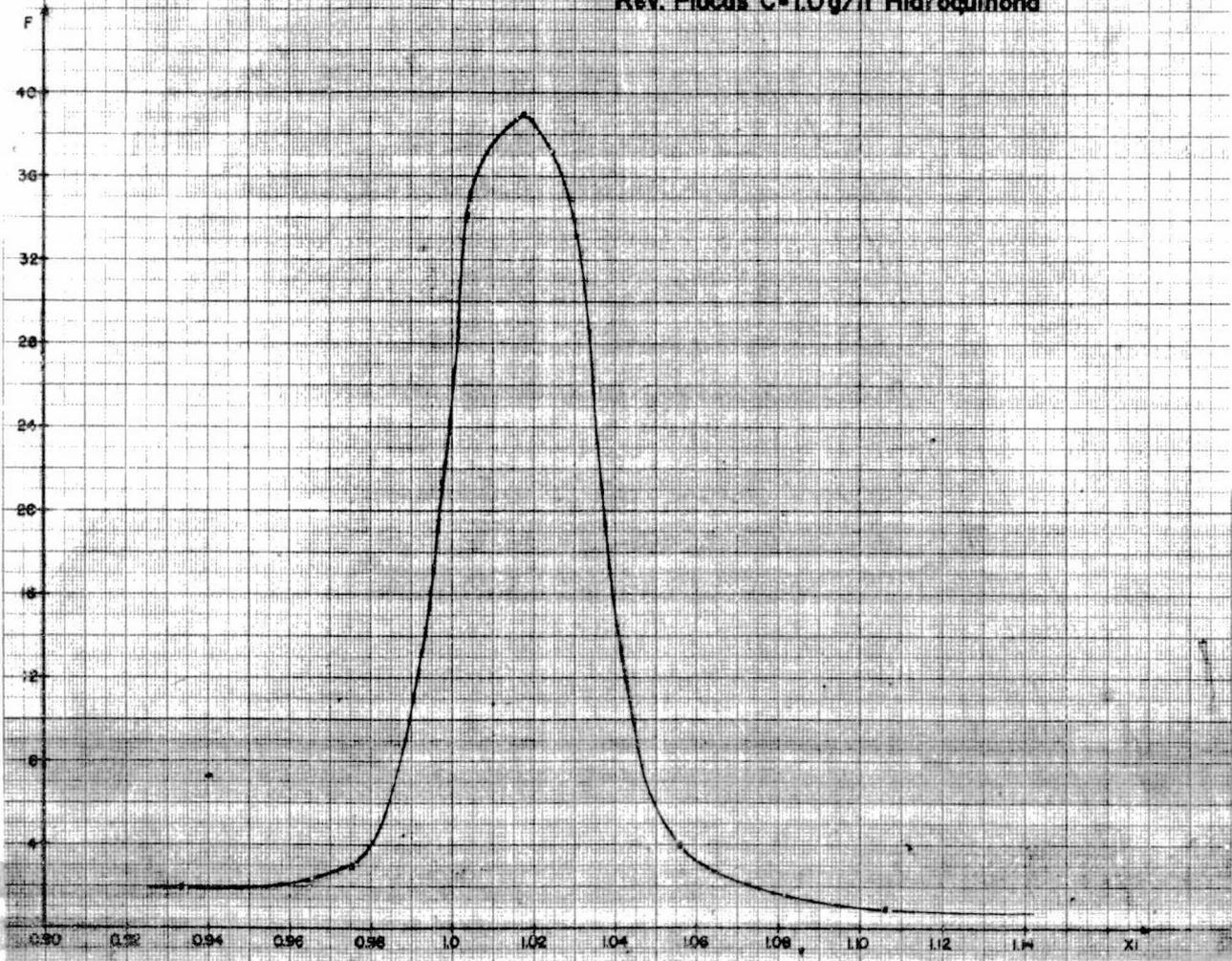
2S: 95.45% de los casos caerán dentro de:
 $\bar{X}+2S$ y $\bar{X}-2S$



3S: 99.73% de los casos caerán dentro de:
 $\bar{X}+3S$ y $\bar{X}-3S$



Rev. Plocas C=1.0g/lit Hidroquinona



ANALISIS ESTADISTICO

TABLA No. 4

REV. PLACAS C = 0.25 g. / lt. METOL

X	f	Xf
0.23912	1	0.23912
0.2425	1	0.2425
0.2432	2	0.4864
0.2453	1	0.2453
0.24542	1	0.24542
0.24632	1	0.24632
0.2470	2	0.4940
0.2473	1	0.2473
0.2696	2	0.4992
0.25010	1	0.25010
0.25031	1	0.25031
0.2504	3	0.7512
0.25072	3	0.75216
0.2510	2	0.502
0.2512	4	1.0048
0.25132	1	0.25132
0.25135	3	0.75405
0.25137	1	0.25137
0.2516	2	0.5032
0.25172	1	0.25172
0.25212	1	0.25212
0.25219	2	0.50438
0.2523	2	0.5046
0.2535	1	0.2535
0.2553	1	0.2553
0.2561	1	0.2561
0.2566	2	0.5132
0.25802	2	0.51604
0.260	3	0.78
0.2620	1	0.262

$\sum f = 50$

Rango :

$\sum Xf = 12.56506$

Lím. inferior = 0.23912

Lím. superior = 0.2620

$i = 0.003$ $Xi = \text{Centro de Clase} = \frac{\text{Lím sup.} + \text{Inf.}}{2}$

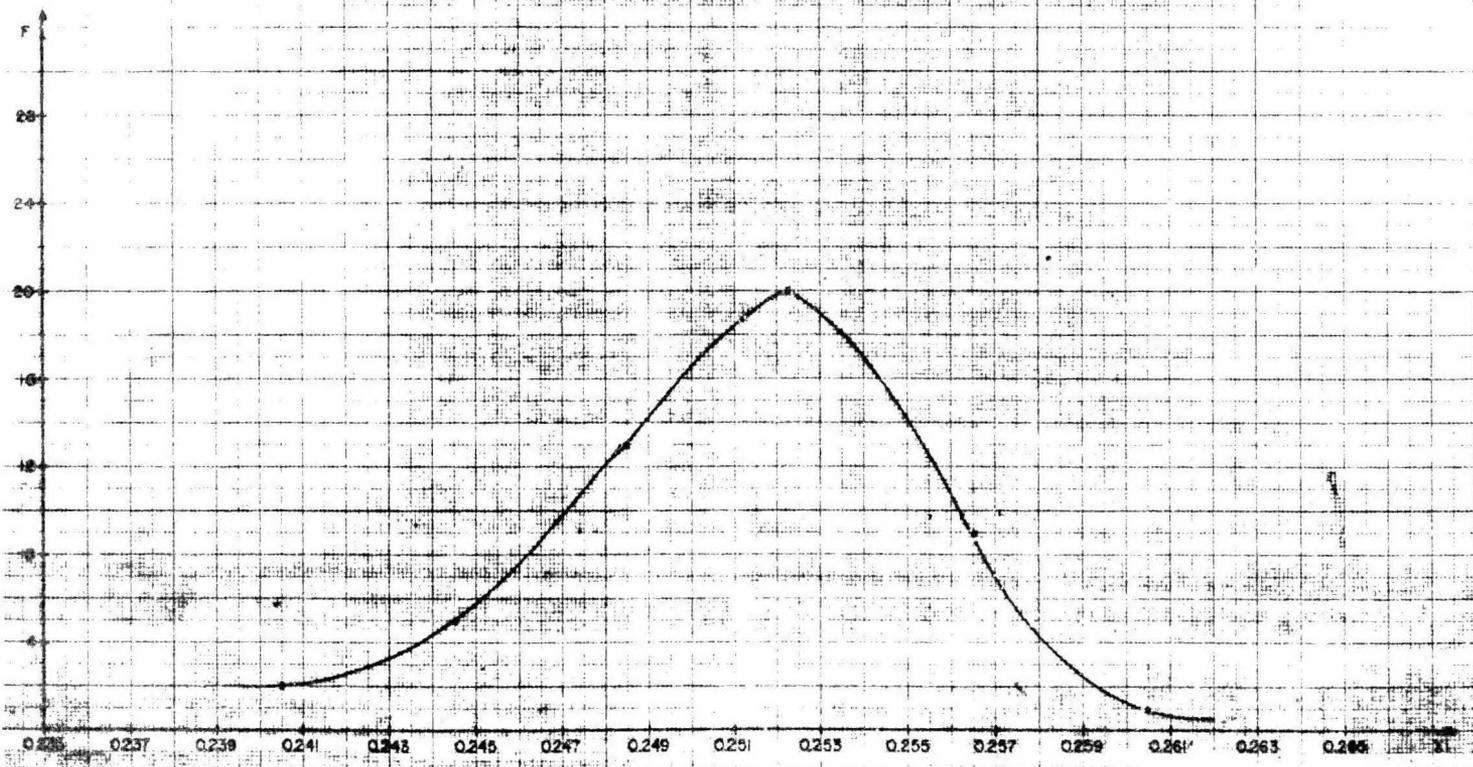
CLASE		X_i		f		Xif		$(X_i - \bar{X})^2$		f		$(X_i - \bar{X})^2 f$		
0.239	----	0.242	----	0.24056	----	2	----	0.48112	----	1.153×10^{-4}	----	2	----	2.306×10^{-4}
0.243	----	0.246	----	0.2445	----	5	----	1.2225	----	0.462×10^{-4}	----	5	----	2.31×10^{-4}
0.247	----	0.250	----	0.2485	----	13	----	3.2305	----	0.078×10^{-4}	----	13	----	1.014×10^{-4}
0.251	----	0.254	----	0.2525	----	20	----	5.05	----	0.014×10^{-4}	----	20	----	0.28×10^{-4}
0.255	----	0.258	----	0.2565	----	9	----	2.3085	----	0.295×10^{-4}	----	9	----	2.655×10^{-4}
0.259	----	0.262	----	0.2605	----	1	----	0.2605	----	0.89×10^{-4}	----	1	----	0.89×10^{-4}
					$\sum f =$	50	$\sum Xif =$	12.55312			$\sum f =$	50	$\sum =$	9.146×10^{-4}

$$\bar{X} = \frac{\sum f X_i}{N} = \frac{12.55312}{50} = 0.2510624$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^J f (X_i - \bar{X})^2}{N}} = \sqrt{\frac{9.146 \times 10^{-4}}{50}} = \sqrt{0.18292 \times 10^{-4}} = 0.004276$$

S	=	0.004276	$\bar{X} + S$	=	0.2553384	;	$\bar{X} - S$	=	0.2467864	} 95.45 %
2S	=	0.008552	$\bar{X} + 2S$	=	0.2596144	;	$\bar{X} - 2S$	=	0.2425104	
3S	=	0.012828	$\bar{X} + 3S$	=	0.2638	;	$\bar{X} - 3S$	=	0.2382344	

Rev. Placas C=0.25 g/lr de Metal



BIBLIOGRAFIA .

1. - Glafkidés, F.
Química Fotográfica, pag. 298
Ed. Omega, S. A.
Barcelona 1963
2. - Reinder , W.
J. Phis. Chem.; 38 , 783 (1934)
3. - James, T. H.
Recent hypotheses concerning the mechanism of photographic development.
J. Chem. Educ.; 23 , 595 , (1946) .
4. - Baumbach , H. L.
An improved method for the determination of hidroquinone and metol in photographic developers.
J. Soc. Motion Pictures Engrs. ; 47 , 403 - 8 (1946) .
5. - Childers , R. L.
The aging deterioration of lith developers.
Photographic Science and Engineering ; 15 , (6) , 480 - 486
(1971) .
6. - Ray U. Brumblay
Quantitative Analysis
Harper & Row Publishers
Revised Ed. N. Y.

7. - Standard Methods of Chemical Analysis, Bromide Titrimetric -
methods 1 .
N. H. Furman. Ed. Sixth Ed.
D. Van Nostrand Co. Inc.
8. - Manual de Análisis Químico Cuantitativo; 327 - 330
Mario Gutiérrez Contreras
COFAA 2da. Edición, Méx. 1968.
9. - James, T. H.
Mechanism of development. I. The general effect of oxidation
products on the development process and the nature of the -
induction period.
J. Phys. Chem.; 43 , 701 (1939).
10. - Shepard, S. E. , and Meyer , G.
Chemical Induction in photographic development. Part I. ---
Induction and the watkins factor.
J. Am. Chem. Soc. ; 42 , 689 (1920). Comm. 84
11. - La Mer, V. K. and Rideal, E. K.
The influence of hydrogen concentration on the autoxidation of
hydroquinone. A note on the stability of the quinhydrone ----
electrode.
J. Am. Chem. Soc. ; 46 , 223 (1924).

12. - Rabinovitch, A. I. A. M. Bogoyavlenski; and Zuev, Y. S.
On the kinetics of development of individual grains of a photo--
graphic emulsions.
Acta Physiochim. U. R. S. S. ; 16 , 307 (1942).
13. - Mees Kenneth, C. E.
The Mechanism of development.
Eastman Kodak Co.
Revised Edition. The Mc. Millan Co. , N. Y. 1954 Rochester N. Y.
14. - Eaton, T. G.
Photographic Chemistry in black and white potographic .
Eastman Kodak Co. Inc.
Morgan & Morgan Inc. Publishers, 2a Ed. N. Y. 1965.
15. - Peter Hillson
The Photography Process
Doubleday Science Series
Doubleday & Company Inc. N. Y. 1969
16. - Latimer
The oxidation States of the elements, and their potentials in --
aqueous solutions.
Prentice - Hall, 2da. Ed. N. Y.
17. - Blaedel & W. Meloche
Elementary quantitative analysis theory and practice.
Harper & Row Publishers
2da. Ed. N. Y.

18. - Ray U. Brumblay
Quantitative Analysis
Titration curve of polyprotic acids, and weak acids and bases -
Barnes & Noble Books
Harper & Row Publishers,
Revised Ed. N. Y.
19. - Kolthoff Izzak Mauritz and E. B. Sandell
Textbook of quantitative Inorganic analysis
Revised Ed.
The Mc. Millan Co. N. Y. 1947
20. - Fernando Orozco D.
Análisis Químico Cuantitativo
Imprenta Universitaria.
México 1944
21. - Sienko & Plane
Química
Ed. Aguilar, S. A.
3ra. Ed., Madrid 1965
22. - Hahn, R. B. and Welcher F. J.
Inorganic quantitative analysis
Princeton, N. J. Van Nostrand 1963
Van Nostrand Co. Inc.

23. - Dixon y Massey.

Introducción al Análisis Estadístico.

Mc. Graw - Hill Co. Inc.

2da. Ed. México 1970 .