

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

ESTUDIO SOBRE LA QUIMICA
DEL REVELADO

TESIS

que presenta para su
exámen profesional de
QUIMICO

JULIO C. NO LARRAÑAGA.

MEXICO D.F.

1947.



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.

A la memoria de mi padre.

A mi querida madre y
hermanos, con gratitud
y cariño. .

A mis maestros y amigos.

CAPITULOS

- I. - INTRODUCCION
- II. - HISTORIA DE LA FOTOGRAFIA
- III. - HIPOTESIS DEL REVELADO
- IV. - REVELADORES FOTOGRAFICOS
- V. - ANALISIS DE LOS AGENTES REVELADORES
- VI. - CONCLUSIONES
- BIBLIOGRAFIA

CAPITULO I

INTRODUCCION

La Fotografía consiste en fijar y reproducir, por medio de reacciones químicas en superficies convenientemente preparadas, las imágenes recogidas en el fondo de una cámara oscura.

Puede ser considerada bajo innumerables puntos de vista, debido a la extensión y complejidad de todas las ramas que abarca. Sin embargo podemos estudiarla bajo dos de sus principales aspectos: como un arte y como una ciencia. Son bien conocidas por todos, las enormes posibilidades de la fotografía considerada como un arte, lográndose en este campo imágenes de gran belleza y colorido que constituyen verdaderas obras maestras.

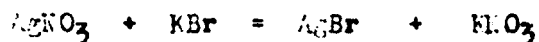
Considerada como una ciencia puede ser estudiada desde dos puntos de vista; el Físico y el Químico. La Óptica es la rama de la Física que atañe en forma directa a la fotografía, pues es bien sabido el papel que desempeñan los lentes usados en las cámaras actuales, por otra parte, la sensitometría representa una gran ayuda para el control técnico de las fotografías, especialmente las de cine.

La Química Fotográfica comprende el estudio tanto de los materiales fotográficos, como el de los procesos necesarios para fijar y reproducir las imágenes impresas por la luz. Durante el desarrollo de este trabajo me limitaré a estudiar en detalle lo relativo a la química del revelado; sin embargo haré una breve exposición acerca de los materiales fotográficos y de las operaciones básicas necesarias para lograr el fijado de la imagen latente producida por la luz, en la cámara oscura.

La fotografía está basada en el hecho de que los compuestos de plata, especialmente sus halogenuros, son sensibles a la luz. Es necesario disponer dichos halogenuros en forma adecuada, para que la imagen latente producida en ellos por

la luz, pueda ser aprovechada. Según esto los materiales fotográficos sensibles constan de los compuestos de plata y de un material soporte de los mismos. El material soporte puede ser papel, vidrio o película; tratado con una capa adherida la cual lleva en suspensión el halogenuro de plata. A esta capa se la denomina emulsión y como ya se dijo, está constituida por una suspensión coloidal del halogenuro de plata en gelatina.

La emulsión se prepara en el cuarto oscuro remojando la gelatina hasta que se reblandece y calentando ligeramente hasta lograr una disolución apropiada; se agrega a continuación el halogenuro alcalino y se disuelve. La precipitación del halogenuro de plata se lleva a cabo agregando nitrato de plata a la gelatina en solución:



Tanto las cantidades del halogenuro alcalino, como de nitrato de plata empleadas, varían dependiendo de la clase de emulsión que se desea obtener.

La formación del halogenuro de plata en el seno de la gelatina, es un factor determinante de la calidad de la emulsión. Una vez preparada ésta, se aplica una ligera capa al material soporte y se enfría, obteniendo en esa forma el material sensible.

Es necesario hacer notar, que los materiales fotográficos no deben contener un exceso de plata soluble, esto es, la emulsión debe prepararse en forma tal, que contenga un exceso del halogenuro ya que en caso contrario se produce el velo, cuando el material se pone en contacto con el revelador.

Cuando una emulsión fotográfica es expuesta a rayos de luz de una longitud de onda apropiada, algunos de los granos del halogenuro de plata sufren una alteración, dependiendo del número de granos alterados de la exposición. Debido a esta alteración los granos afectados pueden ser reducidos a plata metálica valiéndose de agentes químicos reductores, mientras que los granos no alterados sufren

cientemente por la luz, no son reducidos.

La naturaleza de esta alteración es desconocida, existiendo numerosas hipótesis que tratan de explicarla sin que se hayan logrado establecer ecuaciones fotocómicas que aclaran el efecto de la luz sobre los granos del halogenuro de plata.

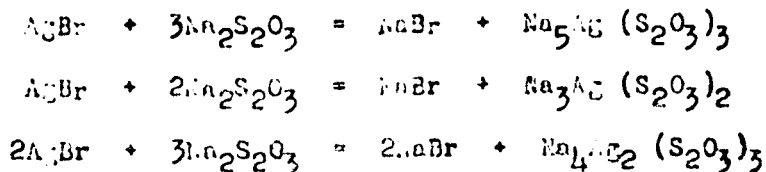
El conjunto de granos alterados constituye lo que se llama "Imagen latente fotográfica" y su presencia sólo puede manifestarse valiéndose de medios químicos: esto es, únicamente puede ser convertida en una imagen visible, por medio de una reducción con agentes químicos.

A la transformación de la imagen latente fotográfica en una imagen visible valiéndose de los medios ya enunciados, se le llama Revelado de la imagen y de ella me ocuparé en capítulos subsiguientes.

Después del revelado la emulsión contiene además de la imagen de plata revelada, todos los granos del halogenuro de plata que no fueron lo suficientemente alterados por la luz y en consecuencia no reducidos a plata metálica. Estos granos son sensibles y cuando la película es nuevamente expuesta a la luz se reducirían borrando la imagen ya revelada.

Con objeto de obtener una imagen visible permanente es necesario fijar el negativo, eliminando los granos no alterados sin afectar la imagen ya formada.

Existen solamente algunas sustancias capaces de disolver el halogenuro de plata y la que se usa universalmente es el tiosulfato de sodio que en fotografía se conoce erróneamente como hiposulfito o hypo. A esta operación se le llama Fijado y consiste en la disolución del halogenuro de plata no afectado, en tiosulfato, formando tiosulfatos de plata y sodio solubles de constitución compleja:



La solución del fijador es ácida para neutralizar el efecto alcalino del revelador y detener rápidamente la acción del mismo, así como para prevenir las manchas producidas por la oxidación. Para acidular se emplea un ácido poco disociado como el acético, capaz de neutralizar la alcalinidad del revelador sin ablandar la gelatina.

La solución contiene además un endurecedor que es comúnmente el alumbre de potasio y un preventivo que es el sulfito de sodio que evita la descomposición del tiosulfato.

La última operación para la obtención del negativo es el lavado que se lleva a cabo con agua fría y que tiene en fotografía una importancia insospechada, ya que por medio de él se eliminan todas las sales usadas y producidas en los procesos anteriores, que hayan quedado adheridas a la emulsión. Dependiendo de la clase de material fotográfico (papel, vidrio o película) y de los baños tanto de revelador como de fijador empleados en la obtención del negativo, se aplicará una técnica apropiada de lavado.

Este resumen da una vaga idea de lo laborioso y complejo de cada una de las operaciones del proceso fotográfico actual, colocando al químico frente a un campo ilimitado para la investigación; ésta es la razón por la cual me limitaré en capítulos posteriores, a tratar únicamente la parte de la química que estudia el revelado.

CAPITULO II

HISTORIA DE LA FOTOGRAFIA

La fotografía está basada fundamentalmente, en la sensibilidad a la luz de los compuestos de plata, especialmente cuando se encuentran en contacto con materia orgánica; este hecho es conocido desde hace mucho tiempo y a pesar de ello, el primer dato preciso que se tiene en la historia de la fotografía se refiere al año de 1727, cuando el físico alemán Schultze experimentaba con el yeso tratado con ácido nítrico, en el cual había disuelto previamente un poco de plata. Notó que cuando le daba la luz a la mezcla blanca, se ennegrecía rápidamente; investigando este fenómeno llegó a la conclusión de que se debía a la acción de la luz sobre la plata di suelta.

Algunos años más tarde un químico sueco, Scheele, expuso al espectro solar producido por un prisma, un papel impregnado con una capa de cloruro de plata y encontró que la parte expuesta al extremo violeta del espectro, se oscurecía más rápidamente. El efecto producido por aquellos rayos que están más allá de los rayos visibles del espectro, es más fuerte; sin embargo Scheele no se dió cuenta de esto y no fué sino hasta 24 años después que se descubrieron los rayos ultravioleta sobre un papel impregnado con cloruro de plata.

Los experimentos de Scheele fueron repetidos por el doctor inglés William Lewis, cuyas notas pasaron a mano de Josiah Wedgwood y de su hijo Thomas Wedgwood; el cual en 1802, con bastante éxito, hacía impresiones de pinturas hechas en vidrio, sobre papel impregnado con cloruro de plata. En ese año, Wedgwood y Sir Humphrey Davy hicieron unas publicaciones en el

Royal Institution of London. Wedgwood no solamente hizo impresiones sino - que también intentó tomar fotografías, con la cámara obscura, sin ningún - éxito.

El mayor problema de Wedgwood y Davy consistía en encontrar un método para fijar sus impresiones, es decir, prevenir su destrucción cuando se exponía a la luz, eliminando el cloruro de plata y dejando solamente la imagen de plata.

La resolución apareció en 1839, cuando Sir John Herschel hizo notar a Fox Talbot, que el "hypo" (tiosulfato de sodio, descubierto en 1819) podía disolver el cloruro de plata sin afectar la imagen. Ya en 1835 Talbot había logrado un fijado parcial de la imagen, por el uso de una solución concentrada de sal común.

Los procesos fotográficos modernos están basados directamente del trabajo de Wedgwood y Davy, pero los primeros procesos que se usaron no estaban basados en los métodos de estos químicos y eran totalmente diferentes. Dos de estos procesos fueron descubiertos por Niepce y L. J. M. Niepce. El primero estaba interesado en la litografía, buscaba un método para hacer impresiones litográficas por acción de la luz, en lugar de dibujar en la piedra. Después de muchos experimentos encontró un método que llamó Heliografía.

Niepce trató de imprimir imágenes producidas por la cámara obscura. - Esta cámara era bien conocida en ese tiempo y consistía en una pequeña caja con un lente biconvexo en un lado y un vidrio opaco en el lado opuesto. Es muy natural un tanto Wedgwood como Niepce trataran de imprimir sobre materiales sensibles a la luz las imágenes producidas por la cámara obscura.

En 1822, Niepce logró por fin imprimir las imágenes usando como material sensible una placa de vidrio con una capa de asfalto; este proceso no servía para fotografía, debido a la poca sensibilidad del asfalto, sin em-

bargo todavía se usa la litografía. Niepce se asoció con un pintor francés Daguerre que también trataba de imprimir las imágenes producidas por la cámara oscura, Niepce murió en 1833 y Daguerre continuó los trabajos.

Durante sus investigaciones Daguerre, usó unas placas de plata, las que trató con vapores de yodo, formándose una capa de yoduro de plata. Con estas placas tomó varias fotografías y encontró que los vapores de yodo aumentaban la sensibilidad de la plata.

Estas placas se exponían durante horas para lograr una impresión visible; sin embargo el uso del mercurio como revelador, hizo posible obtener imágenes con una exposición de pocos minutos. El daguerrotipo y la fotografía surgieron prácticamente en 1839.

En virtud del éxito de los resultados obtenidos, el público se interesó en la fotografía y por espacio de 15 años el proceso de Daguerre fue usado por los fotógrafos de todo el mundo. El uso de las sales de plata sobre vidrio, desplazó las placas de plata y el daguerrotipo.

Los métodos modernos de fotografía se basan en el trabajo de Fox Talbot, que usaba una cámara oscura como una ayuda para hacer retratos y deseaba imprimir permanentemente las imágenes formadas en la cámara. Repitió los experimentos de Wedgwood y Davy y preparó papel con un baño de sal común, agregándole enseguida nitrato de plata; formando de esa manera una capa de cloruro de plata. El papel así preparado y expuesto a la luz dejaba una impresión débil del sujeto visto contra el cielo y a través de la cámara oscura. En 1875, usando baños alternados de soluciones de plata y sal y exponiendo el material húmedo a la acción de la luz, tomó fotografías que aún se conservan.

En 1840 descubrió que el yoduro de plata en presencia de agentes re-

ductores débiles, era más sensible a la luz que el propio cloruro de plata. Más valioso aún, fué el descubrimiento de que no era necesario exponer el material en la cámara, hasta obtener una imagen clara, sino que una imagen borrosa podía acentuarse por la aplicación de una solución de ácido gálico y nitrato de plata, tomando fotografías en medio minuto. A la operación - que consiste en transformar una imagen invisible en una imagen visible valiéndose de medios químicos se le llama Revelado.

Louise Talbot no sólo reveló la primera imagen latente y obtuvo el primer negativo sino que usó éste para hacer copias sobre papel sensibilizado con sal y nitrato de plata; a este proceso se le llamó proceso de Calotipo.

El siguiente paso dado en el progreso de la fotografía fué la substitución del vidrio por el papel, como soporte del material sensible. Este a delante se debió a Nicépce de Saint Victor y tuvo lugar en 1817; bañó una placa de vidrio con albúmina y luego usó esta capa como base para el yoduro de plata. Más tarde incorporó yoduro de potasio a la albúmina y sacando la placa la sujetó en seguida a un baño de nitrato de plata.

Una vez expuesta la revelaba con ácido gálico, el cual fué substituído de más tarde por pirogalol. Estas placas eran lentas, pero proporcionaban negativos transparentes de grano fino.

En 1851, Scott Archer reemplazó la albúmina por colodión, introduciendo de este modo el uso del colodión húmedo, proceso que constituyó el método general de la técnica fotográfica por más de 25 años. Estas placas tenían que exponerse a la luz mientras que estuviesen húmedas y se revelaban inmediatamente después de expuestas; en seguida se fijaba y se sacaba la placa. Este método era poco práctico y se trataron de fabricar placas secas; los primeros esfuerzos en ese sentido se tradujeron en el uso de preservativos; estos eran sustancias higroscópicas, que prolongaban la vida

de la placa manteniéndola húmeda y previniendo la cristalización de la plata.

J. Hill Norris sensibilizó placas húmedas de colodión por el procedimiento usual y sumergiéndolas en una solución de gelatina, después de lo cual las dejaba secar. Tales placas fueron las primeras placas que salieron al mercado, listas para usarse. Un paso importante en el progreso de la fotografía, fué dado por Mayor C. Russell, quien eliminó por lavados el nitrato de plata de la placa y lo trató con tanino, revelándola con pirogalol alcalino; este método constituye el proceso del revelado alcalino.

En años subsecuentes hubo algunas modificaciones en lo que respecta a la forma de preparar las emulsiones de colodión (1864, Sayce y Bolton) y los negativos obtenidos de estas placas se copiaban en papel impregnado con albúmina eliminando así el papel preparado con sal y destinado a este objeto (1850, Blancuart-Evrard). El uso de las placas húmedas de colodión se prolongó casi hasta 1880 y el papel albuminado para las copias, se reemplazó por el papel sensibilizado con una emulsión de gelatina y cloruro de plata, en 1890.

En 1871 el Dr. R. L. Maddox inició unas experiencias con objeto de reemplazar el colodión por gelatina, obteniendo muy buenos resultados. Este método difiere del usado posteriormente en que siguiendo la misma práctica que con el colodión, la plata estaba en exceso y la emulsión no se lavaba; sin embargo, muy pronto se adoptó el lavado de las emulsiones que hizo posible el secado de la placa sin provocar la cristalización de las sales y evitaba que la placa se estropeará.

Paso a paso, las mejoras fueron sucediéndose y se aumentó la sensibilidad de la emulsión de gelatina, agregándole bromuro de plata, que fué usado por primera vez por el Dr. Maddox; en 1878, Charles Bennett exhibió fotografías de figuras en movimiento y publicó el método de preparación de una

emulsión en la cual el bromuro de plata había sido desprendido por calentamiento en presencia de bromuro de potasio. Con los trabajos de Bennett nació el proceso moderno de las placas secas de gelatina y cayó en desuso el colodión que se había empleado hasta 1851.

Las primeras placas secas de gelatina que salieron al mercado con todo éxito aparecieron en 1837 en Londres, y eran diez veces más sensibles que las de colodión, proporcionando imágenes de gran vigor y calidad.

En 1822, se aumentó la sensibilidad de las placas, lográndose una velocidad comparable con la del negativo más lento de nuestros días.

El perfeccionamiento en la manufactura de materiales fotográficos aumentó grandemente con la invención de una máquina para la preparación de las placas. Se construyeron varios tipos de estas máquinas, cuya eficiencia creció día a día.

De acuerdo con las placas fotográficas, fueron apareciendo distintos modelos de cámaras cada vez más perfectas.

La sustitución de la albúmina por la gelatina en los papeles sensibles ocurrió en 1890. Este papel se preparaba con una emulsión de cloruro de plata en gelatina con un ácido libre, como el ácido cítrico y un exceso de nitrato de plata. Las impresiones se hacían por medio de la luz solar y se les impartía tono con una solución de sulfocianuro y cloruro áurico, que depositaba oro en la imagen después del fijado y del lavado. Este papel se destinó solamente para usos profesionales.

En 1874, Peter Maudsley, señaló la posibilidad del uso de emulsiones de gelatina con bromuro de plata y en 1879 se empezaron a fabricar.

Basándose en la insolubilidad de la emulsión de dicromato y gelatina, J. W. Swan inventó el proceso del carbón, por medio del cual se obtienen buenas impresiones y tiene la ventaja de absorber pigmentos. Las impresiones

pueden obtenerse de cualquier color y son muy estables a la luz.

En esta época se desarrollan otros procesos que estuvieron en uso poco tiempo, entre éstos se encuentra el proceso de Platinotipo inventado por William Willis en 1873; proceso basado en la sensibilidad del oxalato férrico que se reduce a ferroso por acción de la luz. El papel se sensibiliza con una mezcla de oxalato férrico y cloro-platinato de potasio. El revelado se hace con una solución de oxalato de potasio, que disuelve el oxalato ferroso formado, produciendo un reductor que precipita el platino metálico. Este proceso se usó desde 1890 a 1910 para la reproducción de retratos en un solo color y para hacer impresiones profesionales de alta calidad.

En 1894 el Dr. Backlund usó, bajo el nombre de Velox, un papel lento hecho con una emulsión de cloruro de plata sin lavar; este papel podía usarse con éxito en recintos alumbrados por la débil luz del gas usado en aquel tiempo.

En 1880 se instaló la fábrica de materiales fotográficos para profesionales y aficionados de George Eastman en Rochester, N.Y.; esta compañía lanzó al mercado por primera vez, el sistema de los rollos fotográficos usados actualmente. Los primeros materiales de este sistema eran de papel, más tarde se usó la película transparente como base para las sustancias sensibles. Se utilizó una máquina cortadora para hacer las tiras y un nuevo tipo de cámara con carretes para los rollos. El primer rollo de película se vendió en 1889.

La película se hizo extendiendo una capa de nitrocelulosa en un vidrio y cuando se secaba se agregaba otra capa de silicato de sodio para hacer la emulsión adherente y luego se aplicaba la gelatina.

En 1891 podía montarse la película en la cámara fuera del cuarto oscuro. Surgieron nuevos tipos de cámaras de acuerdo con el adelanto alcanzado por los materiales fotográficos.

El uso de las placas con fines profesionales continuó hasta 1912 y el desa

rollo de los procesos fotográficos después de esta fecha quedó dividido en dos clases principales: fotografía profesional, con el uso de placas secas y fotografía del aficionado en la que se empleaban los rollos. La película transparente presentó innumerables ventajas, tanto de construcción como de calidad y facilidad en el manejo de la misma.

Los primeros materiales fotográficos eran sensibles solamente a las regiones azul-violeta y ultravioleta del espectro y no fué sino hasta 1873 que H. W. Vogel descubrió que la adición de tinturas a una emulsión, la hacía sensible a la región del espectro absorbida por la tintura. Estas placas se les conoce con el nombre de Ortocromáticas y fueron de uso general las sensibilizadas por la adición de citrosina que añadió sensibilidad a la región amarillo verdosa. La adición de tinturas afecta las propiedades fotográficas de los materiales - causando una disminución en el poder del material sensible, ocasionando fotos borrosas. Por estas razones el uso de estos materiales disminuyó notablemente.

Sin embargo en 1904 se emplearon con buen resultado una serie de tinturas a base de cianinas que hicieron posible la fabricación de materiales llamados Pancromáticos. A pesar de ello, hasta 1927 no se generalizó el empleo de los materiales pancromáticos; en ese año se usaron en el cine desplazando a los materiales usados en esa clase de fotografía.

En 1931 el uso de nuevas tinturas sensibles hizo posible la obtención de materiales pancromáticos de alta sensibilidad.

En la actualidad, prácticamente en todas las cámaras de cine se usa este material. El cambio representado por este nuevo tipo de material es tan marcado, que puede considerarse como el nacimiento de una nueva era en la historia de la fotografía.

CAPITULO III

HIPOTESIS DEL REVELADO

La conversión de la imagen latente en una imagen visible, valiéndose de medios químicos, se llama REVELADO de la imagen. Elementalmente la principal influencia del revelado sobre el negativo, es la determinación del contraste, todos los demás efectos son secundarios.

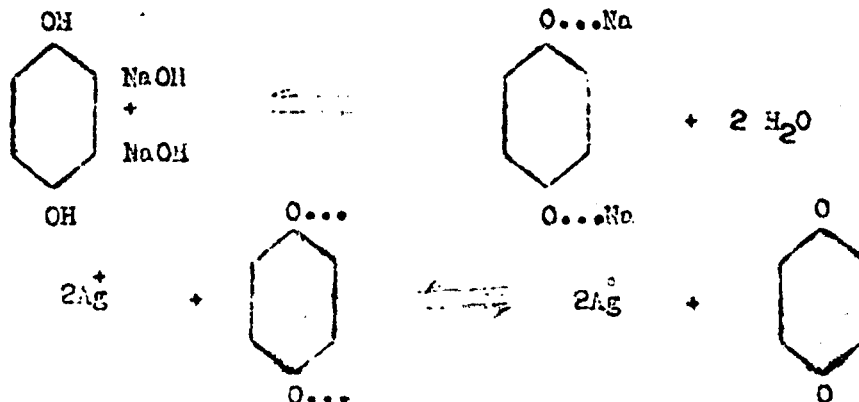
El revelado consiste en la reducción química, a plata metálica, del halogenuro de plata contenido en la imagen latente. La exposición necesaria para convertir en visible una imagen, es mucho mayor que la exposición indispensable para lograr una imagen visible por medio del revelado. Debido a que mediante éste, se multiplican los resultados producidos por la luz, de tal manera que, con una exposición infinitesimal de los granos sensibles del halogenuro de plata, puedan ser estos convertidos en una imagen real.

Si se considera la imagen latente constituida por pequeños núcleos o centros de plata en los granos del halogenuro afectado por la luz, el revelado consiste en la agrupación de la plata alrededor de estos núcleos para producir esta imagen visible. La plata agrupada necesaria para producir esta imagen puede ser el resultado de la precipitación selectiva de la plata, de una solución que la contenga, denominándose erróneamente a este procedimiento revelado físico; o de la reducción de los granos del halogenuro de plata, conteniendo núcleos (granos ya expuestos), a plata metálica. A este último método se le conoce como revelado químico. En realidad el revelado físico es esencialmente químico a pesar de su nombre. Puede ser que el proceso, implique ambos tipos de revelado. Durante el desarrollo de este trabajo sólo me ocuparé del revelado químico.

Considerado el revelado como un proceso químico, debemos suponer la conversión de la plata iónica en plata metálica; en otras palabras ocurre un intercambio de electrones entre el halogenuro de plata ionizado y el agente re-

ductor; el ión plata recibe un unión del reductor, transportando su carga positiva convirtiéndolo en plata metálica. El ión halogenuro se fija en forma de un halogenuro orgánico o metálico dependiendo de la naturaleza del agente reductor.

Como un ejemplo de lo anterior tenemos el caso de un revelador alcalino de hidroquinone, que según Sheppard, se comporta como sigue:



Entre las numerosas hipótesis del revelado contamos con los estudios microscópicos de Sheppard, Lees, Hodgson y Svcdberg, que dan a conocer que el revelado empieza en la superficie del grano del halogenuro de plata y continúa hasta que todo éste ha sido reducido a plata metálica. Las observaciones hechas por Hilsch y Pohl demuestran la adsorción específica de núcleos de plata en los halogenuros de plata. Los trabajos más recientes de la Kodak Research Laboratories, con el microscopio electrónico, acusan la formación de filamentos cuando el grano es revelado.

Debido a lo numeroso de los estudios hechos sobre este tema me concretaré a exponer algunas de las hipótesis más importantes, atendiendo a su orden cronológico.

La más antigua es debida a Ostwald y sustenta que la plata metálica producida por la reducción de su halogenuro, se deposita en forma de rotas o núcleos en el grano. Abert y Schum modificaron esta hipótesis elaborando otra, que sostiene que como el halogenuro de plata se disuelve en el bañe revelador, los iones de

plata se reduce a plata metálica y la solución se satura con respecto a ella. El proceso continúa hasta que la reacción alcanza un equilibrio y la reducción de la plata cesa; sin embargo si los núcleos de plata de la imagen latente están presentes, la plata de la solución se deposita en el núcleo, rompiendo el equilibrio y al mismo tiempo continuando la reducción, hecho éste que no acontece.

Bancroft propuso la primera hipótesis de la adsorción en 1913. Basado en el hecho de que, si el agente reductor es adsorbido más fuertemente por el halogenuro de plata expuesto, que por el halogenuro no expuesto; el primero se revelará más rápidamente por la mayor concentración del agente reductor en la superficie de los granos expuestos.

Sheppard sugirió que una fase importante del revelado consiste en la formación de un complejo, resultante de la acción del reductor sobre el halogenuro; el complejo tiene lugar debido a un reajuste interno y descomposición en plata metálica coloidal, que es adsorbida por el halogenuro residual.

Más tarde, en 1920 Sheppard y Leyer, señalaron la importancia de la interacción del halogenuro de plata; sostenían que el revelador es adsorbido por el halogenuro de plata formando un complejo entre los iones de plata y el agente reductor. El complejo en presencia de la imagen latente la reduce a plata metálica y a un revelador oxidado.

Volmer supone que la plata de la imagen latente cataliza la reacción entre el halogenuro y el revelador, porque la plata coloidal aumenta la oxidación del revelador por acción del aire.

Schwartz en 1933, propuso una hipótesis que niega la presencia de núcleos de plata. Basándose en sus experimentos llegó a la conclusión de que las soluciones coloidales de halogenuro de plata no son reducidas, sino que la coagulación de la sol es necesaria para la primera fase del revelado.

Reiners en 1934, apoyó la hipótesis de Ostwald indicando que el equilibrio

se establece y que bajo condiciones favorables predomina la reacción reversible. Determinó la concentración de la plata valiéndose del potencial de oxidación-reducción de la solución y aplicó la Ley de la Dilución de Ostwald a las partículas de plata de la imagen latente. Esta ley establece que las partículas pequeñas son más solubles que las grandes. De acuerdo con esta hipótesis, si una solución tiene una concentración de plata metálica igual a C , está saturada con respecto a las partículas de tamaño A , luego para partículas mayores que A estará sobresaturada y estas últimas actuarán como núcleos para la cristalización. Para que un revelador revele partículas del tamaño A , debe tener un potencial de reducción bajo, lo suficiente para reducir el halogenuro de plata y producir una concentración de plata mayor de C .

Ya que el potencial de reducción para la solución de las partículas más chicas, será menor que el correspondiente a la solubilidad de las partículas más grandes, para el revelado de aquellas se necesitará un agente reductor más fuerte.

Rabinovitch en 1934, expresó una hipótesis de adsorción, en la cual, el revelador es adsorbido por la plata de la imagen latente pero no por la del halogenuro. Una mayor concentración del revelador alrededor del núcleo, origina la reducción del halogenuro adyacente. A medida que progresa la reducción, se adsorbe más revelador por la plata y el proceso se repite.

Murray en 1937 dió a conocer la hipótesis cuyos puntos principales son: la reducción del halogenuro de plata por las soluciones reveladoras tiene lugar en ciertos puntos de la superficie del grano, donde los iones de plata de los cristales no están cubiertos por los iones adsorbidos. La reducción es catalizada en la interfase entre la plata metálica reducida y el halogenuro de plata. El efecto de la luz sobre el grano del halogenuro produce un depósito de la plata alrededor de los núcleos revelados; este depósito es permeable a sustancias en solución.

CAPITULO IV

REVELADORES FOTOGRAFICOS

La función principal de una solución química reveladora es, como ya se dijo anteriormente la reducción del halogenuro de plata afectado por la luz, a plata metálica. El término reducción se emplea en el sentido químico; entendiéndose con esto, el decrecimiento de la valencia efectiva o positiva del metal.

Debido a la gran variedad de reveladores, las reacciones que se suceden durante el revelado serán de muchas clases, algunas de ellas muy complicadas. La reacción siguiente puede considerarse, a pesar de su simplicidad, como la reacción representativa del proceso fotográfico:



La estrella usada en el bromuro de plata significa que éste ha sido activado por la luz y convertido al estado de imagen latente; R simboliza el agente reductor.

Todas las reacciones de los diferentes reveladores tienen en común la transformación del halogenuro de plata en plata metálica y la formación de un halogenuro soluble en agua.

CONSTITUCION QUIMICA DE UN REVELADOR. Se aplica el término revelador, a la solución reveladora completa, la cual consta de varios componentes y el término agente revelador o reductor, al compuesto que actúa como tal en el proceso. - Un revelador químico está constituido por:

- a) - Agente revelador o reductor.
- b) - Solvente (agua).
- c) - Acetilador (alcohol).
- d) - Retardador (bromuro).
- e) - Preservativo (sulfito).

A continuación se hará un estudio de cada uno de los constituyentes anteriores, expo-

biendo sus cualidades principales y efectos, así como también su comportamiento químico durante el proceso.

a).- AGENTES REVELADORES O REDUCTORES.

No todos los agentes reductores pueden usarse como reveladores fotográficos; algunos actúan violentamente reduciendo todo el halogenuro y algunos otros, son tan débiles, que no afectan ni siquiera la imagen latente.

El problema fundamental del revelado consiste en escoger el agente revelador adecuado y las condiciones óptimas para su empleo, de tal manera que reduzca selectivamente los granos activados. De acuerdo con esto, deberá tenerse en cuenta el "Potencial de Reducción" del revelador, que nos señala la fuerza de la acción reductora del mismo.

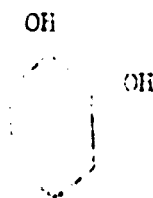
REVELADORES ORGANICOS.- Los de uso común son generalmente orto o para di fenoles, diaminas y amino fenoles. Sus propiedades como reveladores, no dependen sólo de su constitución química, sino también de su potencial de reducción.

Se han establecido ciertas reglas generales de clasificación, aplicables a los agentes reveladores conocidos, atendiendo a la clase y número de inserciones en el núcleo benzénico: compuestos conteniendo en su molécula dos radicales oxhidrilo (OH); dos radicales amino (NH₂); compuestos conteniendo un radical oxhidrilo y otro amino.

Estas substancias actúan como reveladores, siempre que la localización de las inserciones sea en las posiciones orto o para. Por ejemplo:



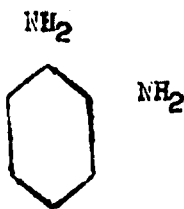
para hidroxibenceno.



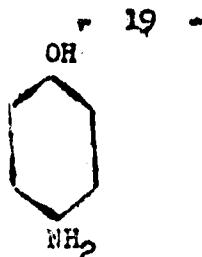
orto hidroxibenceno.



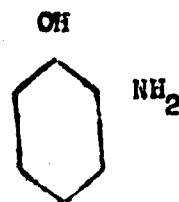
para amino benzeno.



orto amino benceno.



para amino fenol.



orto amino fenol

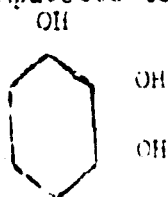
Los derivados disustituídos del benceno en la posición para son más energéticos empleados como reveladores, que los derivados en orto.

Los diaminobencenos son más energéticos que los amino fenoles y estos a su vez que los diamino bencenos.

La sustitución de un hidrógeno del núcleo bencénico, por el cloro o el bromo, aumenta la energía del agente revelador; en cambio, la sustitución de uno de esos hidrógenos por un radical ácido, disminuye el poder del agente revelador.

Los agentes reveladores, con dos radicales oxhidrilo en su molécula, actúan como tales en medio alcalino únicamente. Los amino fenoles pueden actuar como reveladores sin la presencia de un álcali, pero no son prácticos cuando se usan en esa forma.

Existe otro grupo de substancias orgánicas, que se emplean en fotografía como agentes reveladores y está formado por aquellos compuestos que contienen en su molécula, más de dos radicales activos. Como condición esencial para que funcionen como agentes reveladores, es necesario que la localización de esos radicales, en el núcleo bencénico, sea en forma asimétrica. Como ejemplo de estos compuestos tenemos el



1-2-3- hidroxibenceno.
(pirogalol).

El poder reductor de los agentes que contienen tres radicales (OH) o tres (NH₂) es mayor que aquellos que contiene solo dos grupos activos; así el piroga

lo es más enérgico que la hidroquinona.

Los compuestos que contienen tres radicales (OH) deben ser empleados en medio alcalino, aunque pueden revelar en ausencia del álcali.

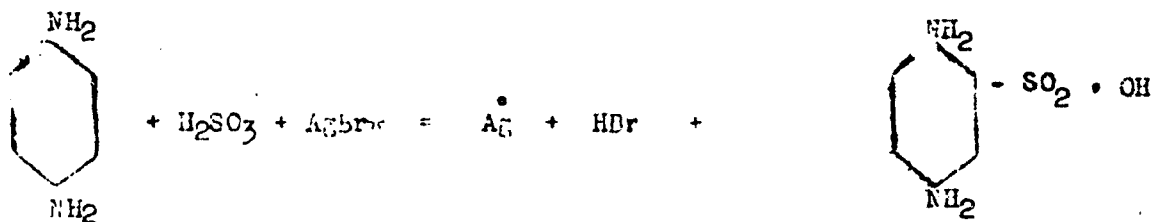
Al aumentar el número de radicales (NH₂) se aumenta el poder como agentes reveladores.

Si el agente revelador contiene tres o más radicales (OH) y (NH₂), su poder es mayor en ausencia de un álcali, que el de los agentes que contienen solamente dos radicales.

El poder como revelador, de un derivado benecónico que ya puede emplearse como tal, se aumenta considerablemente con la inserción de un metilo (CH₃).

El máximo poder reductor de un compuesto se obtiene, cuando se inserta un radical en posición orto con respecto a un oxhidrilo.

Al ejercer su acción reductora, en presencia de sulfito, son convertidos en sulfonatos. Como ejemplo de esto, tenemos el caso del diamino fenol:



Aumentando la temperatura y la alcalinidad se favorece la reacción, haciendo posible la adición al núcleo benecónico, de dos o tres radicales sulfónicos.

b).- SOLVENTE.

Es requisito indispensable para que pueda efectuarse el revelado, que tanto el agente reductor, como los demás componentes del revelador se hallen en solución, de aquí el uso del agua como solvente. además de vehículo y de agente de ionización.

c).- ACIDIFICACIÓN.

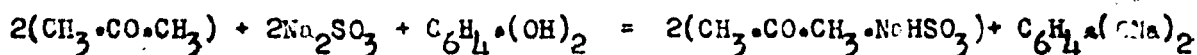
La acción producida por el álcali se debe tanto al efecto químico específico de la alcalinidad sobre la reacción, como al reblandecimiento de la gelatina por el mismo.

En general a mayor velocidad de revelado mayor contraste, pero una gran aceleración del proceso da por resultado el velo. Debido a esto, se evitan lo más posible las bases fuertes, usándose únicamente cuando se desea un gran contraste.

Los álcalis usados más frecuentemente como aceleradores, son los carbonatos de sodio y potasio y menos comunmente el de amonio. Estos tienen la desventaja de desprender CO_2 y producir burbujas, durante el fijado que se efectúa en medio ácido, impidiendo en esa forma el contacto del baño fijador en la zona ocupada por la burbuja.

El metaborato de sodio evita esta dificultad, aunque no es un acelerador muy activo. El bórax tiene un poder ligero como acelerador y es actualmente el más usado en un revelado lento.

Suelen emplearse rara vez como aceleradores, algunas otras sustancias tales como la acetona, el formaldehído y algunas otras; que no son álcalis pero que combinadas con el sulfito y el reductor, producen la alcalinidad necesaria. Como ejemplo tenemos el caso de la acetona y de la hidroquinona; la reacción probablemente es:



La acetona provoca la disociación del sulfito en bisulfito e hidróxido de sodio.

Prácticamente se ha comprobado, que para cualquier agente revelador, la velocidad de revelado es en gran parte, si no totalmente, una función del pH de la solución.

La substitución de un álcali por otro basándose en el peso molecular, no conduce a una solución reveladora del mismo poder, o menos que con esta substitución se imparte el mismo pH a la solución.

Dependiendo del agente reductor empleado se eligirá el álcali adecuado ya que cada reductor o mezcla de ellos, actúa entre ciertos límites de pH. La

fuerza del álcali es un factor determinante de la vida de un revelador.

d).- RETARDADOR.

La presencia de un bromuro alcalino en el seno de la solución reveladora, tal como el bromuro de potasio, disminuye el grado de disociación del bromuro de plata. Y al reducirse la concentración de los iones de plata se retarda el revelado, por el Efecto del Ión Común.

El efecto retardador del bromuro alcalino es más marcado con aquellos reveladores poco enérgicos, tales como la hidroquinona, que con aquellos muy poderosos como el metol (mono metil para amino fenol).

Disminución de la densidad óptica resultante de la adición de un bromuro al alino, es para cualquier agente reductor aproximadamente proporcional al logaritmo del contenido de bromuro y prácticamente equivale a reducir la velocidad efectiva de la emulsión. Este efecto, sin embargo, es menos notorio cuando se aumenta el tiempo de revelado.

El bromuro alcalino se añade también a los reveladores para prevenir el velo. El efecto retardador del bromuro es mayor en cuanto a la formación del velo, que en cuanto a la conversión de la imagen latente.

Los materiales negativos modernos contienen casi siempre bromo libre, formando algunos retardadores durante el desarrollo del proceso. Debido a esto en algunas fórmulas se omite el uso del retardador, empleando la solución con algún negativo de desperdicio antes de usarlo en el proceso o bien añadiéndole una pequeña cantidad de revelador ya usado. Los retardadores añadidos en esa forma son más efectivos en la prevención del velo que el bromuro de potasio.

El efecto del bromuro como retardador en la aparición del velo, hace posible lograr con el revelado un mayor contraste, y que una concentración alta de bromuro es ventajosa para la obtención de ese contraste.

Hasta es en general el efecto del bromuro alcalino añadido como retardador en los baños destinados al revelado de los materiales fotográficos en uso actual.

monte.

c).- PRESERVATIVO.

Todos los agentes reveladores orgánicos tienen una gran afinidad por el oxígeno, por lo que se hace necesaria la adición de un antioxidante o preservativo a la solución reveladora.

Este preservativo es generalmente sulfito de sodio anhidro o heptahidratado. En algunas ocasiones se reemplaza total o parcialmente por el bisulfito de sodio, el cual en solución alcalina se convierte en sulfito y bicarbonato de sodio:



El preservativo juega un papel muy importante en la obtención de la imagen, sus fines principales son: (1) proteger a los agentes reveladores orgánicos contra la oxidación con el oxígeno del aire; (2) tiende a prevenir las manchas producidas por los compuestos resultantes durante el desarrollo del proceso; (3) actúa como un solvente del halogenuro de plata por la formación de complejos; (4) es un álcali débil y bajo ciertas circunstancias aumenta la velocidad de revelado y ayuda a obtener el máximo de densidad óptica.

Las reacciones que tienen lugar durante el proceso no han sido determinadas exactamente, pero del trabajo de algunos autores se desprende que el principal producto formado es un mono sulfonato (véase agentes reveladores). Se supone que la formación de este sulfonato sucede en dos fases, las cuales son diferentes para cada agente revelador. El compuesto intermedio es una forma oxidada del agente, la cual reacciona con el sulfito para dar el sulfonato.

La acción del sulfito de sodio como solvente alcanza su grado máximo en el caso del cloruro de plata y su grado mínimo en el del yoduro. Ejerce esta acción en la superficie de los granos del halogenuro de plata evitando que estos alcancen su tamaño máximo durante el revelado; disminuye además la tendencia que tienen los granos de aproximarse unos a otros formando agregados de pla-

ta.

La adición del sulfito a una solución alcalina de cualquier agente reductor, especialmente la hidroquinone, el para amino fenol y el metol afecta la velocidad de revelado y el máximo de densidad. Estos dos hechos son debidos al aumento del potencial de la solución.

La cantidad de sulfito empleado varia grandemente; entre los factores que lo determinan se encuentran los siguientes:

a).- "La susceptibilidad del agente o agentes reductores a la oxidación".

Esta susceptibilidad es muy variable entre los reveladores fotográficos. El pirogalol en solución acuosa es oxidado completamente en pocas horas, en tanto que la glicina lo es lentamente. Mientras mayor sea la afinidad por el oxígeno del aire, del agente reductor, mayor será la cantidad de sulfito necesaria para mantener la solución en buenas condiciones.

b).- "Concentración del agente reductor".

La cantidad de preservativo necesaria para un revelador diluido es mayor que la indispensable para uno concentrado, porque la proporción que existe entre el agente revelador y el oxígeno del aire es menor; esto se traduce en un aumento de la cantidad de sulfito para la conservación de las propiedades reductoras de la solución.

c).- "La temperatura a la que se mantiene la solución".

La velocidad de oxidación aumenta con la temperatura, consecuentemente cuando el revelador empleado a temperaturas más altas que la normal, requiere una mayor cantidad de sulfito.

d).- "El mantenimiento de las propiedades de la solución y el procedimiento empleado en el uso de la misma".

Los reveladores que se emplean sólo una vez no necesitan la misma cantidad de preservativo que la indispensable para aquellos que se conservan en

tancos y se usarán durante mucho tiempo.

Cuando el revelado se lleva a cabo en un charola la oxidación del reductor es mayor que la que sufre el agente revelador cuando esta operación se efectúa en tancos debido a la mayor proporción de solución expuesta al aire.

e).- "La alcalinidad de la solución".

A mayor alcalinidad de la solución mayor rapidez de oxidación, debido al efecto específico de la alcalinidad en el proceso.

Bajo ciertas condiciones se necesita mayor cantidad de preservativo, cuando se emplean álcalis cáusticos, que cuando se emplean carbonatos alcalinos.

En general se aconseja el uso de un exceso de preservativo en los reveladores fotográficos de uso común, pero es necesario tener en cuenta que este exceso aumenta el tiempo de revelado y disminuye la velocidad efectiva de la emulsión, debido a la acción de solvente del halogenuro de plata ejercida por el sulfito.

Por otra parte una cantidad insuficiente de preservativo presente en la solución, provoca la rápida oxidación del reductor causando la disminución del poder de la misma, provocando la formación de productos coloridos que manchan la emulsión y por último el velo.

EFFECTO DE LOS PRINCIPALES FACTORES QUE INTERVIENEN EN EL REVELADO

EFFECTO DE LA TEMPERATURA.- El efecto de un cambio dado, en la temperatura, sobre el tiempo de revelado para un grado de revelado () constante, se denomina "Coeficiente de Temperatura".

El coeficiente de temperatura depende principalmente del agente revelador. Sin embargo para la determinación de este coeficiente es necesario considerar la variaciones de la proporción del álcali con respecto al agente reductor, la naturaleza del álcali y la cantidad de agua libre en el seno de la solución.

El empleo de revelador a bajas temperaturas, como la hidroquinona, a bajas temperaturas conduce a un revelado incompleto.

Cuando el revelador fotográfico contiene dos agentes reductores, uno de los

cuales es muy sensible a los cambios de temperatura (alto coeficiente de temperatura) no se altera solamente el tiempo sino también el carácter del revelado.

El hecho de efectuar el revelado a altas temperaturas presenta las siguientes desventajas: (1) se aumenta la tendencia del revelador a producir el velo; (2) el revelador se oxida más rápidamente, lo cual produce manchas y el agotamiento apresurado de la solución; (3) reblandece excesivamente la gelatina, produciendo ampollas en la emulsión.

EFFECTO DEL PH.- Al hablar de los agentes reductores y del acelerador se hizo notar claramente el efecto específico de alcalinidad sobre la reacción, tanto en lo que se refiere a la reducción que se efectúa para convertir la imagen latente en una imagen visible, como al reblandecimiento de la gelatina por el álcali; permitiendo éste la fácil penetración de la solución reveladora en la emulsión.

Además la aceleración producida por el álcali es un factor determinante en la velocidad del proceso y en consecuencia del tiempo de revelado.

La adición del álcali evita la formación de productos secundarios coloridos que manchan el negativo.

Al descender el valor del pH en tal forma que este no llegue al límite inferior dentro del cual el agente reductor ejerce su acción reductora, se anulará la función principal de esta solución.

De lo anterior se concluye la enorme importancia que tiene el control del pH, para la conservación y comportamiento correctos de cualquier solución química reveladora.

EFFECTO DE LA DILUCIÓN.- Una dilución ligera del revelador afecta principalmente el tiempo de revelado y sus tendencias al velo.

Con reveladores fuertemente diluidos no es posible obtener imágenes del mismo vigor y densidad que con los concentrados, aunque el tiempo de revelado se aumente considerablemente; esto se explica debido a que la acción de la solución

reductora sólo afecta las capas superiores de la emulsión, por el rápido desgas-
te de esa solución al penetrar en la emulsión y por los productos secundarios -
que se forman durante el proceso.

Con los reveladores diluidos se pueden revelar, con más o menos éxito, -
aquellas porciones poco afectadas por la luz (sombras) pero no ocurre lo mismo
con las zonas muy iluminadas.

El tiempo de revelado para un contraste dado no es directamente proporcio-
nal a la dilución, excepto en el caso de aquellos agentes reveladores que no -
son oxidados directamente por el aire. El único ejemplo importante de los reve-
ladores de este tipo es el de la glicina, en el que el tiempo de revelado es -
casi directamente proporcional a la dilución, siempre que ésta no sea muy consi-
derable.

Para los demás agentes reveladores, cuando se encuentran en solución di-
luida, la oxidación es menor que la indicada para esa dilución dada. El tiempo
de revelado, para el mismo contraste, no es directamente proporcional a la dilu-
ción, siempre es mayor; dependiendo del agente revelador y de las condiciones -
de revelado.

La tendencia de los reveladores a producir el velo aumenta tanto con las
concentraciones altas, como con las diluciones fuertes y se debe a la oxidación.

EFFECTO DEL USO DE LOS REVELADORES.- Con el uso las soluciones revelado-
ras se vuelven lentas debido a la oxidación del agente o agentes reveladores y
a la acción retardadora ejercida por los productos secundarios formados durante
el proceso, tales como el Brna, Ima y los productos de la oxidación.

La cantidad de sulfito que se combine con los productos de la oxidación,
se desprecia comparada con la cantidad presente originalmente. En cuanto al ál
cali sólo una pequeña parte de él interviene en las reacciones.

La presencia de las sustancias ya mencionadas retarda el revelado, tenién
dose que aumentar el tiempo que dura la operación con objeto de lograr el con-

traste dosado.

Mientras mayor es el potencial de reducción del agente revelador, menor es el efecto causado por los productos secundarios formados.

Las pérdidas en la densidad y en el contraste, debidas al desgaste por el uso de los reveladores, pueden evitarse parcialmente mediante el uso de una solución restauradora.

Esta solución puede tener la misma composición que la fórmula original pero sin sulfito ya que durante el proceso ocurre la formación de retardadores y al bromo libre contenido en los materiales sensibles en uso actualmente; o bien tener una concentración más elevada en cuanto a los agentes reductores y álcali se refiere.

Con el uso de estas soluciones no se logra reponer al revelador todas sus características originales, sino que sólo conduce a la reposición parcial de las mismas; sin embargo su empleo alarga la vida del revelador, significando un gran ahorro desde el punto de vista económico.

En los laboratorios destinados al revelado de películas de cine la solución reveladora se cambia constantemente en los tanques, inyectándose la solución nueva a la entrada del material por revelar y la extracción de la ya usada se hace por el extremo opuesto; esto se debe a que prácticamente se ha comprobado que una vez que los tonos y el detalle aparecen en el negativo, la solución parcialmente agotada que efectuó este trabajo, es capaz de producir la densidad y el contraste necesarios para la obtención de negativos de buena calidad.

La cantidad de la solución restaurada añadida, es directamente proporcional a la cantidad de material revelado y es igual en volumen a la cantidad de revelador que se ha utilizado del tanque durante la renovación de éste. La solución debe mantenerse al mismo nivel en el tanque.

El único método satisfactorio para determinar la mejor fórmula de una solución de ésta clase y la cantidad necesaria para un revelador dado, consiste en efectuar una serie de pruebas bajo condiciones conocidas.

TIEMPO DE REVELADO.- Este no sólo depende de la naturaleza química de cada uno de los constituyentes del revelador, de la temperatura, de la dilución, del uso de la solución y de los productos formados en el transcurso del proceso; sino que también deberán tomarse en cuenta, el grado de revelado o contraste deseado, el espesor de la emulsión, el procedimiento empleado para revelar y la velocidad de revelado del material sensible de que se trate.

Atendiendo exclusivamente a la temperatura, puede calcularse el tiempo de revelado, empleando un método gráfico; pero en general la práctica nos indica con bastante exactitud el tiempo de revelado propio para cada material.

CAPITULO V

ANALISIS DE LOS AGENTES REVELADORES

Se describen métodos para analizar los siguientes agentes reveladores:

ELÓN

Sulfato de monometil p-aminofenol

HIDROQUINONA

Quinol o Diparafenol

Cuando se trata de reveladores ya usados, es necesario distinguir entre el agente revelador inicial y su forma ya oxidada. En los casos del Elón o Hidroquinona, se ha establecido claramente que se convierten en sulfonatos y esto sucede, cuando se oxidan con oxígeno, como cuando se oxidan con bromuro de plata. Se han hecho trabajos cuidadosos, que indican que estos sulfonatos son agentes reveladores muy débiles, pues no aceleran mucho la velocidad del revelado, es decir, se les puede considerar como agentes reveladores fuera del primer orden.

Los sulfonatos son más solubles en agua, que los reveladores originales, pero en solventes orgánicos pasa lo contrario, así es que el Elón y la Hidroquinona se pueden separar de sus sulfonatos con éter etílico o con acetato de etilo. No se ha encontrado otro método más adecuado, así que, la separación de la parte no oxidada de los reveladores, viene a ser el primer paso para el análisis de los mismos.

Un embudo de separación es suficiente para un análisis cualitativo y se puede usar también para control, si la extracción se hace bajo condiciones standard; sin embargo esto no es lo suficiente precisión para una determinación cuantitativa y se ha diseñado un extractor especial, que consiste en un embudo cilíndrico de 150 c.c., con llave de vidrio conectada con un tubo de hule al tubo de vidrio en U, el cual debe tener una parte capilar en su base que hará que el solvente se convierta en pequeñas burbujas y esto asegura una disolución más eficiente.

Los agentes reveladores se dividen en dos tipos que son: el primero, -

que contiene aquellos que se consideran sustancias orgánicas libres como la Hidroquinona; y el segundo, contiene aquellos agentes que son las sales de una base orgánica y un ácido fuerte, como el Elón. La característica que distingue a estos dos tipos es la siguiente: los primeros son fácilmente extraídos de las soluciones acuosas por solventes orgánicos, como el éter o el acetato de etilo; los segundos son sustancias de tal naturaleza, que son insolubles en estos disolventes, pero cuyas bases orgánicas sí son solubles. Así es que, para extraer agentes del segundo orden es necesario, que la base esté libre y esto sucede en mayor concentración cuando el pH (para el Elón) es de 8. La extracción de la base con el solvente, hace posible determinar cualquier propiedad del agente.

HIDROQUINONA.- La Hidroquinona, también conocida como quinol ó 1.4. dihidroxibenceno, se usa extensamente como revelador generalmente en combinación con el Elón. Cristaliza en agujas blancas, solubles en agua y en alcohol etílico y aunque como ya se dijo se usa en combinación con el Elón, su comportamiento fotográfico es distinto. En los reveladores que contienen carbonato se comporta como un revelador muy poderoso, produce imágenes de gran contraste; su poder desciende rápidamente al bajar el pH. La Hidroquinona sola no revela, en reveladores de bórax; en combinación con el Elón actúa como revelador aún en aquellos que contienen bórax.

Análisis Cualitativo.- La Hidroquinona se puede distinguir del Elón y de otras sales de bases orgánicas, por su solubilidad en éter. La adición de una solución de cloruro férrico a una solución concentrada de Hidroquinona, hará que éste se ponga de color café oscuro (el Elón vuelve a este color al cloruro porada), con la formación de quinona, que se identificará por el penetrante olor que da al calentarse. Los cristales de Hidroquinona funden a 109° C. exactamente, y este puede ser un dato más para su identificación.

Análisis Cuantitativo.- Se lleva a cabo con el tubo en U y el extracto-

tor ya descritos, se toma una muestra conveniente (5 c.c.) y se coloca dentro del embudo con la llave cerrada, se le pone una gota de una sol. 0.4% de azul de timol y se le va agregando HCl conc. gota a gota hasta que el color cambie de amarillo a rojo.

En este punto el pH es aproximadamente de 2, donde la hidroquinona es soluble en éter; el Elón se encuentra en su forma insoluble. Se agrega NaCl hasta saturación con un pequeño exceso éste hace que la solubilidad de la Hidroquinona en el agua baje y el exceso ayuda a obtener la agitación necesaria durante la extracción. Se abre la llave de vidrio y se agrega éter Q.P., la salida del éter se gradúa con la llave en tal forma que el nivel del agua no se salga del tubo. Una vez que se han recogido 100 c.c. de éter se agrega agua por el embudo y el éter que queda en el tubo se seca exento de revelador. En los 100 c.c. de éter, tendremos únicamente la Hidroquinona en solución, ya que el Elón no es soluble en éter a ese pH. Para la titulación se usa, un matraz Erlenmeyer de paredes gruesas de 500 c.c., en el cuál se ponen 200 c.c. de agua caliente y 1 c.c. de HCl conc. luego se agrega el éter al matraz, el cuál se elimina por medio de vacío.

La Hidroquinona queda disuelta en el agua. Si no se dispone de vacío, puede evaporarse el éter cuidadosamente, evitando que se inflamen sus vapores. La solución debe ser enfriada a la temperatura ambiente antes de ser titulada. Una vez eliminado el éter y enfriada la solución, se agregan 2 c.c. de una sol. de almidón y se titula con una sol. de yodo 0.01N; esto sirve para eliminar cualquier huella de SO₂ que pueda estar presente y a la vez establece una base para la titulación (la lectura de la bureta no se toma en cuenta) porque la solución es ácida y la Hidroquinona no reacciona con el yodo.

La titulación se efectúa en una solución Buffer que contenga 30 grs. de Na₂CO₃ anhidro y 10 grs. de NaOH por litro de solución; se añaden 100

*El Kodak es el nombre comercial de la Kodak para el metaborato de sodio especial para fotografía.

c.c. de ésta sol. al mtraz, después de la primera titulación; el valor del pH, con la última ración es de 7.5 aproximadamente, a este pH tanto la Hidroquinona como el Elón reaccionan con el yodo. Se retitula con yodo, anotando la lectura. La titulación se lleva hasta un color azul permanente, que dure más de un minuto; la concentración de la Hidroquinona en el revelador puede calcularse por medio de la siguiente ecuación:

$$\text{grs. de Hidroquinona por lt. de muestra} = \frac{\text{c.c. de I x 55 x normalidad de I}}{\text{c.c. de la muestra}}$$

Si la solución de yodo usada es 0.01N. y la muestra de 5.c.c. el resultado se obtiene multiplicando el número de c.c. de yodo empleados, por 0.11. La precisión del método se incrementará usando exceso de yodo en la última titulación y retitulando con una solución de tiosulfato de sodio.

ELÓN.- El Elón es uno de los agentes reveladores más usados, se emplea generalmente en combinación con la Hidroquinona por medio de un ajuste adecuado, de estos dos agentes en la fórmula, es factible obtener casi cualquier resultado fotográfico deseado. Por sí solo el Elón es un agente muy poderoso como revelador, produciendo imágenes de gran densidad en corto tiempo, cuando se usa con carbonato como fijador y es lo suficientemente activo para revelar negativos con bórex aún a pHs bajos.

Elón es el nombre dado por la Eastman Kodak Co. para el sulfato de p-netil amino fenol y este mismo compuesto es vendido por otras casas bajo nombres tales como Metol, Pictol, Strycol, etc.

El Elón es un compuesto blanco resaca, bastante soluble en agua, en éter y alcohol. La base libre del Elón es una amina secundaria que funde a 87°C., ésta base en su estado libre puede ser extraída de una solución ligeramente alcalina; esto es el método que se sigue generalmente para su determinación tanto cualitativa como cuantitativamente.

Análisis Cualitativo.- Si la sustancia por analizar se encuentra en -

estado sólido, se disuelve en agua, agregando antes una solución al 5% de sulfito de sodio; si por el contrario se encuentra en solución con sulfito o sin él, en este último caso se le añade. Se le ajusta el pH hasta un valor de 8; a éste pH la solubilidad del Elón en agua y en éter es la máxima. La muestra así tratada se agita en un embudo de separación con un volumen igual de éter. Se colocan unas cuantas gotas del éter extraído, en un papel filtro, dejando que el residuo cristalice. Agréguese a este residuo una gota de hipoclorito de sodio (16%) y si el Elón está presente se produce una coloración azul-verde brillante.

Casi todos los reveladores dan una coloración fuerte, la Hidroquinona da un color verde transitorio, pero ninguno da el color permanente producido por el Elón y una simple comparación con una muestra ayuda, a la identificación segura del Elón.

Análisis Cuantitativo.- El principio usado para la determinación del Elón, es idéntico al de la Hidroquinona. En la ausencia de otros agentes reveladores, se puede determinar el Elón directamente, pero como generalmente está mezclado con Hidroquinona, se determinará ésta primero y después el Elón. Empleando una muestra alcalina, hágase una determinación simultánea de la Hidroquinona y el Elón, titulando con yodo; de éste resultado final y por diferencia (restando el valor de la Hidroquinona) se obtiene el resultado del cuanteo del Elón.

Procedimiento.- Se toman 5 c.c. de muestra y se ponen en un embudo de separación, la solución se satura con NaCl, se agrega una gota de azul de timol y gota a gota HCl 5N, hasta que el color cambie de azul a amarillo; se debe tener cuidado de no agregar mucho ácido. Aquí el pH será aproximadamente 5 y en este punto tanto el Elón como la Hidroquinona son solubles en éter. A partir de este punto el procedimiento a seguir es idéntico al empleado en el cuanteo de la Hidroquinona. La titulación concluye a una coloración azul perma-

nente y la cantidad de yodo usada será proporcional a la cantidad de agentes reveladores en la muestra. El número de c.c. gastados en la determinación de la Hidroquinona se resta del total y el sobrante se calcula como Elón de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\text{grs. de Elón por lt.} = \frac{\text{c.c. de yodo x normalidad x 68}}{\text{c.c. de la muestra}}$$

DATOS EXPERIMENTALES OBTENIDOS

Las determinaciones de Elón e Hidroquinona se llevaron a efecto siguiendo los métodos ya enunciados. Los cálculos se hicieron según se indicó anteriormente.

Los análisis se practicaron sobre una solución reveladora, cuya composición es la siguiente:

Elón	1.0 gr.
Sulfito de sodio, anhidro	75.0 "
Hidroquinona	9.0 "
Carbonato de sodio, anhidro	25.0 "
Bromuro de potasio	5.0 "
Agua	1.0 lt.

El revelador se empleó a 18°C.

Los resultados analíticos son los siguientes:

Muestra A:

Elón	0.92 gr/lt.
Hidroquinona	8.51 "

Muestra B:

Elón	0.90 "
Hidroquinona	8.47 "

Muestra C:

Elón	0.93 gr/lt.
Hidroquinona	8.49 "

donde:

Muestra A: Revelador recién preparado (antes de usarse).

Muestra B: Revelador con 72 horas de uso.

Muestra C: Revelador con 114 horas de uso.

De acuerdo con los resultados de la Muestra A, la exactitud del método es de 94.10%.

Los resultados reportados son datos promedio de varias determinaciones, para cada muestra.

La solución reveladora fué renovada continuamente, como se indica en el Capítulo IV (Efecto del Uso de los Reveladores); ésta es la razón por la cuál las diferencias entre los análisis son tan insignificantes.

CAPITULO VI
CONCLUSIONES

Atendiendo al comportamiento de cada uno de los constituyentes de una solución reveladora, cabe hacer notar la importancia de llevar a cabo una selección adecuada de estos ingredientes, para obtener resultados óptimos durante el revelado.

Tomando en consideración todos los factores que intervienen en forma definida en el comportamiento de una solución reveladora, se desprende la conveniencia de disponer de un control técnico adecuado que permita determinar cualquier falla en el funcionamiento del revelador.

Cuando se cuenta con un control eficiente del pH y de la temperatura y se dispone de un procedimiento analítico para las determinaciones de los agentes reveladores, se obtienen innumerables ventajas tanto técnicas como económicas, debido a la importancia de la fotografía actual, en los campos de la industria y de la ciencia.

BIBLIOGRAFIA

- ELEMENTARY PHOTOGRAPHIC CHEMISTRY.- Eastman Kodak Company, Rochester, N.Y. (1941)
- KODAK REFERENCE HANDBOOK.- Eastman Kodak Company, Rochester, N.Y., - Third Edition. (1946)
- PHOTOGRAPHY.- by C. E. Kenneth Mees. New York. The MacMillan Company. (1937)
- THE PHOTOGRAPHIC PROCESS.- by Julian Ellis Mack and Miles J. Martin. First Edition. McGraw-Hill Book Company Inc., New York and London. (1939)
- PHOTOGRAPHY, ITS PRINCIPLES AND PRACTICE.- by C. B. Neblette, - F.R.P.S. Fourth Edition. New York City. D. Van Nostrand Company, Inc. - (1942)
- OPTICA GENERAL.- Dr. Enrique Colvet. Tomos I y II. Salvat Editores, S.A. (1943)
- ORGANIC CHEMISTRY.- by Henry Gilman. Tomos I y II. New York. John Wiley and Sons, Inc. (1938)
- OUTLINES OF THEORETICAL CHEMISTRY.- by F. Getman. Sixth Edition. - New York. John Wiley and Sons, Inc. (1937)
- ANALYTICAL CHEMISTRY.- by F. P. Treadwell and G. T. Hall. Eighth - Edition. Volumes I and II. John Wiley and Sons, Inc. (1935)
- STANDARD METHODS OF CHEMICAL ANALYSIS.- by Alfred W. Scott. Volumes I and II. Fifth Edition. D. Van Nostrand Company, Inc. New York. (1939)
- JOURNAL OF THE SOCIETY OF THE MOTION PICTURE ENGINEERS.- May 1941.