

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

PROCESO REVERSIBLE EN MATERIAL FOTOGRAFICO

TESIS

Que para su examen profesional de

QUIMICO

Presenta

Ana María Aguilar Navarro

TIPOGRAFICA ORTEGA
Emperadores 114
México D. F. — 1950



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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.

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO
ESCUELA NACIONAL DE CIENCIAS QUIMICAS

1905

**PROCESO REVERSIBLE EN
MATERIAL FOTOGRAFICO**

Ana María Aguilar Navarro

743

MEXICO, D. F.

1950

A mis PADRES,
con cariño y gratitud.

A mis HERMANOS.

A mis MAESTROS.

Quiero hacer patente mi agradecimiento al Ing. Químico, Manuel Madrazo y al Sr. Francisco Gómez, jefe del Laboratorio de los Estudios Churubusco, quienes con su valiosa y desinteresada ayuda, hicieron posible la realización de este modesto trabajo.

CAPITULOS

- I.—FOTOQUIMICA.
- II.—LA IMAGEN LATENTE FOTOGRAFICA Y SU REVELADO.
- III.—PROCESO REVERSIBLE:
EN BLANCO Y NEGRO.
EN COLORES.
- IV.—APLICACIONES Y CONCLUSIONES.
- V.—BIBLIOGRAFIA.

CAPITULO I

FOTOQUIMICA

La fotoquímica estudia los cambios químicos producidos por radiaciones.

El término radiación incluye todas las formas de la energía radiante como luz visible, luz ultravioleta, rayos X, Gamma, rayos infrarrojos, rayos eléctricos y rayos cósmicos. Para que se efectúen cambios químicos o reacciones, es necesario que haya moléculas o átomos activados; la activación, de acuerdo con los principios de la Química Cinética, se debe a choques con otras moléculas o átomos o a una absorción de energía radiante tal como luz de una fuente externa. Los tipos de radiación se distinguen por diferencias en longitud de onda, que se expresan comúnmente en milimicrones (μ) o unidades Angstrom (A°).

Ya que la velocidad de la luz es constante (3×10^{10} cm/seg) la frecuencia de la vibración puede ser calculada de:

$$\lambda v = c \quad ; \quad v = \frac{c}{\lambda}$$

En la que:

c == Velocidad de la luz (3×10^{10} cm/seg)

λ == Longitud de onda cm seg

v == Frecuencia de la luz

TEORÍA DEL QUANTUM.—Según Plank, la energía radiante es emitida o absorbida distintamente en pequeñas partículas o unidades de energía llamadas QUANTA. La Teoría del Quantum establece que la radiación es discontinua y que se aplican ciertas limitaciones cuando esta energía es transmitida a moléculas o electrones.

La energía del quantum varía con la frecuencia de la radiación.

$$E = hv$$

En la que:

E = Energía del quantum

h = Constante de Plank = 6.548×10^{-27} erg/seg

v = Frecuencia de la vibración

De aquí se ve, que cuando la longitud de onda de la radiación decrece, la frecuencia empieza a crecer y la energía de quantum también va en aumento.

Einstein ha demostrado que el quantum de luz no sólo lleva energía, sino que tiene masa, que varía en proporción a la energía, de acuerdo con la ecuación de la relatividad:

$$m = \frac{h}{c^2} \quad ; \quad \text{donde } c = \text{Velocidad de la luz.}$$

LEYES DE LA FOTOQUÍMICA.—Solamente la radiación que es absorbida produce un cambio químico (Grofthus, 1818).

Esta ley fué establecida por Draper en 1839.

Las reacciones fotoquímicas son causadas por absorción de energía radiante, pero no siempre produce cambios químicos la radiación que es absorbida. Gran parte de la energía es convertida en calor, mientras otra puede ser emitida como luz con diferente frecuencia (fluorescencia y fosforescencia).

Entre las radiaciones más efectivas para producir cambios químicos tenemos las ultravioleta y visibles, por eso cuando se absorbe luz ultravioleta o visible se producen desplazamientos de electrones en los átomos, causando así la activación de moléculas.

Algunas reacciones son sensibles a una ancha banda de longitudes de onda, mientras otras son afectadas por luz monocromática de longitud de onda definida o por una banda estrecha de longitudes de onda.

La ley de Einstein, de la equivalencia química, establece que en el proceso primario, se requiere la absorción de un quantum, para cada molécula activada.

Como la energía del quantum es igual a:

$$E = h\nu$$

Y ya que la molécula gramo contiene 6.06×10^{23} moléculas (Número de Avogadro), entonces para activar el peso molecular de cualquier sustancia, el número de quantums requeridos será:

$$U = N h \nu = 6.06 \times 10^{23} \times 6.547 \times 10^{-27} \nu$$

donde:

ν = Frecuencia

h = Constante de Plank

U = Número de quanta llamado "Einstein".

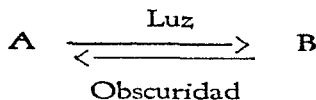
El número de moléculas activado por la absorción de un quantum es muy variable.

La relación del número de moléculas que han reaccionado y el número de quanta absorbido, es conocido como rendimiento cuántico

$$\text{Phi} = \frac{\text{No. de moléculas descompuestas}}{\text{No. de quanta absorbidos}}$$

REACCIONES FOTOQUÍMICAS.—Las reacciones fotoquímicas difieren de las reacciones térmicas en general, en que se efectúan en presencia de luz a temperaturas normales o bajas.

Las reacciones fotoquímicas son frecuentemente acompañadas por oscurecimiento.



Mientras las reacciones térmicas dependen de la concentración de las sustancias reaccionantes, las reacciones fotoquímicas son frecuentemente independientes de la concentración.

La energía utilizable en las reacciones fotoquímicas es mayor que en las reacciones térmicas. Esto se explica por el hecho de que las reacciones fotoquímicas son usualmente más complejas.

MATERIAL SENSIBLE PARA FOTOGRAFIA

De los muchos sistemas sensibles a la luz, solamente unos pocos han tenido aplicación comercial en fotografía.

Sheppard enumera los siguientes:

- 1) Halogenuros de plata y sales que producen imágenes de plata.
- 2) Complejos de fierro que producen sales ferrosas. Estas pueden ser convertidas en imágenes de Pt, Paladio o azul de prusia.
- 3) Dicromatos alcalinos con coloides que producen óxidos de cromo que son capaces de curtir la gelatina.
- 4) Compuestos diazo que pierden nitrógeno y son descompuestos en productos que pueden ser copulados para formar un colorante.
- 5) Colorantes sensibles que pueden ser blanqueados por la luz.

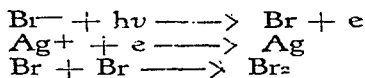
PROCESO DE PLATA.—Si colocamos halogenuros de plata o sales del mismo metal, tales como cloruros bromuros, yoduros, nitratos, citratos, etc., en coloides protectores como gelatina, agar agar, co-

lodi6n o 6steres de celulosa, obtenemos una suspensi6n que unida a soportes como vidrio, pel6cula base o papel, nos dan una emulsi6n fotogr6fica.

De los compuestos de plata, los halogenuros son los m6s importantes.

Por la exposici6n a la luz del material sensible de sales de plata, se obtiene una imagen latente que cataliza el proceso de revelado, causando la reducci6n de los halogenuros de plata.

Seg6n Renwick, en la exposici6n del material fotosensible, el i6n hal6geno pierde un electr6n que es adsorbido por un ion plata formando un punto met6lico.



La Plata formada act6a como n6cleo o centro para el revelado del grano de halogenuro de plata.

La exposici6n de emulsiones fotogr6ficas produce im6genes latentes que pueden ser reveladas cuando la imagen es tratada con un agente selectivo reductor o revelador en soluci6n.

Las im6genes latentes no son visibles a simple vista.

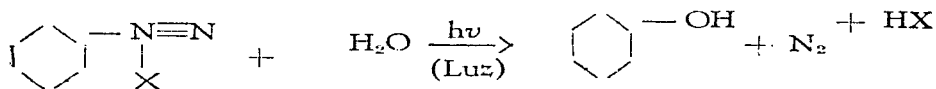
PROCESO DE FIERRO.—Las sales f6rricas en presencia de 6cidos org6nicos forman complejos que por exposici6n a la luz son reducidas a sales ferrosas.

PROCESO BICROMATO.—Las investigaciones de Eder, Lumiere, Seyewetz y otros, han mostrado que el bicromato es descompuesto en Cr_2O_3 el cual vuelve a reaccionar con el i6n bicromato 6cido (HCr_2O_7)—para formar un complejo que es el responsable del curtimiento del coloide.

PROCESO DIAZO.—En el proceso diazo, la exposici6n causa que las sales de diazonio (que son colorantes intermedios) sufran cam-

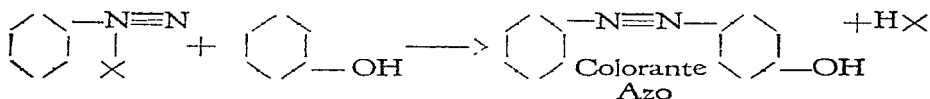
bios químicos que afectan su capacidad para formar colorantes; por ejemplo:

La exposición de las sales de diazonio causa la destrucción de la cadena diazonio:

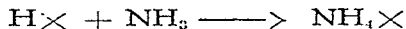


Este proceso tiene su principal aplicación en el plan de papeles copia.

En la sal de diazonio residual la porción no expuesta puede copularse para formar un colorante azo:



Como la copulación tiene lugar en medio alcalino solamente, es necesario neutralizar el ácido; por ejemplo:



Con este método, una línea de color oscuro se obtiene positiva de un positivo original.

PROCESO DE BLANQUEO DE COLORANTES DE PLATA.—Este proceso difiere del proceso de blanqueo en que el colorante es blanqueado por medios químicos en lugar de la acción de la luz.

La imagen de plata puede actuar como un catalizador o puede ser también un agente para la destrucción del colorante.

Esta destrucción puede tener lugar, ya sea en el punto donde la imagen de plata es formada o en áreas sin imagen; el efecto varía en proporción a la densidad de la plata.

En cualquiera de estos casos la imagen de plata determina la posición de la imagen colorida que queda después del proceso.

Hay dos métodos:

1) Los colorantes en presencia de imágenes de plata pueden ser destruidos por procesos de oxidación, reducción, catalíticos o de blanqueo.

Entre los agentes oxidantes están el agua oxigenada, el persulfato de amonio, el bromato de potasio y el cromato de plomo.

Entre los agentes reductores, el hidrosulfito de sodio y el cloruro estanoico, destruyen el colorante al mismo tiempo que la imagen es revelada.

La imagen de plata puede ser convertida en sustancias que son capaces de destruir el colorante directa o indirectamente. El ferrocianuro de vanadio y ácido crómico son ejemplos de este tipo. En otros casos la imagen puede ser blanqueada con una solución ácida de tiocarbamida o teñida con un colorante que pueda ser fácilmente reducido a una leucobase.

Cuando la plata es removida se produce una imagen colorida reversible.

2) El colorante puede ser destruido en áreas que no contienen imagen de plata. En este caso los colorantes en presencia de halogenuros de plata son blanqueados con reactivos especiales como hipoclorito de calcio y ácido acético glacial, bromato de sodio y ácido sulfúrico o ácido yódico con ácido sulfúrico.

Los métodos de destrucción del colorante han sido empleados sucesivamente en Gaspacolor. En este proceso, la imagen de Ag revelada es blanqueada con un disolvente de la Ag conteniendo sales férricas. Las sales de Ag son entonces convertidas a Ag^0 y el colorante es blanqueado por exposición y tratamiento con hidrosulfito y soluciones de bromo.

CAPITULO II

LA IMAGEN LATENTE FOTOGRAFICA Y SU REVELADO

Cuando la luz de una determinada longitud de onda cae sobre una emulsión fotográfica compuesta principalmente de halogenuros de Ag suspendidos en gelatina, algunos de los granos—el No. depende de la exposición—son alterados y pueden ser reducidos a Ag metálica por ciertos agentes químicos reductores o “reveladores”, mientras los granos que no fueron alterados suficientemente por la radiación incidente, no son reducidos. Los granos de halogenuro así alterados o vueltos revelables, son conocidos como la imagen latente.

PRINCIPALES REACCIONES DE LA IMAGEN LATENTE.—Como la imagen latente no puede ser sujeta a análisis químicos directos, sus reacciones han sido ampliamente estudiadas y los resultados hacen las bases de numerosas teorías de la formación de la imagen latente.

1).—La imagen latente es destruída por agentes químicos oxidantes. Sustancias (tales como cianuro de potasio, permanganato de potasio, sulfato de amonio, ácido cúprico, sales férricas y mercurícas, cuando son usadas con un halogenuro como bromuro de potasio, rompen o destruyen la imagen latente) dependiendo de la concentración, tiempo de inmersión, etc.

2).—La imagen latente no es soluble en hypo u otros solventes de halogenuro de plata.

3).—La imagen latente es destruida por ácidos que disuelven la plata; por ejemplo el nítrico, pero con gran dificultad.

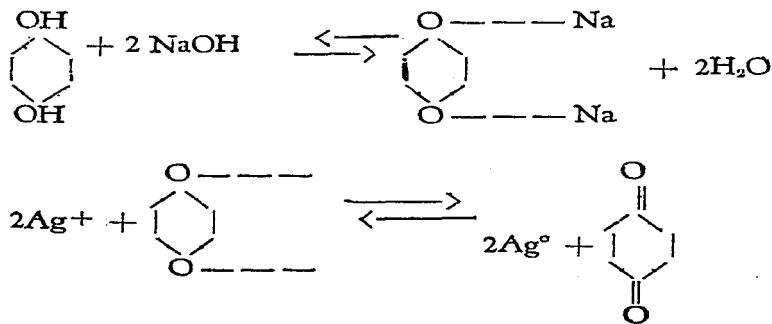
4).—La imagen latente, puede, bajo ciertas circunstancias, revelarse como un positivo en lugar de un negativo.

REVELADO.—La operación de hacer visible la imagen fotográfica latente, es conocida como revelado y consiste en la reducción química del halogenuro de plata afectada por la luz, para obtener la imagen de plata metálica.

Esta reducción se efectúa por el intercambio de electrones entre el halogenuro de plata ionizado y el agente revelador.

La hidroquinona en medio alcalino, es un ejemplo de lo anterior.

Según Sheppard, la reacción es como sigue:



El catión plata recibe un anión del reductor que transporta su carga positiva y se transforma en plata metálica.

SOLUCIONES REVELADORAS.—Las soluciones reveladoras están constituidas por:

Solvente,
Agente revelador,
Acelerador,
Refrenador y
Preservativo.

Es requisito indispensable para efectuar el revelado, que los componentes estén en solución.

El agua es el disolvente, agente de ionización (por ser dipolar) y vehículo.

AGENTES REVELADORES.—Los más usados son compuestos orgánicos derivados del benceno, hay una infinidad de ellos generalmente aminados y fenólicos que varían su poder reductor de acuerdo con la posición de las inserciones y el número de éstas.

Entre los agentes reveladores de mayor aplicación están la Hidroquinona, de acción lenta, pero que produce gran contraste, y el Elón, que es un revelador rápido y de gran densidad.

Debido a estas propiedades se les utiliza juntos.

ACELERADOR.—El acelerador es alcalino y tiene tres propiedades principales:

1o.—Ablandar o hinchar la gelatina, para que todos los granos de halogenuro de plata alterados por la luz estén en contacto con el agente revelador y puedan ser reducidos a Ag metálica.

2o.—Regular el pH de la solución, ya que la velocidad es en gran parte una función del pH.

3o.—La aceleración producida por el álcali se debe al efecto químico en la reacción con los agentes reductores (ejemplo: hidroquinona en medio alcalino).

Los álcalis cáusticos de Na o de K, son de gran aplicación, pero los más frecuentemente usados son los carbonatos de Na o de K y el bórax para reveladores más lentos.

REFRENADOR.—El bromuro alcalino de una solución reveladora disminuye el grado de disociación del bromuro de plata (efecto

del ión común), entonces se reduce la concentración de los iones Ag y se retarda el revelado.

La aparición del velo también es retardada por la adición de bromuro, por lo tanto, se puede dar mayor tiempo de revelado para obtener mayor contraste.

PRESERVATIVO.—Todos los agentes reveladores orgánicos tienen una gran afinidad por el oxígeno, por lo que es necesario agregar un agente anti-oxidante o preservativo; generalmente sulfito de sodio.

Además de proteger a los agentes reveladores orgánicos contra la oxidación, el sulfito de sodio evita las manchas producidas por los productos de oxidación con los agentes reveladores, formando sulfonatos incoloros.

Como es un álcali débil, bajo ciertas condiciones, incrementa la velocidad del revelado y la densidad obtenida y al mismo tiempo ejerce una acción buffer.

La cantidad de sulfito agregada a la solución reveladora, varía de acuerdo con varios factores:

- 1) La susceptibilidad de oxidación del agente revelador.
- 2) Concentración del revelador.
- 3) Temperatura a la cual permanece la solución reveladora.
- 4) Alcalinidad de la solución.

Si la cantidad de sulfito es insuficiente hay una rápida oxidación del agente revelador, por lo tanto se pierde en gran parte el poder reductor; además, hay formación de productos de oxidación que manchan la gelatina.

En términos muy generales, éstas son las principales propiedades de cada uno de los componentes de una solución reveladora, que al actuar sobre la emulsión reduce a plata metálica solamente a aquellos granos de halogenuro de Ag que fueron atacados por la luz; los que no recibieron la radiación incidente, permanecen en forma de bromuro de plata sensible y en ese caso, al recibir luz se reducirán a Ag metálica ennegreciendo toda la película.

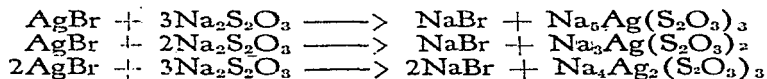
FIJADO.—Es necesario obtener una imagen permanente, eliminando el halogenuro de plata, por medio de un disolvente.

SOLUCION FIJADORA.—Una solución fijadora generalmente está compuesta de:

- 1).—Un solvente de halogenuro de plata.
- 2).—Un agente para prevenir las manchas de oxidación.
- 3).—Un preservativo.
- 4).—Un agente endurecedor.

1.—El tiosulfato de sodio es un solvente de los halogenuros de plata. Las reacciones químicas precisas están aún oscuras.

En el proceso se forman los tiosulfatos de sodio y plata de constitución compleja.



2.—El sulfito de sodio se agrega a una solución fijadora para prevenir la descomposición del tiosulfato. Además, evita la oxidación de la solución reveladora, que no hubiera sido eliminada por suficiente lavado.

3.—Es necesaria la adición de un ácido débil, para neutralizar la acción alcalina del revelador y para evitar las manchas de oxidación. Comúnmente se emplea ácido acético.

4.—El agente endurecedor de la gelatina más empleado, es el alumbre de potasio o de cromo que endurecen o curten la gelatina permanentemente.

Una solución preparada bajo ciertas condiciones con los componentes antes citados, fija una imagen de manera permanente.

LAVADO Y SECADO.—La eliminación del tiosulfato y otros productos solubles que permanecen en la película, después del fijado, es indispensable para la obtención de una buena imagen, ya que su perma-

nencia en la gelatina traería una descomposición posterior, produciendo una imagen borrosa.

La eliminación de estos productos se hace ordinariamente con agua. Es de mucha importancia el uso de agua blanda.

En general, la densidad y contraste de la imagen varían de acuerdo con la humedad y temperatura del aire empleado para secar la película.

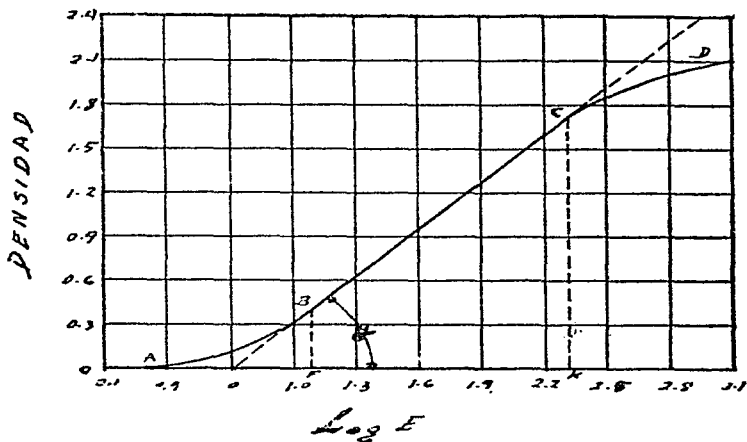
Para obtener una imagen fotográfica de buena calidad, es necesario un buen contraste que se determina por:

S E N S I T O M E T R I A

La sensitometría tiene por objeto la medida de la sensibilidad de las emulsiones fotográficas empleadas y la medida cuantitativa que en dichas emulsiones provoca la energía radiante.

LA CURVA CARACTERISTICA.—Esta curva está caracterizada por la relación que existe entre la exposición a la luz de una película y la densidad resultante producida por el revelado de la misma.

Se llama transparencia de una película a la relación entre el flujo luminoso emergente y el incidente. La opacidad es la inversa de la transparencia. Por ejemplo: si la luz transmitida a través de una película es $1/10$ de la luz que sobre ella incide, se dice que la transparencia es $1/10$. La opacidad será 10, ó sea el valor inverso de la transparencia. Si la densidad (logaritmo de la opacidad) de la imagen revelada se mide en un Densitómetro y se representa en un sistema de coordenadas cartesianas en función del logaritmo de la exposición, obtendremos la curva característica de una emulsión.



El trozo BC de esta línea es recto para la mayor parte de las emulsiones sensibles y se llama zona de "Exposición Correcta", pues en esta región, la densidad es directamente proporcional al logaritmo de la exposición. El trozo AB recibe el nombre de "Baja Exposición", mientras que el CD se llama zona de "sobreexposición".

Prolongando la recta BC hasta su encuentro con el eje de abscisas, la tangente del ángulo alfa nos da α que se llama "gamma" de una emulsión.

Comúnmente el contraste viene estimado por la diferencia entre las densidades máxima y mínima; diferencia que no depende únicamente de la magnitud del revelado, sino también de la escala o brillos de las distintas partes del objeto fotografiado.

La gamma es un medio de expresar cuantitativamente el contraste de una imagen fotográfica.

CAPITULO III

PROCESO REVERSIBLE

Hay varios métodos, teóricamente posibles, para obtener directamente una imagen positiva, pero pocos de ellos han sido llevados a un punto de utilidad práctica.

El método generalmente usado para procesos reversibles, consta de los siguientes pasos:

- 1.—Revelado de la imagen negativa.
- 2.—Blanqueo de la imagen negativa.
- 3.—Exposición a la luz del halogenuro de plata residual.
- 4.—Revelado de la imagen positiva.

Al principio se pensó que para obtener un positivo por este método, era necesario dar una sobre exposición para activar todos los granos de halogenuro de plata, entonces, el tiempo de revelado debía ser más amplio y el revelador más fuerte, luego, al dar el blanqueo a la primera imagen, la segunda resultaría de menor brillantez.

Si a una película o placa le es dada suficiente sobre exposición, la imagen puede revelarse como un positivo. Actualmente las emulsiones reciben un tratamiento especial en su manufactura para disminuir este efecto que se llama SOLARIZACION, pero dichas emulsiones son relativamente lentas.

En el revelado se aseguran resultados satisfactorios agregando al primer revelador un solvente de halogenuro de plata como tiosulfato de sodio, amoníaco o sulfocianuro de potasio, el último es preferido

porque actúa mejor sobre el halogenuro de plata en las secciones de alta densidad.

El solvente tiene por objeto que el revelador penetre en la emulsión, ya que remueve la capa superficial de ésta, pero pierde su efecto en gran parte, en la capa más profunda.

La imagen positiva es producida, no por la acción proporcional de la luz en una emulsión, sino por oscurecimiento del halogenuro de plata residual.

El revelador usado debe ser de acción fuerte y rápida y debe tener alta concentración de bromuro (para retardar el revelado y obtener mayor contraste) y relativamente baja concentración de sulfito, a fin de que cada uno de los granos de halogenuro de plata puedan ser revelados.

Es también necesario incrementar la alcalinidad del revelador y la del solvente de halogenuro.

El blanqueador convierte la plata metálica de la imagen negativa a sales solubles de plata que se quitan fácilmente por lavado. Pero estas sales solubles son el origen de iones de plata que tienden a combinarse con la gelatina para formar gelatinato de plata insoluble; si esta sustancia permanece en la emulsión, será reducida a plata metálica en el curso del segundo revelado y aparecerá como un velo general. Ya que el gelatinato de plata no es formado en presencia de amoníaco o un sulfito, se aconseja seguir el blanqueo con un baño de sulfito de sodio amoniacal o simplemente bisulfito de sodio al 3%.

La película está lista para el ennegrecimiento que forma la imagen positiva.

Quizá el método más usado es exponer la imagen blanqueada a la luz difusa y revelar la imagen positiva con revelador ordinario. Otros métodos consisten en ennegrecer la película blanqueada en un baño de hidrosulfito de sodio y bisulfito de sodio, o convirtiendo el halogenuro de plata en sulfuro de plata en un baño de sulfuro de sodio.

Otros métodos para obtener una imagen positiva directa han sido utilizados, pero son de interés experimental y no práctico.

Efecto Albert.—Si una emulsión es sobre expuesta cerca de ciento de veces más de lo normal y luego es tratada con ácido crómico y expuesta por segunda vez y revelada, se obtiene una imagen positiva.

Efecto Herschel.—Si a una emulsión se le da una exposición a la luz blanca y luego una segunda exposición a la luz de mayor longitud de onda (naranja o roja) la primera imagen se destruye parcialmente.

Efecto Clyden y Villard.—Si una emulsión se expone brevemente a una intensidad luminosa alta, y luego se expone a una luz de intensidad mucho más baja, la primera imagen se destruye parcialmente.

PROCESO REVERSIBLE DE BLANCO Y NEGRO

Para facilitar la explicación de este proceso, haré una esquematización de los cambios efectuados en una emulsión fotosensible al fotografiar los principales matices: negro, gris y blanco.

El (1) es el objeto por fotografiar.

El (2) nos muestra la emulsión fotosensible, después de fotografiar (1) y pasar por el revelador inicial.

La explicación es la siguiente: la porción negra absorbe las radiaciones luminosas, luego la emulsión no recibe luz y por lo tanto, no hay halogenuros de plata susceptibles de reducción y la imagen aparece clara al ser revelada. La porción gris absorbe sólo una parte de la radiación y parte llega al material fotosensible, ocasionando la reducción a plata metálica de sólo una capa de la emulsión que se ennegrece con el revelador inicial. La parte blanca no absorbe radiaciones, todas llegan al material fotosensible y hacen susceptibles de reducción a todos los granos de halogenuro de plata de toda esa porción, apareciendo negra con el revelador inicial.

El (3) muestra el efecto causado por el baño de inversión que

transforma la plata metálica a una sal de plata soluble que se elimina por lavado.

(4) El material se expone a la luz y los halogenuros de plata que no fueron reducidos en el primer revelador por no haber sido atacados, son por consiguiente sensibles a la luz; en términos comunes, el material es velado.

(5) Esta figura nos muestra el material después de haberle dado el segundo revelado. Como la luz hizo susceptibles de reducción a los halogenuros de plata remanentes, el segundo revelador los redujo a plata metálica y aparece negra la porción velada.

El (6) nos indica cómo quedó la fotografía en su etapa final, es decir, positiva directa.

PARTE EXPERIMENTAL

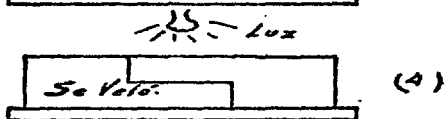
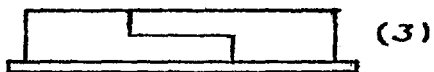
El primer paso dado, fué la selección de los reveladores de inversión que corresponden al revelador inicial.

De acuerdo con lo dicho anteriormente acerca de ellos, se tomaron en consideración los disolventes de las sales de plata para formar tres tipos:

Tipo "A".—Revelador con amoníaco:

<i>.Componentes</i>	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Elón, gr.	1.5	2.0	2.5	3.0	3.0
Sulfito de sodio, gr.	15.0	15.0	20.0	25.0	25.0
Hidroquinona, gr.	1.5	1.5	2.0	3.0	2.2
Bromuro de potasio, gr.	1.0	1.5	1.5	1.5	1.5
Hidróxido de amonio, c.c.	8	9	10	10	10
Agua, c.c.	1000	1000	1000	1000	1000

El revelador "A" (1), dió una imagen gris de baja densidad, esto se trató de corregir aumentando la concentración de Elón, así mismo se varió la cantidad de bromuro con el objeto de retardar el tiempo



de revelado y obtener mayor contraste. Se le dió mayor alcalinidad al baño aumentando amoniaco, puesto que el tiempo de revelado está en razón inversa con la alcalinidad.

Con las variaciones anteriores, se obtuvo la fórmula A (2) que dió más densidad, pero aún no satisfactoria. Se hizo un revelador más fuerte aumentando elón, hidroquinona, sulfito (para evitar la oxidación de la hidroquinona) y amoniaco. Así resultó la fórmula A (3) que produjo mayor densidad y contraste que la anterior, aun cuando los oscuros no estaban perfectamente diferenciados.

Se aumentaron las concentraciones de elón, hidroquinona y sulfito llegando a la fórmula A (4) que dió la variedad de matices requerida, pero una imagen contrastada, por lo que fué necesario disminuir la cantidad de hidroquinona para obtener la fórmula final, la A (5) en la que densidad y contraste eran adecuados.

Tipo B.—Revelador con tiosulfato de sodio.

<i>Componentes</i>	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)
Hidroquinona, gr.	5.0	8.0	10.0	15.0	12.0
Bisulfito de sodio, gr.	5.0	8.0	10.0	15.0	12.0
Hidróxido de sodio, gr.	10.0	15.0	20.0	25.0	25.0
Tiosulfato de sodio, gr.	2.5	2.5	2.5	2.5	2.5
Bromuro de potasio, gr.	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5
Agua, c.c.	1000	1000	1000	1000	1000

Para llegar a la fórmula final de este revelador, se tuvieron menos dificultades que en el de amoniaco, ya que sólo hay un agente revelador: la hidroquinona.

Las variaciones fueron hechas al mismo tiempo, es decir, al aumentar la hidroquinona se aumentó el bisulfito que es el preservativo de aquélla; al haber mayor concentración de agente revelador debe haber también mayor cantidad de sosa que ejerza una rápida acción sobre aquél.

Las fórmulas (1), (2) y (3) dieron bajas densidad y contraste, más baja cuanto menor era el contenido de hidroquinona.

La fórmula (4) presentó un contraste excesivo, lo que hace que se pierdan los detalles.

La fórmula (5) fué seleccionada por su buena densidad y contraste correcto.

Tipo C.—*Revelador con sulfocianuro de potasio.*

Elón	1.25 gr.
Sulfito de sodio	25.0 „
Hidroquinona	3.5 „
Carbonato de sodio	25.0 „
Bromuro de potasio	3.0 „
Sulfocianuro de potasio	9.0 „
Agua	1000 c.c.

El uso de esta fórmula no es recomendable por la probable descomposición del sulfocianuro de potasio, ya que un lavado abundante no lo elimina totalmente, apareciendo la película con una coloración café violeta.

Las condiciones de revelado fueron las mismas para todos los reveladores de los 3 tipos.

Revelado inicial:	8 min.
Lavado:	5 „
Blanqueo:	8 „

2a. exposición. A la luz del día, 1' min. de cada lado.

Lavado:	3 min.
2o. revelado:	5 „
Lavado:	3 „
Fijado:	5 „
Lavado final:	10 „

Las fórmulas para blanqueo fueron:

(1) Permanganato de potasio	2 gr.
Acido sulfúrico conc.	10 c.c.
Agua	1000 c.c.
(2) Bicromato de potasio	5 gr.
Acido sulfúrico conc.	10 c.c.
Agua	1000 c.c.

El baño aclarador fué el siguiente:

Bisulfito de sodio	10 gr.
Agua	10000 c.c.

El segundo revelador puede ser cualquiera de los empleados para positivo; una fórmula de éstos es la siguiente:

Elón	1 gr.
Sulfito de sodio	45 „
Hidroquinona	4 „
Carbonato de sodio	25 „
Agua	1000 c.c.

No hay necesidad de agregar bromuro a este revelador, puesto que puede darse a fondo para revelar el halogenuro de plata residual.

El contraste en la imagen está dado por el revelador inicial.

El baño fijador fué el siguiente:

Tiosulfato de sodio	300 gr.
Agua	700 c.c.
Sulfito de sodio	5 gr.
Acido acético glacial	12 c.c.
Alumbre de potasio	12 gr.
Agua	300 c.c.

Con el objeto de conocer las características de cada uno de los reveladores tipo, se hizo la inversión de gammas en material positivo, pues por medio de ellas se determina el contraste.

También fué hecha la inversión en material negativo, pero la emulsión es sumamente gruesa, siendo por esto que el resultado no fué satisfactorio por ser necesaria una sobre-exposición y el sensitómetro sólo da exposiciones determinadas que varían progresivamente, teniendo cada tercer paso el doble de exposición que el anterior.

A continuación están las gráficas que muestran las gammas de cada uno de los reveladores tipo.

En el revelador A(5) hay mayor contraste en la zona de baja, que en la de alta densidad, la zona media es correcta y va disminuyendo el contraste a medida que se acerca a la zona de alta densidad.

El revelador B(5) tiene en las zonas de baja, media y alta densidad, un contraste adecuado.

En el revelador (C) vemos que el contraste es correcto, excepto en la zona de muy alta densidad.

Una vez obtenidos los reveladores de inversión se efectuaron las primeras experiencias que fueron hechas:

En película pancromática Plus-X de 35 mm. con exposición de 1/50 de seg. y diafragma F 4.5.

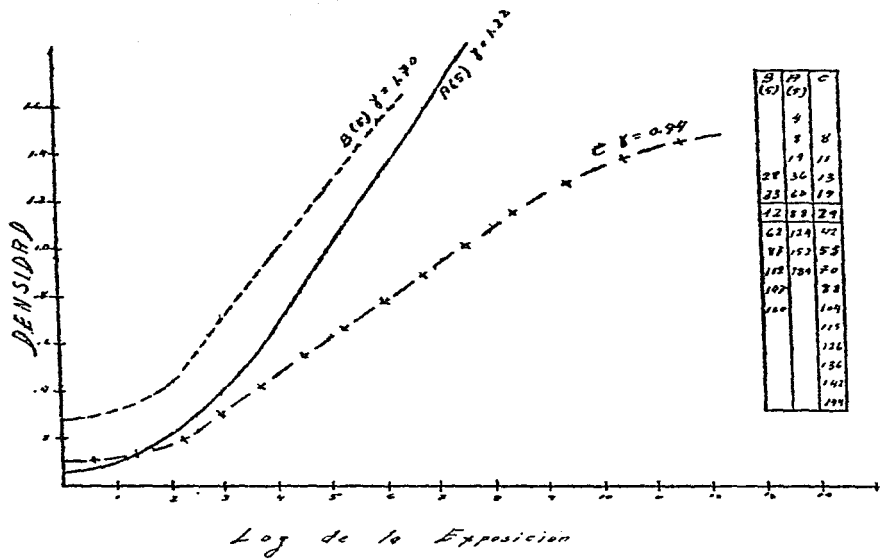
En película Kodak Verichrome 120 con exposición de 1/50 seg. y diafragma f 4.5.

Las condiciones de revelado para ambos materiales fueron:

Revelado inicial con A(5)	5 min.
Lavado	5 "
Blanqueo (fórmula 2)	5 "
Aclarado	2 "
Lavado	3 "
2a. exposición	30 seg. de cada aldo (Foto lamp 200 W).
2o. revelado	5 min.
Lavado	5 "
Fijado	5 "
Lavado final	10 "

RESULTADO.—La imagen apareció con un velo gris, el que se trató de evitar dando un tiempo más amplio en el revelado inicial y en el blanqueo, pues se pensó que revelando perfectamente la imagen negativa y luego eliminándola, desaparecía el velo.

Las condiciones modificadas fueron:



Revelado inicial	10 min.
Lavado	5 "
Blanqueo	10 "
Aclarado	2 "
Lavado	3 "
2a. Exposición 30 seg. de cada lado (Foto lamp. 200 W).	
2o. revelado	5 min.
Lavado	5 "
Fijado	5 "
Lavado final	10 "

RESULTADO.—La película Kodak Verichrome dió una imagen reversible de menor brillantez, lo que indica que la cantidad de luz al tomar la fotografía fué más de la necesaria, porque la latitud no es muy amplia.

La película pancromática Plus-X presentó el mismo velo que en el caso anterior; para obtener mejor resultado se aumentó la cantidad de luz con el objeto de activar más a los halogenuros de plata. La exposición fué la misma de 1/50 seg y diafragmas f-3.2 y f-2.3.

Las modificaciones sufridas en el proceso de revelado se deben ahora a la variación de los factores principales, uno a uno, permaneciendo los demás constantes.

A.—Revelado inicial: desde 5, 6, 7, 8, hasta 20 min.
Resultado: Velo gris.

En las experiencias subsecuentes se reveló inicialmente en 10 min. tiempo más que suficiente para una buena imagen negativa.

B.—Blanqueo: desde 5, 6, 7, 8, hasta 15 minu.
Resultado: Velo gris
Tiempo de blanqueo empleado en las siguientes experiencias:
10 min.

C.—2a. exposición: 10, 20 y 30 seg. de un solo lado y de ambos lados de la emulsión.

Resultado.—La imagen a la cual se dió exposición de un solo lado fué más clara y con un velo más tenue.

D.—2o. revelado: en 3, 4, 5 y 6 min.

Resultado.—Imagen totalmente reversible a los 4 min. el velo gris desapareció por completo.

Fijado: en 5 minutos.

Por el resultado de estas experiencias se llegó a la conclusión de que la primera exposición no fué suficiente para activar todos los granos de halogenuro de plata, quedando en la parte más profunda una capa sin afectar y lógicamente, con la 2a. exposición se reducen y ennegrecen, dando así el velo gris.

La obtención de la imagen reversible se llevó a cabo, porque la 2a. exposición, dada por el lado de la emulsión, solamente activó a los halogenuros de plata de la parte superficial y el 2o. revelador, en ese tiempo, únicamente reveló esos halogenuros.

El fijador elimina el bromuro de plata que permaneció sin afectar por la luz y en la 1a. y 2a. exposiciones.

No por haber obtenido una imagen totalmente reversible en las condiciones anteriormente dichas, se piense que la exposición inicial es correcta, debido a las siguientes consideraciones:

La latitud de una emulsión es la proyección sobre el eje log E de la porción recta de la curva característica, no es constante sino que varía con la gamma, al aumentar ésta la latitud disminuye. Es un dato de mucha importancia, ya que indica los límites de brillo o luminosidad entre los cuales se puede operar. Prácticamente la latitud de una emulsión es la capacidad que tiene dicha emulsión para captar todas las brillanteces del objeto.

Al exponer un material sensible negativo, los rayos luminosos de menor intensidad afectan sólo a una pequeña parte, la más superficial de los halogenuros de plata de la emulsión, mientras que los de mayor intensidad penetran más adentro, es decir, el espesor de la capa de halogenuros de plata reducidos, es directamente proporcional a la intensidad de luz recibida.

El material negativo tiene una emulsión muy gruesa para poder dar la riqueza de matices requerida, por eso es muy difícil que se ac-

tiven los halogenuros de plata de la parte más profunda con exposiciones normales o cercanas a las normales. Para comprobar lo dicho anteriormente puede hacerse la siguiente experiencia, empleando un material negativo de amplia latitud.

Fotografíese un mismo objeto dando una exposición normal, otra medio normal y la otra doble normal, variando la cantidad de luz. Reveléense los 3 negativos en iguales condiciones. Las copias de esos tres negativos resultaron similares porque la relación de los oscuros y claros en el objeto fotografiado, están dentro de los límites de la latitud.

Esto mismo pasó en el material Plus-X, en que la latitud del negativo es tan amplia como 1:500 y la relación de la luminosidad medida con el exposímetro al tomar la fotografía, no fué mayor de 1:20, valor que está dentro de los límites de latitud del material Plus-X.

Tomando en cuenta estas consideraciones, se procedió a aumentar progresivamente el tiempo de exposición, empezando con: 1/50, 1/25, 1/2. 1, 2, 3, 4, 5, hasta 20 seg. con diafragma f 2.3 y en las condiciones siguientes:

Revelador inicial, B(5)	10 min.
Lavado	10 „
Blanqueo	4 „
Lavado	5 „
Aclarado	2 „
Exposición a la luz del día 30 seg. de cada lado.	
Lavado	2 min.
2o. revelado	5 „
como mínimo.	
Puesto que puede darse a fondo	
Lavado	3 min.
Fijado	5 „
Lavado final	10 „

RESULTADO.—Con 2 min. de exposición inicial se obtuvo la mejor imagen. El revelador B(5) se usó por su mayor alcalinidad, debido a que permite ablandar la gelatina y así el revelador puede pe-

netrar hasta la parte más profunda. Además, como el material Plus-X no da imágenes contrastadas, de ahí otra razón por la que fué utilizado este revelador, pues contiene una fuerte cantidad de hidroquinona y al ser ésta un revelador de contraste, lo proporciona debidamente.

El material positivo requiere una exposición menor, porque la latitud de la emulsión es mucho menor que en el negativo.

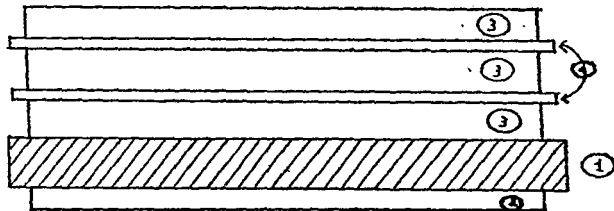
PROCESO REVERSIBLE EN COLORES

Este proceso es análogo al de Blanco y Negro; es decir, se elimina la primera imagen de planta negativa y por exposición a la luz y revelado subsecuente, aparece la imagen de planta positiva que determina la posición de la imagen colorida.

La constitución del material para color es muy variable.

Puede tener un mosaico hecho de una mezcla de pequeñas partículas coloridas de los tres colores fundamentales que le sirven de pantalla. Por ejemplo, la película Dufaycolor tiene pequeños filtros que van sobre la emulsión pancromática y se obtienen mediante líneas finísimas que se entrecruzan perpendicularmente formando una pantalla.

El material que ha tenido gran aplicación en los últimos años, es el llamado Integral Tripacks o Monopack que consta de tres emulsiones unidas a un solo soporte.



El (1) es la película soporte.

(2) película antihalo.

(3) Emulsiones sensibles cada una a un color fundamental, azul, amarillo y rojo.

(4) Capas de gelatina que al mismo tiempo que separan las emulsiones, sirven de filtro, pues tienen un colorante que es soluble y desaparece fácilmente en el proceso de revelado.

Ya que el fin principal de este proceso es obtener una imagen colorida, daré una breve explicación química del color.

CONSTITUCION QUIMICA DE LOS COLORANTES

Todos los compuestos orgánicos absorben algo de luz de ultravioleta (menor longitud de onda).

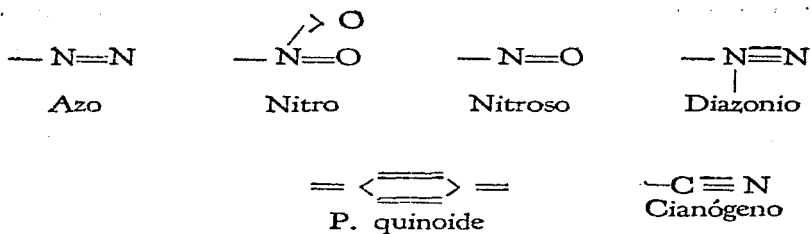
Los compuestos no saturados absorben luz de mayor longitud de onda que los compuestos saturados. Cuando una porción de la luz visible es absorbida, el compuesto aparece colorido.

La molécula de colorante, está compuesta de un núcleo aromático o heterocíclico que está unido a un grupo cromóforo (portador de color) y a grupos auxocromo que son calificadores y hacen rápida la tinción de la fibra.

La intensidad de color de un colorante depende de la adición de grupos que aumentan su peso molecular. Los grupos que intensifican el color son conocidos como batocromos y los que lo disminuyen, hipocromos.

De acuerdo con la teoría de Witt, una substancia colorida conteniendo grupos cromóforo, es un cromógeno.

Algunos cromóforos son:



Entre los auxocromos están:



La presencia de —H , $\text{—N(CH}_3)_2$ y —OHC^3 en núcleos aromáticos, dan mayor intensidad de color (efecto batocromo) mientras que el $\text{—SO}_3\text{H}$ y —COOH disminuyen la intensidad de color (efecto Hipsocromo).

En un colorante copulado se observa el cambio de color, cuando los Hidrógenos, ya sea en el agente revelador o el copulador, son reemplazados por grupos que aumentan su peso molecular.

GENERALIDADES DEL REVELADO

El proceso más general seguido en el material de color consta de los pasos siguientes:

- 1.—Revelado de la imagen de plata negativa.
- 2.—Exposición a la luz.
- 3.—Revelado de la imagen colorida al mismo tiempo que la imagen positiva.

4.—Blanqueo o eliminación de la plata de la imagen negativa y positiva.

En términos generales éste es el método usado; una explicación más amplia es la siguiente:

En revelado de la imagen de plata negativa de las tres emulsiones se hace con un revelador ordinario, pero de acción fuerte y rápida y que contenga un solvente del halogenuro de plata; es preferido el sulfocianuro de potasio.

El tiempo de revelado debe ser suficiente para reducir los granos de halogenuro de plata de las tres emulsiones.

Generalmente se emplea después del revelador inicial, una solución que detenga la acción alcalina de aquél, para que el revelado no continúe. Comúnmente se emplea el bisulfito de sodio en solución acuosa.

La película es expuesta a la luz blanca para activar los granos de halogenuro de plata que van a dar la imagen positiva y colorida. Una vez expuesta, la película es sumergida en un revelador de color. En este proceso se revela la imagen de plata positiva al mismo tiempo que la imagen colorida.

El tiempo que permanece la película en este baño, varía entre 18 y 30 minutos; razón por la cual hay urgente necesidad de endurecer la gelatina ablandada, para seguir el proceso. El endurecedor más empleado es el alumbre de cromo y potasio.

Ahora sigue el blanqueo, o sea la eliminación de la plata metálica de las imágenes negativa y positiva.

El paso final es el fijado de la imagen.

Explicaré brevemente la formación de color en este proceso, ya que las demás operaciones vienen más detalladas en la inversión de Blanco y Negro.

FORMACION DE COLOR

Uno de los métodos más importantes es el de Copulación del colorante en el proceso de revelado.

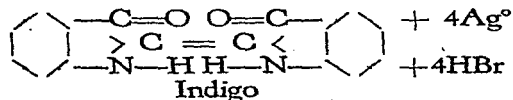
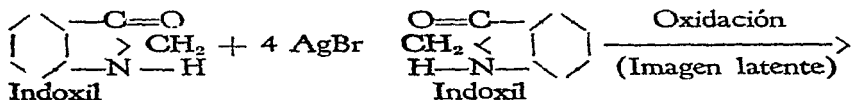
La formación de la imagen colorida junto con la imagen de plata en el revelado, puede verificarse de dos maneras y se conocen como:

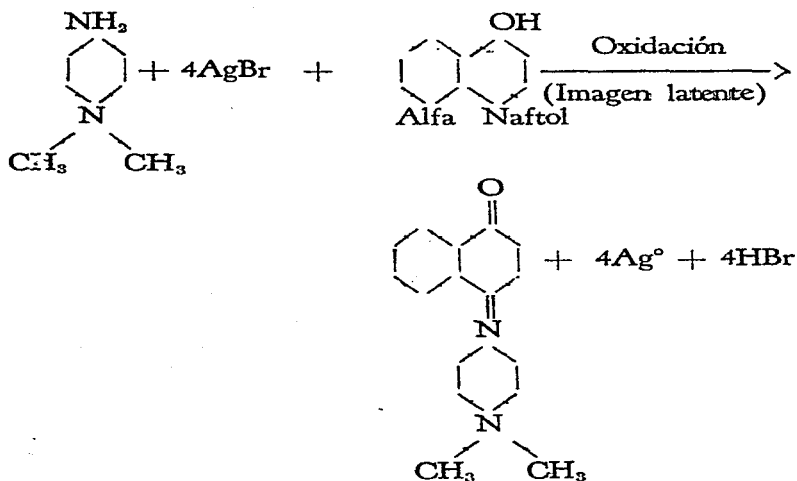
Revelado de color primario y secundario.

En el revelado primario de color, el agente revelador puede ser considerado como un colorante intermedio que funciona como un revelador, y al mismo tiempo que reduce al halogenuro de plata, se oxida y forma un colorante.

Citaré una reacción característica de este método:

La del Indoxil.





En el método secundario de color, el agente revelador oxidado, se combina con otra substancia (copulador) para formar el colorante.

La reacción entre la Dimetil para fenileno diamina (agente revelador) y el Alfa naftol (copulador) nos explica el revelado secundario de color.

Las experiencias fueron realizadas en película Dufaycolor que no elimina la plata totalmente, por lo tanto la imagen resulta de menor brillantez.

Otras pruebas para obtener una imagen colorida únicamente, realcé en los siguientes materiales.

Kodak ektcachrone, Ansco color y Gevacolor.

CAPITULO IV

APLICACIONES Y CONCLUSIONES

Este proceso es de mucha importancia para el investigador, ya que las principales reacciones que se verifican en la emulsión fotográfica, son visibles a nuestros ojos, puesto que el proceso se sigue a plena luz.

El revelador inicial es el directamente responsable del contraste de la imagen positiva.

Cuando es suficiente la primera exposición, el tiempo de revelado inicial y el de blanqueo, disminuyen, el segundo revelador puede darse a fondo y el fijador sólo sirve para endurecer la película y eliminar cualquier traza de bromuro de plata.

Si la primera exposición no es suficiente, la imagen final se controla con la segunda exposición el tiempo de segundo revelado y el de fijado.

(2) Los reveladores iniciales A(5) y B(5), así como el blanqueador dieron resultados más satisfactorios.

El proceso reversible tiene gran aplicación en la cinematografía a colores.

Por este proceso se obtienen fácilmente, imágenes viradas por ejemplo en sepia, agregando al segundo revelador, sulfuro de sodio.

BIBLIOGRAFIA

- ELEMENTARY PHOTOGRAPHIC CHEMISTRY.—Eastman Kodak Company, Rochester, N. Y. (1941).
- ALLEN R. GREENLEAF.—CHEMISTRY FOR PHOTOGRAPHERS.—American Photographic Publishing Company, Boston, Mass. (1941).
- C.B. NEBLETTE. — PHOTOGRAPHY PRINCIPLES AND PRACTICE.—D. Van Nostrand Company, Inc. Fourth Edition, New York, City (1942).
- G. ALBERT HILL AND LOUISE KELLEY.—ORGANIC CHEMISTRY.—The Blakiston Company, Philadelphia (1944).
- JOSE LUIS FERNANDEZ ENCINAS.—SENSITOMETRIA FOTOGRAFICA APLICADA A LA CINEMATOGRAFIA.—Patronato de Publicaciones de la Escuela Especial de Ingenieros Industriales (1946).
- JOURNAL OF THE SOCIETY OF MOTION PICTURE ENGINEERS. VOL. XXXIX. JULY (1942).
- JULIO CANO LARRAÑAGA.—ESTUDIO SOBRE LA QUIMICA DEL REVELADO (Tesis) (1947).
- H. P. ROCKWELL, JR.—MANUAL OF CORRECT EXPOSURE Ziff-Davis Publishing Company, Chicago, New York (1941).