

Tesis de Posgrado

Contribución al estudio de la imagen latente fotográfica : la teoría coloidal

Guglielmelli, Luis

1913

Tesis presentada para obtener el grado de Doctor en Química de la Universidad de Buenos Aires

Este documento forma parte de la colección de tesis doctorales y de maestría de la Biblioteca Central Dr. Luis Federico Leloir, disponible en digital.bl.fcen.uba.ar. Su utilización debe ser acompañada por la cita bibliográfica con reconocimiento de la fuente.

This document is part of the doctoral theses collection of the Central Library Dr. Luis Federico Leloir, available in digital.bl.fcen.uba.ar. It should be used accompanied by the corresponding citation acknowledging the source.

Cita tipo APA:

Guglielmelli, Luis. (1913). Contribución al estudio de la imagen latente fotográfica : la teoría coloidal. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0099_Guglielmelli.pdf

Cita tipo Chicago:

Guglielmelli, Luis. "Contribución al estudio de la imagen latente fotográfica : la teoría coloidal". Tesis de Doctor. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires. 1913.
http://digital.bl.fcen.uba.ar/Download/Tesis/Tesis_0099_Guglielmelli.pdf

EXACTAS UBA

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales



UBA

Universidad de Buenos Aires

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES

FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

CONTRIBUCIÓN
AL ESTUDIO
DE LA IMAGEN LATENTE FOTOGRAFICA

LA TEORIA COLOIDAL

TESIS

PRESENTADA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN QUIMICA

POR EL EX ALUMNO

LUIS GUGLIALMELLI

Adscripto á la Cátedra de Química Orgánica en la Facultad de Ciencias Médicas de Bs. Aires
Farmacéutico

Químico del Laboratorio de la Oficina Química Nacional

Miembro de la Sociedad Química de Farmacéuticos



SAN MARTIN

IMPRENTA DE "EL NACIONAL"

—
1913

UNIVERSIDAD NACIONAL DE BUENOS AIRES
FACULTAD DE CIENCIAS EXACTAS, FÍSICAS Y NATURALES

Decano - INGENIERO JUAN F. SARHY

Vice-Decano - INGENIERO AGUSTIN MERCAU

DOCTORADO EN QUIMICA.

PROFESORES TITULARES

- DR. IGNACIO AZTIRIA, Complementos de Matemáticas.
DR. ENRIQUE J. POUSSART, Química inorgánica y tecnológica.
ARQUITECTO RICARDO J. MARTI, Dibujo lineal y a mano levantada.
INGENIERO JOSÉ A. MEDINA, Física general (1.º, 2.º y 3.º curso).
DR. CRISTÓBAL M. HICKEN, Mineralogía y geología.
DR. JULIO J. GATTI, Química orgánica (1.º y 2.º curso).
DR. JACINTO T. RAFFO, Química analítica.
DR. EDUARDO L. HOLMBERG, Botánica (1.º curso).
DR. CRISTÓBAL M. HICKEN, Botánica (2.º curso).
INGENIERO LUCIANO HAUMAN MERCK, Microbiología.
DR. ANGEL GALLARDO, Zoología (1.º y 2.º curso).
DR. HORACIO DAMIANOVICH, Físico-Química.
DR. ENRIQUE HERRERO DUCLOUX, Química analítica especial.
-

PADRINO DE TESIS

Doctor HORACIO DAMIANOVICH.

A LA MEMORIA

DEL DOCTOR LUIS RUIZ HUIDOBRO.

AL DIRECTOR Y SUB-DIRECTOR

DE LA OFICINA QUIMICA NACIONAL

SEÑOR AGUSTIN BARBAGELATA

DR. MARCOS M. GUTIERREZ

A LA MEMORIA DE MI MADRE.

A MI PADRE

A MIS HERMANOS

A LOS MIOS.

INTRODUCCIÓN

Une théorie est bonne lors qu'elle parvient á grouper les faits dans un ordre logique. Elle est féconde lors qu'elle provoque des découvertes et qu'elle porte en elle le germe de progrès importants.

A. WURTZ.

El movimiento vibratorio molecular de los cuerpos puede ser influenciado por ciertas radiaciones hasta el punto de hacer cambiar á estos, su estructura física y química; manifestándose, en tal caso, una absorción de la fuerza viva de la radiación y, por consiguiente, la producción de un trabajo mecánico equivalente á la energía perdida por esa radiación 1).

Namias 2) en una interesante memoria "Consideraciones fotoquímicas y termoquímicas" estudia desde el punto de vista termoquímico los principales fenómenos que constituyen el proceso fotográfico, y formula las siguientes conclusiones:

Las reacciones fotoquímicas son por lo general exotermicas, y se puede decir, que las ondas luminosas desempeñan el papel de agente excitador, mientras que en los fenómenos endotermicos la luz desarrolla un verdadero trabajo. Pero este agente físico por lo general no puede producir sino entre límites muy restringidos fenómenos constituidos por simples descomposiciones endotermicas.

Cuando se mezcla á una substancia sensible á la luz otros cuerpos capaces de reaccionar exotermicamente con algunos de los productos de su descomposición, ésta se facilita en sumo grado. Los cuerpos que actúan de este modo son los denominados *sensibilizadores* 3).

En los fenómenos exotermicos la luz actúa como excitadora, mientras que en los endotermicos desarrolla un verdadero trabajo. Además, un fenómeno puesto en marcha continúa en la oscuridad si la reacción es exotermica, en cambio, cesa bien pronto si ésta fuere endotermica 4).

1) Todos los rayos que actúan sobre una substancia son absorbidos: de ahí, que la acción química de la luz esté íntimamente ligada á la absorción óptica.

2) *Gazz. Ch. Ital.* t. XXVI p. 35; *Bull. Soc. Ch. Paris* 1896, t. XXVI, p. 1089.

3) *Ibid.*

4) *Namias, Ibid.*

Esta acción de la luz se manifiesta de dos maneras completamente distintas: en ciertos casos, las radiaciones luminosas producen un efecto bien visible, consistente en un cambio de color, precipitación ó de una descomposición del compuesto experimentado; en otros casos, no parece haber efecto alguno, pero, el trabajo efectuado por la luz puede ponerse en evidencia sometiendo el compuesto insolado á tratamientos físicos ó químicos apropiados. Esto pasa con diversos cuerpos que experimentan cambios moleculares ó atómicos, visibles ó nó á nuestros sentidos.

En efecto, es bien conocida la propiedad que tienen algunas sales de plata de experimentar bajo la acción de la luz estas modificaciones. El cloruro de plata, por citar uno de los compuestos argénticos más sensible, adquiere por la acción directa de ciertas radiaciones luminosas una coloración violácea, que vira al violeta oscuro y finalmente al negro, según la intensidad de la acción física.

Este cambio de coloración fué interpretado por Scheele en 1777. Sin embargo, parece que la observación más antigua sobre los efectos actínicos de las radiaciones luminosas en las sales de plata, se remonta hacia el año 1556, y es debida al alquimista Fabricius 1), quien notó que los rayos solares ennegrecían la plata cornea. (Cloruro de plata natural de las minas de Freiberg).

Mucho tiempo despues, tambien Schulze 2), en 1727, observó la acción de la luz sobre algunas sales de plata, pero, estas observaciones, que tanto llamaron la atención, no condujeron á nada práctico hasta una época muy posterior. Fué Scheele quien descubrió que los rayos más refrangibles del espectro actuaban sobre el Cl Ag de un modo particular y enérgico.

Lo comprobó al exponer una capa de Cl Ag á la acción de las distintas partes del espectro solar, pues, éste se ennegrecía más rapidamente en la región correspondiente al violado. Observó además que el tiempo necesario para producir el cambio de color en la superficie total del Cl Ag aumentaba de esta región al extremo infra rojo.

El mismo Scheele constató que la luz producía sobre este cuerpo una descomposición química 3).

1) *La Fot. Pract.*, P. Hausluck 1905, p. 2.

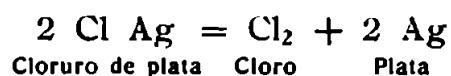
2) *Tratato Chimico-Fisico* H. D. Jones (Trad. Italiana, U. Hoepli Milan) p. 465 - 1912.

3) *Science Practica Photographie*, Chapman Jones, 1904 p. 18, Iliffe Sons limited, London.

Llegó á esta conclusión de la siguiente manera; hizo primero algunas observaciones sobre el cloruro de plata natural, y como había aislado el cloro (por la acción del ácido clorhídrico sobre el bióxido negro de manganeso) preparó con este halógeno y plata metálica el cloruro de plata puro. Por una larga exposición á la luz notó que se producía sobre este cloruro sintético un desprendimiento de cloro. Pues, el compuesto negro violáceo así obtenido, al ser tratado por el amoníaco, (que disuelve el cloruro de plata no alterado), dejó un residuo negro formado en su mayor parte por plata metálica.

Notó además que en el cloruro de plata, bajo el agua, también, por la acción de la luz, se producía un desarrollo de cloro.

La descomposición que experimenta este compuesto puede representarse por la siguiente ecuación:



Otras sales de este mismo metal son también visiblemente modificadas, pero además del cloruro existen otras combinaciones halogenadas que expuestas á la acción de la luz en un tiempo relativamente corto experimentan cambios moleculares ó atómicos que no solo son imperceptibles á nuestros sentidos sino que escapan al análisis químico más riguroso, y que solo se evidencian, por un tratamiento apropiado, con ciertos reactivos especiales llamados reveladores 1).

Esta propiedad de los halogenuros de plata sirve de base al proceso fotográfico actual. Y recibe el nombre de *imagen latente* la imagen invisible que contiene una placa fotográfica cuya emulsión sensible ha recibido una impresión luminosa, impresión puesta como hemos visto, únicamente de manifiesto si dicha placa, es tratada con ciertos reductores que en condiciones dadas constituyen el baño fotográfico de desarrollo.

Este fenómeno es bien interesante por cierto, sobretodo si tenemos en cuenta que con un insignificante rayo de luz, se puede provocar en el espacio de un millonésimo de segundo en una placa fotográfica ordinaria al gelatino bromuro, una imagen invisible, pero capaz de manifestarse si sometemos di-

1) Recién, en 1839, fué utilizada por Daguerre en fotografía esta curiosa propiedad de la luz sobre las sales de plata.

Fué éste autor también el primero, en descubrir y utilizar la interesante propiedad de los vapores de mercurio de reaccionar sobre las modificaciones que produce la luz sobre las sales de plata.

cha placa tan debilmente impresionada á la acción de un energético revelador 1).

Esa modificación producida en la sal sensible de plata por tan pequeña cantidad de energía, es de naturaleza física, química ó fisico-química?

Estos son los varios aspectos por los cuales puede encararse el complicado problema de la constitución y propiedades de la imagen latente. Si bien en apoyo acerca de estos aspectos se han realizado un sinnúmero de experiencias, y de éstas se han deducido una infinidad de hipótesis, que, si en definitiva no han resuelto el problema, han aportado, en cambio, muchos hechos nuevos que estudiaremos con el objeto de mostrar que la modificación de la sal sensible de plata no es de naturaleza tan simple como la admiten muchos investigadores desde el punto de vista puramente químico ó físico.

Estos hechos, en pro ó en contra de las diferentes teorías emitidas, nos mostrarán que la modificación experimentada por el halogenuro argéntico es más bien de orden fisico-químico, pues, como veremos más adelante, la imagen latente está formada por productos complejos, con la propiedad de ser reducidos unos por los agentes oxidantes y resistir otros á estos mismos agentes. Además sus diferentes propiedades nos mostrarán también que no es posible siempre pronunciarse con certitud entre la teoría física y la teoría química.

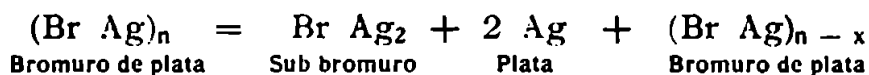
Para aclarar los hechos veamos previamente y en forma muy sucinta las diversas interpretaciones que se han emitido para explicar su génesis y naturaleza. Luego examinaremos con detenimiento las principales hipótesis hoy aceptadas señalando sus ventajas é inconvenientes. Por último estudiaremos nuestra hipótesis que considera que los constituyentes de la imagen latente afectan el estado coloidal.

1) Rayleigh (*Chimica Inorg.*, E. Molinari p. 719) ha conseguido con resultados positivos desarrollar la imagen latente engendrada en una placa á emulsión gelatino bromuro de plata, que, había recibido sólo una impresión de un *veinticinco millonésimo de segundo*.

CONSIDERACIONES GENERALES

Diversas Teorias.

Si se expone una placa fotográfica, á la acción directa de la luz en un tiempo suficientemente necesario para que se produzca un cambio de color en su película sensible, observaremos que se ha producido en dicho compuesto argéntico una verdadera descomposición química. El análisis nos demuestra, en efecto, la existencia en la película de la placa al gelatino bromuro, de plata metálica, de un compuesto bromo-argéntico cuya cantidad de bromo es menor que la contenida en el bromuro normal, y de bromuro de plata visiblemente no modificado.



Esta misma reacción puede suponerse que se verifique en la capa sensible por la acción de una cantidad muy pequeña de energía luminosa. La modificación sería entonces tan mínima que se traduciría por una perturbación no perceptible á nuestros sentidos por ser infinitamente pequeña la cantidad del compuesto argéntico modificado; pero, la naturaleza de la alteración que experimenta la sal sensible sería, en realidad, siempre de orden químico.

También se sabe, que en el daguerreotipo, la placa sensible consiste en una lámina de plata metálica que se expone á los vapores de yodo con el objeto de producir sobre ella una película muy delgada de yoduro argéntico. Así preparada es impresionada y la imagen latente producida es puesta de manifiesto por la acción de los vapores de mercurio 1). El mercurio se fija sobre el yoduro de plata modificado por la luz. Esta propiedad de fijarse el mercurio es considerada como acción mecánica, y por lo tanto física.

Lumiére 2) tratando de resolver la cuestión de la imagen latente estudia la acción de la luz á bajas temperaturas sobre las sales halogenadas de plata. Estas bajas temperaturas de menos 190º grados obtenidas con aire líquido, impiden, si la

1) Namias, *Ch. Fot.*, vol. 1, 1904, pag. 105.

2) *Bull. Soc. Fr. Phot.*, 1899, p. 176.

exposición es breve, la formación de imagen latente. Es necesario una exposición 400 veces mayor para obtener el mismo efecto del que se consigue á la temperatura ordinaria 1).

La acción de la luz es muy débil á bajas temperaturas como pasa con las reacciones químicas en general, hecho que no sucede en cambio con la fosforescencia que es un fenómeno de orden físico.

El sulfuro de calcio deja de ser fosforescente á menos de 50 grados si la excitación fuere producida por la luz de arco y á menos de 90 grados si se usara magnesio. Excitando estas substancias en el aire líquido con Mg la fosforescencia comienza á hacerse visible apenas desciende la temperatura de 200 á menos 180 grados. Si se calienta bruscamente la fosforescencia se manifiesta con rapidez y gran intensidad 2).

El sulfuro de bario, sulfuro de calcio y el sulfuro de zinc, extinguidos, primero en la oscuridad, en seguida enfriados á menos 190 grados y expuestos luego á la acción luminosa á esa baja temperatura, llevados de nuevo á la temperatura ordinaria, se vuelven luminosos como si hubieran sido impresionados á esa temperatura. La luz se almacena como vemos aún á menos 200 grados. Esto no pasa si la placa ha sido previamente impresionada á esta temperatura de menos 190 grados y luego revelada á la temperatura normal. En cambio, la fluorescencia se produce tanto á baja temperatura como á 15 grados. No es esta última influenciada entonces por dicho agente físico 3). De esto, por consiguiente, puede admitirse que la imagen latente se comporta á bajas temperaturas como un fenómeno químico.

En la formación de la imagen latente y en la determinación de su naturaleza, ha sido siempre dificultoso aceptar una alteración química definida teniendo en cuenta la pequeña cantidad de energía que puede producir un rayo luminoso. Basta recordar las esperiencias de Rayleigh 4), quien ha conseguido con todo éxito desarrollar la imagen latente producida en una emulsión al gelatino bromuro de plata, engendrada por una impresión menor á un *veinticinco millónesimo de segundo*.

Por eso, la mayoría de los investigadores se inclinan á suponer, á la imagen latente, desde que la alteración del bromuro

1) Dewar llega á los mismos resultados.

2) *Supp. Ann. Enc. Chim.*, Guareschi, 1906, p. 366.

3) *Supp. Ann. Enc. Chim.*, Guareschi, 1906, p. 337.

4) *Chimica Inorg.*, Molinari, p. 7101.

de plata es tan pequeña, mas bien como debida à un delicado complejo molecular inestable y de fácil reducción.

Abordar entonces el estudio de las diversas teorías formuladas con el objeto de solucionar tan complicado problema según la manera de considerar el fenómeno, ya desde el punto de vista completamente molecular ó físico, que excluye cualquier modificación química, ó ya desde el punto de vista químico, como hubiera sido lógico, es, puede decirse, imposible, sobretudo, si tenemos en cuenta que el pasaje de combinación química á mezcla y á adsorción es continuo en estas diferentes hipótesis y por lo tanto mal delimitadas sus fronteras.

Si se las clasifica en orden cronológico, su estudio sería también largo y difícil.

Por otra parte el sinnúmero de teorías emitidas es una dificultad seria para efectuar un resumen claro de las mismas.

Estas y otras razones nos lleva á considerar á las diversas hipótesis, más bien como de índole físico-química y en ese sentido debríamos en realidad estudiarlas. Mas adelante veremos en el estudio particular de cada teoría que esta manera de ver es la más racional, puesto que, en ninguna de ellas es posible excluir las acciones químicas de las acciones físicas en el sentido estricto de la palabra. Pero, para poder desarrollar nuestra teoría y al solo objeto de facilitar su estudio hemos tratado de englobar estas diversas hipótesis en las tres categorías siguientes:

Teorías Físicas.

Teorías Químicas.

Teorías Físico-Químicas.

PRIMERA PARTE

TEORIAS FISICAS

Teoría de la perturbación, equilibrio ó tensión molecular.

La naturaleza íntima del fenómeno de la imagen latente es admitida por muchos autores como de índole puramente física. Según éstos, por la acción de la luz en el compuesto de plata se produce una modificación molecular (imagen latente) que no comporta ninguna alteración química. Sostienen, sin negar que el cloruro de plata por una larga exposición á la luz experimenta una verdadera descomposición química, que la acción luminosa sobre la emulsión sensible *en un tiempo normal* es insuficiente para descomponer químicamente el compuesto halogenado de plata.

Chapman Jones 1) cree que todos los hechos apoyan la hipótesis física, según la cual la imagen latente consta de partículas de sal argéntica menos estable, pero no alterada. Además, Luppó Cramer después de una serie de experiencias sistemáticas que veremos más adelante 2), llega á la conclusión que en el estado presente de la ciencia faltan absolutamente pruebas para afirmar que *en la exposición fotográfica normal* se produzca en el compuesto sensible una verdadera descomposición química.

Dewar 3) por una parte y los hermanos Lumière 4) por otra, han verificado que á temperaturas bajas (180 grados bajo cero), la acción de la luz es capaz aún de producir una imagen latente. De esto deducen que la acción de la energía luminosa no es

1) *Scien and Pract. Phot.*, 1895, p. 169.

2) *Brit. Jour. Phot.*, 1902, p. 49.

3) *Science-Practice Phot.* Chapman Jones, 1904 p. 375.

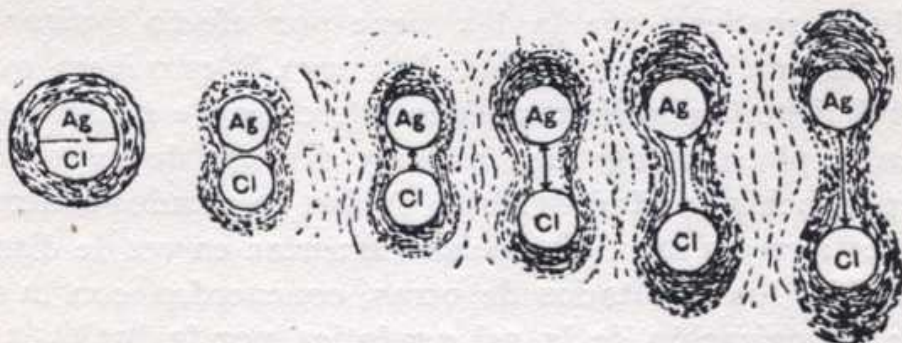
4) *Bull. Soc. Fr. Phot.* 1899, p. 176.

absolutamente de orden químico, desde que á estas bajas temperaturas hay muy pocas acciones químicas posibles. Esto y otros hechos inducen á suponer, á algunos autores, que bajo la acción de la luz se engendra en la molécula del bromuro de plata, una modificación física, representada por una tensión interna y que ésta tensión es proporcional á la intensidad luminosa.

El efecto de ésta tensión se traduce por una disminución de la estabilidad del compuesto. De ahí, que en presencia de un reductor la molécula que tuviere el estado de tensión más fuerte sería la primera en disgregarse con producción de plata metálica. Por un exceso de exposición la molécula adquiere una tensión tal que puede el equilibrio romperse, y entonces recién se pondría en libertad el halógeno dando lugar á la formación de un compuesto subhalogenado.

En el caso del gelatino bromuro por la acción de la luz, dice el Dr. Bose, experimentaría el bromuro de plata una tensión tal, que dicho compuesto convertido en una variedad alotrópica ó polimerizada, si se quiere, se hace susceptible de ser fácilmente atacado por el revelador: el papel del coloide soporte, con este modo de ver, consiste simplemente en mantener la tensión.

El esquema representado más bajo nos dá una representación grosera de esta teoría.



Esta hipótesis recientemente desarrollada por Bose 1) considera á los átomos de la molécula de bromuro de plata ligados nó por una *unión rígida* sino por una *fuerza teniendo cierta elasticidad*. Toda causa ó todo movimiento que imprima al átomo de plata una vibración, tiende, dice este autor, á la disgregación de la molécula; pero, si la disgregación no tiene lugar la molécula permanece en un estado especial, susceptible de ser desarrollada.

1) *Proc. Royal Soc.* t. LXX p. 185.

La hipótesis de la tensión molecular puede, sin duda, explicar un sinnúmero de hechos, entre ellos, el modo de actuar de los reveladores, siempre que se les considere desde el punto de vista de su poder reductor. Al mismo tiempo dá una noción clara del fenómeno de regresión, pues se sabe, que para ciertas substancias tal regresión se produce apenas cesa la acción luminosa, para otras, como en el daguerreotipo, el regreso es más lento y la imagen latente se anula recién á las varias horas. En la placa fotográfica ordinaria la imagen exige para anularse varios años. Una de las funciones principales del sensibilizador (gelatina, albúmina, etc.) consistiría, según esta hipótesis, en impedir á la molécula en estado de tensión el retorno á su equilibrio primitivo, haciendo, por lo tanto, estable el efecto producido por la luz.

No deseando pasar por alto ciertas hipótesis mas ó menos parecidas, emitidas también para contribuir al mejor conocimiento de este problema, trataré de analizarlas en la forma mas sucinta posible.

Quinke sin apartarse de la anterior teoría 1) acepta que la luz descompone ó mejor dicho, produce en el bromuro de plata un estado tal, que considera no de tensión sinó producido por un efecto de resonancia, tanto mas intenso cuanto mayor sea la amplitud de oscilación de las partículas descompuestas y menor su masa.

Joly 2) sostiene que la luz tiene por efecto *ionizar la sal sensible* de una placa al gelatino bromuro. Si esto fuera así, dice Mathet 3) debería manifestarse una diferencia de resistencia eléctrica en la placa fotográfica antes y después de impresionada. Las experiencias de Harry Thrift 4) dan resultados contradictorios, pues á veces las resistencias aumentan en vez de disminuir, y en cambio, los resultados de otras, concuerdan con la suposición de la ionización de la sal argéntica por la luz.

Ademas, según Mathet, estas experiencias han sido hechas en condiciones tales que se alejan demasiado de las circunstancias en las cuales los halojenuros de plata se encuentran en la placa fotográfica.

Si bien, con las experiencias de Hertz y sus discípulos sobre los fenómenos fotoeléctricos y, con la suposición de la ioniza-

1) *Drude's Annalen* t. XI p. 1100.

2) *Ann. Phot. Intern.* 1907, p. 53.

3) *Ibid.*, p. 53.

4) *Ibid.*, p. 54.

ción del bromuro de plata, se tendría una nueva interpretación respecto al modo de actuar de los constituyentes de la imagen latente, el fenómeno de regresión é inversión no encuentran en estas hipótesis una explicación satisfactoria.

Otra hipótesis emitida por Luppó Cramer 1) podría del mismo modo explicar la formación de la imagen latente, las propiedades de sus constituyentes y otros fenómenos que se producen en la placa fotográfica. Dicho autor se basa en observaciones hechas sobre un curioso efecto, producido por la luz, de pulverización ó disgregación del bromuro de plata; que observa en la siguiente forma.

Sobre una placa de vidrio hace depositar un estrato muy delgado de plata metálica, obtenido por reducción de una solución de una sal de plata. Enseguida expone ésta á los vapores de yodo de manera á transformar la plata adherida al vidrio en una película sensible de yoduro de plata.

La placa así preparada es impresionada á la luz directa del sol durante 10 á 15 minutos. Flotando luego esta placa con una muñeca de algodón, se observa que el yoduro de plata es facilmente eliminado en forma de un polvo muy fino, en los sitios correspondientes á la acción luminosa. Se obtiene una imagen nítida constituida por yoduro de plata no modificado; imagen que puede ennegrecerse por un sulfuro alcalino ú otro reactivo cualquiera que dé un compuesto coloreado.

Con más ó menos fundamentos varias otras hipótesis han sido tambien formuladas. Mencionaremos las más importantes:

Lagermac 2) sugiere que la luz provoque una cristalización del halogenuro de plata; pero, no establece si el compuesto cristalino formado es más facilmente reductible por los reveladores.

Bredig 3) con el nombre de *Zerstaubungs Theorie* lanza al mundo científico una nueva hipótesis. Considera que la luz transforma el conglomerado constituido por la sal sensible en particulas muy pequeñas; una especie de pulverización, análogo á la teoria propuesta por Cramer. Estas particulitas son supuestas más solubles en el revelador y, por consiguiente se facilita asi una mayor reducción.

Hurter y Driffeld del mismo modo, suponen que la luz *despolimeriza* el complejo molecular (Ag. X)_n que constituyen según

1) *Prog. Fot.* 1910, p. 313.

2) *Brit. Journ. Phot.* 1897, p. 94.

3) *Eder's Jahrbuch* 1895, p. 363; Sheppard Kenneth Mees *Invert On The Theory Of. The Phot Process*, 1907 p. 201.

ellos, el compuesto sensible de la *emulsión madurada*, en moléculas mas simples 3).

En resumen, se puede aceptar que la luz produzca una deformación no solo en el cloruro de plata sinó también en todas las sustancias, y que en éstas algunas vuelvan rapidamente á su estado primitivo. De ahí, que las modificaciones producidas en muchas sustancias no sean visibles; y que otras, en cambio, tengan en vez un periodo de inercia, mejor dicho de *histeresis*. Es este periodo correspondiente al de inducción fotográfica en el caso del bromuro de plata en el que puede hacerse actuar un reductor apropiado.

Ahora bien, esta modificación puede consistir ya en una diferencia en el poder de adhesión y se tendría una explicación física aprovechada, por ejemplo, en el desarrollo de un daguerreotipo con vapores de mercurio; ya en una diferencia en la estabilidad química y se tendría entonces el desarrollo ordinario.

Por otra parte, la desaparición de la imagen latente es debido segun los partidarios de las teorías físicas á un retorno automático, y en razón de esta tendencia, el efecto de la radiación no depende solo de la cantidad de energía luminosa sinó también del tiempo de exposición.

Con esta manera de considerar el fenómeno se prevé el hecho bastante conocido que procediendo al desarrollo mucho tiempo después de la impresión se tiene una imagen débil ó nula.

Aunque siendo la regresión de la imagen latente un fenómeno inverso al de su formación, que puede ser acelerada por acciones químicas ó físicas; sea que se considere como un hecho de orden químico ó como un fenómeno de pasaje de una posición de equilibrio estable, queda con todo esto siempre la duda respecto á su naturaleza.

Si la alteración experimentada por el bromuro de plata por la acción de la luz es un hecho puramente físico, consistiendo en una absorción temporaria de energía, es importante hacer notar desde luego que la rehalogenización no puede explicarse con esta manera de ver.

Sin embargo, considerando siempre el hecho desde el punto de vista físico, observan algunos autores, que la presencia de un agente destructor puede tan solo causar una perturbación molecular ó producir una alteración química del sensibilizador.

3) Sheppard Kenneth Mees *Invert on the Theory of the Phot Process*, 1897 p. 201.

En la placa daguerreotipo la imagen latente es destruida por vapores de halógenos; éstos, en este caso, no harían mas que perturbar las condiciones moleculares del halogenuro de plata alterado y producir la descarga de la energía almacenada en la molécula, volviendo ésta por lo tanto al estado primitivo; es decir, al de halogenuro ordinario que no ha recibido impresión luminosa 1).

En cambio, una placa al gelatino bromuro, expuesta, pierde su imagen latente si es tratada por agentes oxidantes (nitrico-permanganato-bicromato). Y como la gelatina y otros coloides son sensibles á éstos agentes es probable entonces que las sustancias oxidantes ataquen primeramente al sensibilizador produciendo una alteración tal, capaz de provocar en el halogenuro de plata una perturbación de carácter opuesto al engendrado originariamente por la luz, de modo que el halogenuro modificado puede volver á su estado primitivo de equilibrio 2).

Aceptando este fenómeno como un estado especial molecular de equilibrio la regresión de la imagen latente puede considerarse entonces como de naturaleza puramente física; la energía absorbida por la molécula del compuesto argéntico y del sensibilizador por exposición á las radiaciones luminosas, disminuirá poco á poco. Se tiene así claramente explicado el fenómeno de regresión.

Según esta manera de ver el sensibilizador desempeña un papel muy importante y en objeción no solo al fenómeno de regresión sinó tambien á las teorías dinámicas que, se basan, como hemos visto, en la perturbación ó tensión molecular favorecida por el substratum, está el hecho, que es posible obtener una imagen latente en una placa de vidrio en la que se ha extendido una delgada capa de bromuro de plata en la oscuridad y sin madurar.

Es esta una de las objeciones más serias que puede hacerse á las teorías de índole física, á no ser que se acepte que el exceso de Br Ag desempeñe á su vez el papel de *coloide soporte*; es decir, suponiendo al Br Ag modificado físicamente por la luz, formando una *solución sólida con el bromuro no impresionado*.

Es cierto que á las teorías químicas se oponen las experiencias hechas por Dewar y Lumiere, quienes demuestran que

1) P. Hasluck, *La Fotog. Pract.*, p. 451.

2) *Ibid*, p. 452.

una placa sometida á una temperatura de 252 grados, ó sea á una temperatura vecina al cero absoluto, conservan aun una cierta sensibilidad. Y como se sabe que las reacciones químicas cesan practicamente de producirse á estas bajas temperaturas, es lógico como lo suponen los partidarios de las teorías de índole física que, en estas condiciones la luz no puede hacer experimentar una modificación química al bromuro de plata.

Tales experiencias, sin contradecir la hipótesis de la modificación molecular, desde que estas pueden producirse, aunque en menor grado, á bajas temperaturas, no deben considerarse, sin embargo, como definitivas puesto que hay fenómenos químicos que pueden producirse perfectamente á esas bajas temperaturas.

Las teorías químicas presuponen, como veremos, limitado el cambio experimentado por el compuesto sensible de la placa fotográfica, sólo á una insignificante cantidad de éste. Pero, los partidarios de las teorías físicas objetan que la existencia de tan pequeña cantidad de *foto-compuesto* se hace inadmisibile ante la estabilidad de la imagen latente bajo muchas condiciones, y en particular, con respecto á la acción del tiempo.

Sin excluir del todo las diferentes teorías de índole física hasta hoy emitidas, podemos, por lo tanto, demostrar que éstas por si solas no bastan para explicar tanto la génesis como las propiedades y manera de actuar de los constituyentes de la imagen latente.

El fenómeno de regresión y solarización y las propiedades oxidantes que tienen estos constituyentes ligadas á las relaciones de composición química de los reveladores, de la misma manera el desarrollo físico de una placa insolada y fijada previamente, no encuentran satisfactoria explicación.

En mi concepto se facilitaría y aún podría precisarse el estudio de estos fenómenos respecto á su naturaleza, si introdujéramos en este orden de ideas una nueva noción. Esta consistiría en admitir una acción física y química concomitante. Así ambas categorías de hipótesis encontrarían mutuo apoyo y lejos de excluirse, se complementarían.

Con esta manera de interpretar dichos fenómenos fotoquímicos se admitiría facilmente que en el primer momento la luz produce un debilitamiento de las ligazones moleculares sin aniquilarlas; un fenómeno físico. Luego, una destrucción completa de la afinidad química; es decir, un fenómeno químico.

Con la coexistencia de los dos efectos se puede explicar un sinnúmero de hechos que á las hipótesis anteriormente descritas se presentan como serias objeciones.

Teoría de la Fotopolimerización.

Otra interesante teoría es la denominada de la polimerización. Fué emitida muchos años há por Namias 1) y luego por Luppó Cramer. Este último como conclusiones de sus experiencias, llega á la misma concepción, pero sin citar las ideas anteriormente vertidas por Namias 2).

Creemos útil estudiar con detenimiento ciertos puntos de esta teoría porque es una de las que explican de un modo bastante satisfactorio tanto el fenómeno de regresión de la imagen latente como el de la descomposición del compuesto argéntico insolado bajo la acción del revelador.

Namias al tratar de investigar la esencia de este fenómeno supone que la luz actuando en tan breve tiempo es capaz de producir una condensación ó mejor dicho una polimerización molecular del halogenuro de plata de modo que el compuesto así modificado se haría sensible á los reveladores. Uno de los argumentos que mas apoya esta manera de ver reside en las clásicas experiencias de Carey Lea, las cuales ponen de manifiesto que las diferentes formas de la energía: luz, calor, electricidad, presión, etc., actuando moderadamente sobre los compuestos sensibles de plata provocan la formación de una imagen latente, mientras que actuando con suficiente intensidad descomponen la sal de plata produciendo un efecto visible. Así, la presión producida por el pasaje de una varilla de vidrio sobre la emulsión sensible puede provocar la formación de una imagen latente, capaz de manifestarse por el desarrollo ordinario. En vez, una presión de 2000 kilos por centímetro cuadrado produce en la sal de plata un ennegrecimiento total á consecuencia de la liberación de plata, esto es, una verdadera descomposición química (Carey Lea).

Consideraremos ahora otros hechos que tambien en apoyo vienen á esta hipótesis y á las de naturaleza molecular ó física.

1) *Chim. Fot.* Namias, p. 107 y sig.

2) *Ibid.*

Es sabido que la imagen latente al ser revelada adquiere mayor profundidad en los puntos de máxima intensidad luminosa, y que, en condiciones normales, la imagen no muestra tendencia alguna de extenderse lateralmente. Pero, como dice Namias, si se admite que la modificación invisible que produce la luz se origina á consecuencia de la formación de un subhalogenuro ú otro compuesto, y siendo la cantidad de éstos tan pequeña, se deduce por consiguiente que la modificación química debe limitarse á una fracción también infinitamente pequeña del substratum sensible. Si esto pasara así y teniendo en cuenta que la reducción del bromuro de plata en plata metálica, por la acción del revelador, se extiende en lo mas profundo de la emulsión sensible de la placa, es preciso admitir por lo tanto que la modificación experimentada, de orden físico ó químico, producirá el desarrollo completo de la imagen en virtud de la atracción que ejercería la plata (engendrada por reducción del sub-bromuro) sobre la plata del bromuro de plata no modificado.

Ahora bien, si se trata de una atracción ó de una acción física cualquiera; porqué razón tal acción se ejerce en diversos grados en los puntos diferentemente impresionados de la placa y porqué dicha acción se hace sentir en la profundidad del substratum y no lateralmente?

En vano admitiendo la hipótesis química se buscará, según Namias, una explicación racional de tal hecho. Pues se nos presenta siempre la dificultad de explicar el desarrollo cuando se recurre á teorías que, suponen á éste provocado por fenómenos atractivos.

Y llega á la conclusión que cualquier teoría debe antes salvar las objeciones que se presentan cuando no se considera que la modificación del bromuro de plata que lo hace revelable se extiende indistintamente á todas las particulas argénticas impresionadas por la luz.

Spring en sus investigaciones sobre el efecto de la presión 1) deduce la siguiente ley:

Cuando una substancia es susceptible de existir en dos formas alótropicas y de ser convertida la una en la otra de estas formas por efecto de la presión, el cuerpo resultante es siempre el mas condensado de los dos; es un polímero del primero.

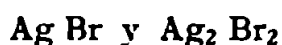
Logicamente, como dice Namias, se deduce que la modificación invisible que experimenta la sal halogenada de plata por

1) Ber Oess, t. XVI p. 1002; Namias, *Chím. Fot.* pag. 108 y sig.

efecto de la presión moderada, podría, desde luego, por la ley indicada, suponerse que consiste en una simple polimerización, y que el mismo efecto pueden producir otras formas de la energía cuando actúa en grado limitado 1).

La hipótesis que la molécula de bromuro de plata se polimeriza en el primer momento de la acción emanada de las diferentes formas de la energía, se presta á una explicación racional del desarrollo por reducción. Pues, en general, se acepta que en el desarrollo de una placa ordinaria al gelatino bromuro la imagen latente se revela por el hecho que el halogenuro modificado por la luz se reduce con mayor facilidad.

Si se considera, dice Namias, para el bromuro de plata las dos fórmulas:



en la cual la segunda es polímera de la primera, parece bien admisible que el Br Ag correspondiente á la segunda fórmula sea mas fácilmente reducido, por la razón que en la nueva molécula los átomos están parcialmente combinados. La afinidad entre el bromo y la plata es menor y, por lo tanto, este nuevo compuesto tendrá, según Namias, menos estabilidad.

Sin embargo, en desacuerdo con las conclusiones de Namias, creemos que no deben considerarse como objeción grave á las teorías de índole química los hechos relativos al desarrollo, puesto que, como veremos en nuestra hipótesis, puede admitirse perfectamente que en el proceso del desarrollo *los gérmenes que forman la imagen latente*, tanto en el desarrollo físico como en el desarrollo químico, ejercen acciones atractivas enérgicas análogas á las provocadas por los fenómenos atractivos de naturaleza electrolítica.

Es evidente que con la teoría de la polimerización es fácil interpretar en forma clara y concisa el fenómeno de regresión de la imagen latente y demostrar también el papel importante que puede, sin duda, desempeñar el coloide soporte, suponiendo que esta regresión sea retardada de igual manera de la atribuida en las hipótesis anteriores; es decir, ejerciendo acciones mecánicas que impiden el pronto retorno de la molécula alterada á su primitivo estado de equilibrio. Además, tiene la ventaja, sobre las otras teorías, de hacer intervenir en el desarrollo solamente las moléculas que han recibido una impresión luminosa.

1) Namias *Chím. Fot.*, p. 109, t. I, 1904.

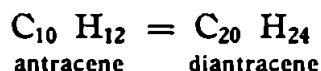
Por otra parte, la propiedad de muchas sustancias de experimentar cambios intermoleculares por la acción de este agente físico es casi general. En la mayoría de los casos estos cambios no son perceptibles á nuestros sentidos y tampoco pueden ser medidos experimentalmente.

No obstante, con tan pequeña cantidad de energía, es posible producir no solo cambios intermoleculares que no alteran la composición química del compuesto experimentado sinó también síntesis y descomposiciones enérgicas así como ciertas condensaciones llamadas de polimerización.

Es conocida, por ejemplo, la interesante propiedad del antracene de modificarse bajo la acción de la luz. Si una cierta cantidad de este compuesto, disuelto en el bencene, es expuesto á la acción de los rayos solares, vemos producirse al momento un precipitado amarillo cristalino formado por antracene modificado, puesto que, no es soluble ya en el bencene.

La modificación experimentada por este cuerpo entra en la categoría de la polimerización, desde que, el compuesto insolado es un polímero del primero.

La transformación fotoquímica del antracene en diantracene ha sido estudiada por Luther y Weigert 1), comprobando estos autores que se trata de una simple transformación. La reacción es reversible en la oscuridad y puede representarse por la siguiente ecuación:



Está demás señalar en este lugar las consecuencias inmediatas que surgen de esta reacción para la teoría estudiada, sobre todo la que emana del fenómeno de reversibilidad. En efecto, el diantracene ó fotoantracene, como también se le denomina, se desdobla en la oscuridad en antracene. Este fenómeno inverso al de la formación del polímero se efectúa con suma facilidad en el bencene, de donde es bien admisible, por consiguiente, que en el caso del gelatino bromuro el polímero argéntico no vuelva con relativa facilidad á su estado primitivo de equilibrio por la acción mecánica ulterior del coloide soporte. Se tendría así fácilmente interpretado la persistencia de la imagen latente, pero en cambio, esto no nos dá idea alguna sobre el fenómeno de inversión de la imagen y el de solarización por efecto de una excesiva exposición.

1) *Seventh Int. Cong. of Applied Chem.*, London, 1909, Section X p. 141.

Esta teoría adolece, también en la explicación de ciertos hechos, de los inconvenientes anteriormente vistos, en particular el relacionado con las propiedades oxidantes que poseen los constituyentes de la imagen latente, propiedades puestas de manifiesto por la interesante experiencia de Homolka, que veremos al tratar las teorías químicas. Por otro lado, podemos observar que no es necesario la presencia del coloide para producir en la sal de plata una imagen latente y también hacer duradera la impresión luminosa. Otro hecho interesante é inexplicado por esta teoría reside en la clásica experiencia de Young:

Una placa impresionada y previamente fijada como puede desarrollarse por un revelador físico?

Si bien, como dicen Hurter y Driffeld 1), la energía engendrada por la luz no puede considerarse suficientemente capaz para disociar la masa total del compuesto de plata desarrollado, tampoco existe evidencia alguna respecto á la apreciable cantidad de halógeno que con esta acción debería libertarse.

Sin embargo, recordemos que el cambio es limitado á una pequeñísima é insignificante cantidad del halogenuro sensible, que en el caso común, es el *germen latente*, el que servirá luego para provocar en el proceso del desarrollo químico (alcalino) la reducción del halogenuro *no modificado*; en el caso de la placa impresionada y previamente fijada, es el *germen residual*, el que provocará en el desarrollo *físico*, la reducción de la sal de plata contenida en este baño revelador.

En consecuencia, el argumento sostenido por Namias, por el cual cree imprescindible para que toda teoría sea racional que deba basarse en la suposición que las moléculas heridas por la luz sean las únicas revelables, pierde con la experiencia de Young todo su valor.

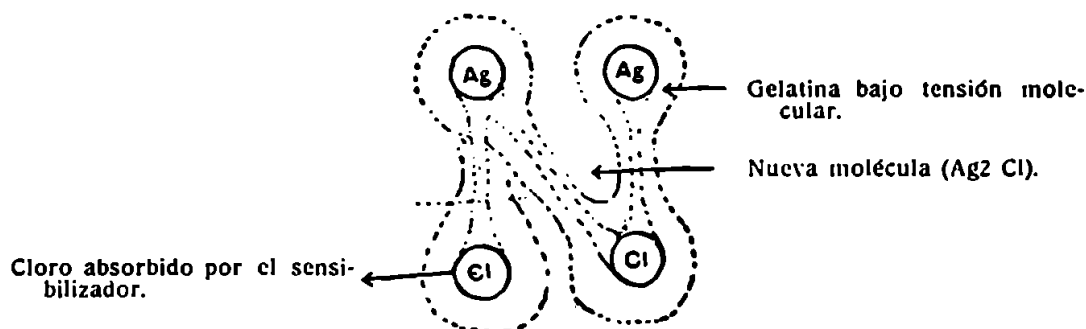
1) *Phot. Journ.*, t. 22, p. 149, 1898.

TEORIAS QUIMICAS

Teoria del Subhaloide.

Se vió que la acción directa de la luz sobre la sal sensible de plata producía un compuesto menos halogenado, plata metálica y bromuro de plata sensiblemente no modificado. De esto suponen algunos autores que la luz actúa del mismo modo en la exposición normal de una placa fotográfica; pero admitiendo que la modificación química del compuesto argéntico se hace en tan mínimo grado que no solo escapa á nuestros sentidos, sinó tambien á cualquier investigación tanto de orden químico como de orden físico.

La luz, entonces, disocia por su acción química al bromuro de plata de la emulsión sensible, en bromo (que es absorbido por el coloide soporte) y, en un compuesto menos halogenado de plata que ellos denominan *fotobromuro* ó *sub-bromuro*.



Esta teoría llamada del subhaloide, fué originariamente propuesta por Fisher 1) en 1814 y netamente formulada por Wetzlar en 1834, basándose este último autor en la siguiente observación comprobada por la experiencia 2):

La luz libera cloro del cloruro argéntico cuando la exposición es larga y el cuerpo formado es susceptible de ser reducido por reveladores químicos y físicos aún por una exposición tan corta que provoque solamente una imagen invisible; es decir, una imagen latente.

1) P. Hasluck, *La Fotog. Pract.*, p. 460.

2) *Ibid.*

Esto explicaría porque el revelador ataca primeramente las partes impresionadas por la luz. El cloruro ó subcloruro y el bromuro ó sub bromuro se hallan así parcialmente descompuestos y por lo tanto, en condiciones más fáciles de reducirse.

Este subbromuro y en general los subhalogenuros que sirven de base á la presente teoria son considerados, por algunos autores, como una especie química definida, pero de diferente composición según las condiciones en que se produce la impresión luminosa. En cambio, otros lo suponen constituidos por *una solución sólida de plata metálica en el bromuro normal*. Sobre este último punto volveremos á insistir una vez que hayamos terminado con la exposición de esta importante teoria.

Las recientes investigaciones de Eder 1) han puesto en evidencia que la composición química del BrAg que ha recibido una exposición normal, es diferente de la del compuesto argéntico *extra-iluminado* que provoca la llamada imagen de solarización; y llega á la conclusión que la *imagen latente normal* se compone de pequeñas partículas de bromuro de plata á un grado variable de reducción y no, como muchos admiten, de partículas de subbromuro de la fórmula Br Ag₂.

Sostiene además que por una exposición progresiva se forma primeramente un subbromuro, que difiere muy poco del BrAg normal y que goza de la propiedad de ser mas fácilmente reducido por los reveladores. Esa clase de subbromuro se disuelve en el hiposulfito (como el bromuro normal) y es por esta causa que la placa debilmente impresionada, si es sometida á la acción del fijador, no dá despues de un lavaje cuidadoso ni trazas de imagen al ser tratada *por un revelador físico*.

Si la exposición es prolongada (exp. normal) se forma además del subbromuro otros compuestos, y la imagen latente así formada es menos soluble en el hiposulfito que el bromuro de plata no influenciado por la luz, y de tal suerte, que si se trata una placa así expuesta queda un *residuo ó germen de imagen*, que, por la acción de un revelador físico se hace visible. Según Eder, esto se debe á que el hiposulfito de sodio disocia á los supuestos subbromuros en bromuro de plata (que se disuelve en este agente) y en plata metálica:



la cual, esta última, por sus propiedades atractivas provocaría después, por precipitación de plata del compuesto argéntico

1) *Neber die Natur. des Laten Hichbildes - Cong. Chlm. Inter. Pura y Aplic., Roma 1906.*

contenido en el revelador, la formación de una imagen visible. De modo que el residuo de imagen viene á estar constituido en síntesis final por partículas de plata metálica.

También el ácido nítrico es otro de los agentes que destruyen en parte la imagen latente. Y esta destrucción se produce, según Eder, por la disociación del subbromuro en bromuro de plata insoluble y en plata metálica que se disuelve. Si despues de este tratamiento con este ácido la placa es lavada y no es expuesta una segunda vez, la revelación física no produce imagen visible alguna; pero si se expone nuevamente, es posible poner de manifiesto la imagen latente por el desarrollo físico indicado.

Este hecho puede ser explicado de la siguiente manera:

El ácido nítrico disocia al subbromuro, en plata y bromuro de plata, el cual por una nueva exposición á la luz se convierte en subbromuro, engendrado así nuevos gérmenes para el desarrollo físico.

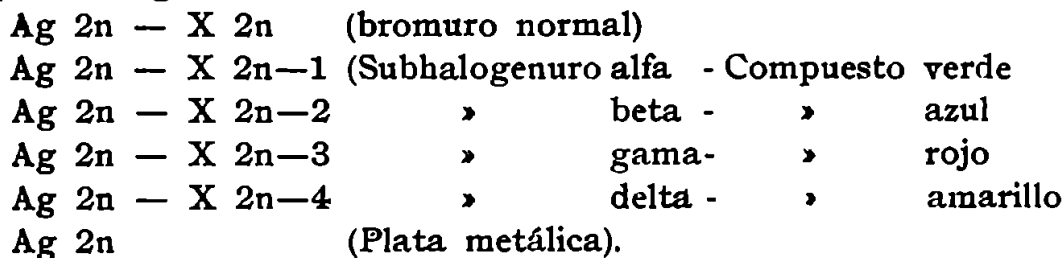
La idea sobre la existencia de varios subhalogenuros encuentra aceptación en muchos investigadores, porque es difícil interpretar ciertos hechos relacionados á la constitución y propiedades de la imagen latente.

Sobre la formación de estos diferentes halogenuros Trivelli en una memoria titulada «Fotoquímica de los subhaloides de plata» 1) supone que una serie de subhalogenuros se forman por descomposición fotoquímica de los halogenuros de plata conteniendo gradualmente menos proporción de halógeno.

De las observaciones practicadas sobre los cambios de color que tienen lugar en estos compuestos en diferentes condiciones, encuentra que la serie de color de los subhalogenuros sucesivos es como sigue:

Verde - verde azulado - azul - violeta - rojo - naranja - amarillo.

Representa la formación de estos subhalogenuros hipotéticos por las siguientes fórmulas 2):



1) *Proc. Akad. Wetw. Amsterdam y Journ. Chem. Soc.* t. 100 p. 281, 1911.

2) *Zelts für Wiss Phot.* t. VIII, 1910 p. 132.

El amarillo viene á corresponder al producto final y su fórmula resulta ser, considerando $n = 4$, $Ag_8 X_4$

Las fórmulas de los cuatro subhalogenuros probables están representados en la serie:

- $Ag_8 X_8$ (Compuesto normal)
 - $Ag_8 X_7$ Subhalogenuro alfa - Compuesto verde
 - $Ag_8 X_6$ » beta - » azul
 - $Ag_8 X_5$ » gama - » rojo
 - $Ag_8 X_4$ » delta - » amarillo
- 8 Ag (Plata metálica).

Si se representa al bromuro normal por la fórmula $Ag_8 X_8$ se tiene para el caso más simple, es decir, en el verde de la serie, un compuesto de plata apenas modificado. En cambio, en el amarillo el bromuro experimenta mayor descomposición; de ahí, según las condiciones de la experiencia, que, las diferentes propiedades que pueden adquirir las sales de plata encuentran en estas consideraciones una satisfactoria explicación.

En la siguiente tabla, Trivelli 1) coloca clasificados los subhalogenuros estudiados.

Subhalogenuros	Sub-Yoduro	Sub-Bromuro	Sub-Cloruro
Alfa - Verde	$Ag_8 Y_7$	$Ag_8 Br_7$	$Ag_8 Cl_7$
Beta - Azul	$Ag_8 Y_6$	$Ag_8 Br_6$	$Ag_8 Cl_6$
Gama - Rojo	$Ag_8 Y_5$	$Ag_8 Br_5$	$Ag_8 Cl_5$
Delta - Amarillo	desconocido	$Ag_8 Br_4$	$Ag_8 Cl_4$

Resumiendo entonces, podemos admitir con esta teoría que la acción de la luz sobre el $Br Ag$ (exp. normal) produce primeramente un compuesto menos halogenado; un subbromuro alfa 2). Este daría, como habíamos visto, por la acción del fijador, *nacimiento á gérmenes* sobre los cuales se precipitarían en el momento de la revelación física, la plata reducida por el revelador. Dicho subbromuro es sensible á la luz, mucho más sensible que el bromuro normal, transformándose por este agente en un compuesto beta, menos bromado todavía, pero incapaz en este nuevo estado de producir gérmenes revelables.

La velocidad de formación de este último compuesto depende de la cantidad del compuesto alfa formado, es decir, de la intensidad luminosa 3). Como las reacciones fotoquímicas se producen solamente en las superficies de los granos de bro-

1) *Zelts für Wiss Phot.*, 1910, t. VIII, p. 133.

2) Trivelli, *Radium*, 1908 p. 314.

3) *Ibid.*

muro, llega un momento en que la totalidad del bromuro normal se ha transformado en un compuesto alfa, que correspondería ya al caso de una placa al gelatino bromuro que ha recibido una exposición exactamente normal. Una mayor actividad luminosa producirá el subbromuro beta, el compuesto alfa irá disminuyendo paulatinamente y por consiguiente, los gérmenes revelables. El revelador actuará cada vez menos; quedando explicado así el fenómeno de solarización.

El compuesto beta es, como se vió, á su vez sensible á la luz y la acción progresiva de este agente puede provocar la formación de otros compuestos menos halogenados todavía, y hasta llegar á producir una descomposición química visible ó una reducción total del bromuro de plata contenido en la película sensible, si es ésta sometida á la acción ulterior de un baño revelador.

La existencia de los compuestos subhalogenados tiene especial importancia para esta teoría y en ese sentido numerosas tentativas se han hecho para aislar estos diferentes subhalogenuros hipotéticos.

En vista del valor que para nuestra hipótesis tienen también estas experiencias vamos á detenernos á estudiarlas, analizando, al mismo tiempo, las diversas objeciones que al respecto se ha presentado.

Varios autores han intentado aislar y preparar los subhalogenuros de plata y muchas dudas se han formulado sobre la existencia de estas subsales que algunos de ellos creen haber obtenido con composición química definida.

Otto Vogel 1), por ejemplo, haciendo actuar los compuestos halogenados de cobre (sales cuprosas) sobre una solución de nitrato de plata, afirma haber aislado los tres subhalogenuros de plata con las siguientes propiedades: muy poco impresionables y cuya composición química parece responder á la fórmula $Ag_4 X_2$.

El ácido nítrico ataca estas subsales disolviendo plata y dejando como residuo un compuesto halogenado ordinario.

Vogel para explicar el hecho que el cloruro y bromuro de plata impresionados por la luz no son atacados por el ácido nítrico, admite que el *subhaloide* inmediatamente de producido entra en combinación con el *haloide* inalterado formándose así un compuesto estable.

1) *Phot. Mittheilungen*, t. 36, p. 334.

Waterhouse 1) y Emszlp 2) repitiendo las experiencias de Vogel llegan á la conclusión que con tal método no se obtiene el *subhaloide* descrito por dicho autor.

Carey Lea 3) tratando con sulfato ferroso una solución amoniaca de cloruro de plata, obtiene un compuesto con menor proporción de halógeno del cloruro originario. Denominó á este producto *fotosal* y lo consideró idéntico á los compuestos que engendra la acción de la luz. Aquí también debemos hacer notar que es imposible como en caso anterior establecer su verdadera fórmula.

Ernstz 4) estudia los subhalogenuros de Vogel y comprueba que el ácido nítrico lo ataca disolviendo la mitad de la plata metálica combinada. También comprueba que el amoniaco y el hiposulfito de sodio disuelven, en cambio, la otra mitad de la plata combinada al halógeno, dejando un residuo de plata metálica muy dividida.

Según estas propiedades, parece que los subhalogenuros no constituyen verdaderas combinaciones químicas, pues se desdoblan con suma facilidad en halogenuros normales y plata metálica.

El subcloruro es una sal estable al aire, pero experimenta cambios de coloración por la acción luminosa. Los reveladores fotográficos no ejercen ninguna acción sobre él. Este hecho es, en sumo grado sugestivo, sobre todo si se tiene en cuenta que la teoría de los *subhaloides* explica la acción de los reveladores por su actitud de ser estas subsales, sintetizadas por la luz, fácilmente reducidas al contacto de estos compuestos reductores.

Tommasi 5) prepara un subcloruro de plata haciendo actuar el cloruro férrico en solución sobre una lámina de plata.

Separa la delgada capa que cubre la lámina, obteniendo de esta lámina así tratada un cloruro argentoso de fórmula Cl Ag^2 ó $\text{Cl}^2 \text{Ag}^4$.

Wetzlar 6) ha obtenido un subcloruro haciendo actuar sobre la plata metálica soluciones de cloruro cúprico ó mercuríco.

El subcloruro así obtenido es de color variable, rojo al negro violáceo, según la temperatura empleada en su obtención.

1) *Phot. Jour.*, 1900.

2) *La Fot. Pract.*, P. Hausluck, p. 460.

3) *Americ Journ. of Science* 1877 y *Monit Scient* 1902 p. 40.

4) *Zets Anorg Chem*, t. 28, p. 346, 1901.

5) Moissan. *Chim. Minerale*, t. 5 p. 522.

6) *Jour. Chem Phot.*, t. 52 p. 466, año 1828; Moissan. *Chim. Minerale*, t. 5 p. 523.

Por varios días de insolación luminosa se modifica la coloración que tiende al negro intenso y sin desarrollo perceptible de cloro. Bajo la acción del calor se descompone en cloruro de plata y plata metálica. El cianuro de potasio lo disuelve rápido y fácilmente. El ácido nítrico concentrado, sobre todo en caliente, deja cloruro más ó menos mezclado con una cierta cantidad de subcloruro y bajo forma de lacas diversamente coloreadas. El ácido nítrico diluido no tiene acción.

Las investigaciones de Guntz 1) también ponen en evidencia la existencia de estos compuestos subhalogenados, pero observa Guntz que tales productos presentan diferencias notables con los cuerpos precedentes.

La conductibilidad eléctrica que presentan los cuerpos preparados por el procedimiento Vogel inducen á pensar á éstos formados de una mezcla de cuerpos heterogéneos en su composición. Si estas subsales conducen la electricidad implica más bien este hecho á suponer en ellas la existencia de plata metálica libre diseminada en la masa.

En efecto, de dichas experiencias se deduce que el compuesto de Vogel no es más que una mezcla de plata metálica muy dividida y de compuesto argéntico no alterado.

La imagen latente no puede contener plata metálica reducida, porque el cloruro de plata oscurece bajo la acción de la luz en el ácido nítrico, y más aun, examinando dicho ácido no contiene ni trazas de plata. Si la acción de la luz produjera plata metálica libre por descomposición de la sal sensible argéntica, ésta apenas producida se disolvería en el ácido nítrico; el análisis debería entonces denotar la presencia de nitrato de plata.

Por consiguiente, los subhalogenuros sintéticos deben considerarse más bien como compuestos de *adsorción* ó formando la plata metálica soluciones sólidas con el halogenuro correspondiente. Esto explicaría la acción de ciertos agentes químicos sobre estos compuestos; unos, actuando como disolvente del metal; otros, disolviendo la cantidad equivalente de halogenuros.

El mercurio, ácido nítrico, etc., actúan en el primer caso. El amoníaco, hiposulfito de sodio, cianuro de potasio, etc., en el segundo.

Guntz 2) basado en un hecho experimental, cree más bien

1) *Mon. Scient.* 1891 p. 681 y *Comp. Rend. Ac. Sc.* t. 112.

2) *Bull. Soc. Chím.* Paris 1891, p. 140.

que el Cl Ag por la luz se transforma, sin pérdida de cloro, en un producto sensiblemente incoloro. Esta transformación física, tal vez alotrópica, hace adquirir al halogenuro argéntico la propiedad de ser reducido con facilidad por los reveladores fotográficos.

Este autor consigue dicha transformación, supuesta por la luz, solo por intermedio del calor. En efecto, hace hervir durante varias horas cloruro de plata recientemente precipitado, y observa que el producto así obtenido se reduce por completo en contacto con los reductores fotográficos.

El fenómeno denominado de la «*maduración*» es utilizado, como se sabe, para exaltar la sensibilidad de las placas fotográfica á base de emulsión de gelatino bromuro de plata.

Consiste en mantener la emulsión sensible, recién preparada, á una temperatura que oscila entre los 30 y 60 grados, según los casos, durante varias horas 1). Parece que por este tratamiento la sal argéntica se transforma en un compuesto inestable: la acción ulterior de la luz consistiría en este caso, ultimar el trabajo iniciado por el calor. Esto explicaría la causa del velo que se produce en las placas excesivamente maduras. El calor actúa en el primer momento engendrando probablemente una nueva modificación del halogenuro de plata, más sensible á las radiaciones luminosas y resistente á la acción de los reductores. El exceso de este agente físico provoca otra nueva modificación y las placas fotograficas conteniendo esta emulsión experimentan un ennegrecimiento total al ser tratadas por el baño revelador como si hubieran sido impresionadas previamente por la luz.

El cambio del estado físico en la maduración es visible al microscopio. Las partículas del halogenuro de plata aumentan constantemente de tamaño durante dicho proceso. Llegado el límite parece romperse el equilibrio á que estos gránulos habían llegado. Sin embargo, debemos hacer notar que la acción del calor, en este caso, parece ser bien distinta.

Efectivamente, prolongando la operación mencionada no se obtiene, si se procede siempre en la oscuridad, una modificación visible ó una diferencia de coloración en el compuesto experimentado. Mas aún, es sabido, que el cloruro de plata puede perfectamente destilarse en la oscuridad sin alterarse químicamente. En cambio, prolongando la acción luminosa, el cloruro de plata

1) Margottet, *Comp. Rend. Ac. Sc.* 1877 t. 1142.

se colorea intensamente en violeta con pérdida de cloro, y según Guntz, se forma un cloruro argentoso, idéntico por su aspecto exterior y la propiedad de ser insoluble en ácido nítrico, á los preparados sintéticos.

Ahora bien, para levantar la objeción que puede presentarse á los compuestos subhalogenados de plata, por no comportarse en sus propiedades físicas y químicas como un compuesto de entidad química definida, algunos autores han emitido la idea de que tales subhalogenuros están formados por mezclas ó combinaciones de éstos con los halogenuros normales. Suponen otros que éstos forman una solución sólida.

Los cambios de coloración observados por la acción de la luz en el cloruro de plata, no se debe en realidad, según algunos autores, á una descomposición química directa de este agente físico. Dichos cambios se producen más bien por la intervención del aire, del vapor de agua y otras substancias.

Efectivamente, el cloruro de plata, perfectamente purificado y seco, no ennegrece aún á la temperatura de 220° 1). Boyle 2) al indicar el cambio de color lo atribuyó á la acción del aire.

Como el cloruro de plata ennegrecido se blanquea por la acción del cloro ó el agua regia, se admite, como hemos visto, que la acción de la luz provoca una pérdida de cloro. Este hecho es negado por Von Bibra 3), Tommasi cree, que siendo el desprendimiento de cloro por la acción de la luz tan débil, en todo caso, hasta despreciable la cantidad de este halógeno formado cuando actúa la luz difusa, que no debe considerarse tal hecho como una reacción química normal.

Este autor, ha constatado que las impurezas determinan estas reacciones. Asi, por ejemplo, cloruro de plata insolado durante tres meses consecutivos pierde sólo el 1 % alrededor de su peso. En cambio, la misma sal colocada bajo una capa de agua, había experimentado una pérdida del 12 %; y un lavaje ulterior al hiposulfito deja un residuo de plata metálica.

Una pérdida considerable de cloro se observa cuando se expone á la acción de la luz solar y en presencia del aire, capas delgadas de cloruro de plata. Hitchcok 5) notó que estas

1) Carey Lea, *Am. Journ. Sc.* t. 44, 1892 p. 446.

2) Molssan, *Chim. Minerale* t. 5 p. 523.

3) *Jour. Prack. Chem.* t. 12 p. 55, 1875.

4) Tommasi, *Molssan Chem. Min.* t. 5 p. 525.

5) *Am. Chem. Jour.*, t. 13 p. 273, 1891.

pérdidas podían llegar hasta el 8 ‰. Estos resultados han sido también confirmados por Richardson 1).

Lothar Wöler y G. Rodewald 2) en una memoria titulada «*Antiguos y nuevos subhaloides*» discuten la existencia de éstos.

Son de opinion que las diferentes coloraciones provocadas por la luz en los halogenuros de plata es debida en el caso general á *partículas ultramicroscópicas de plata metálica* disuelta en el halogenuro normal.

En una serie de investigaciones dirigidas con el objeto de aislar y estudiar ciertos halogenuros como individuos químicos llegan á los siguientes resultados:

El subfluoruro de plata es preparado por la acción de la plata metálica muy dividida sobre el fluoruro de plata disuelto en agua y llevado á la ebullición.

En esas condiciones, obtienen cristales brillantes y muy estables al aire, insensibles, al abrigo de la humedad, á la luz. Difiere del engendrado por los rayos solares, además de esta última propiedad, el de ser insensible á las fuertes presiones 3).

El subcloruro como el subyoduro eran preparados con el halogenuro de plata respectivo y calcio metálico seco, en proporciones equivalentes á 900-1000 grados. Estos subhalogenuros son estables solamente á *altas temperaturas*; descomponiéndose, *por enfriamiento*, en plata metálica y en halogenuro normal.

Estas experiencias están lejos pues de probar la existencia de subhalogenuros, por lo menos, análogos en sus propiedades á los engendrados por la luz y la duda sobre esos compuestos siempre subsiste.

Reinders 4) tratando de ponerse en condiciones más ó menos iguales como las que rodean al compuesto argéntico en el proceso fotográfico, opera, para obtener derivados subhalogenados, de la siguiente manera:

Hace actuar la luz solar sobre las soluciones acuosas amoniacales de cloruro de plata, y consigue obtener, en esas condiciones, un precipitado cristalino de color azul indigo de un subhalogenuro ó fotobromuro como dicho autor lo denomina.

La mayor ó menor coloración de este compuesto depende de la intensidad luminosa. Estos cristales de color azul indigo deben su coloración á la presencia de *plata libre* que puede al-

1) *Jour. Chem. Soc.* t. 59 p. 536, 1891.

2) *Zeltsch anorg. Chem.*, 1909, t. 61 p. 54-90.

3) *Journ. Chem. Soc.*, t. 96 p. 143, 1909.

4) *Journ. Chem. Soc.*, t. 97 p. 1062.

canzar hasta la proporción de 1‰. Es por eso que durante la exposición varía el color de los cristales á causa de la mayor ó menor reducción de plata en la superficie de éstos. Según Reinders, parece ser *coloidal* el estado de la plata reducida en esos cristales.

Una pequeña cantidad de aldehida fórmica en una solución saturada de cloruro de plata en el amoníaco (4 N) reduce directamente la plata en plata coloidal. Pueden estas soluciones llegar á contener hasta el 2‰ de plata libre. A la luz difusa diurna cambian éstas de color, desde el amarillo al indigo, con producción de colores intermediarios, rojo, violeta, violeta azul.

Además, por exposición de estas soluciones, bajo vidrios de distintas coloraciones, observa Reinders 1) que éstos no tienen mayor influencia desde el violeta al azul; pero, con vidrio verde el tinte era mucho más ligero, y con vidrio rojo estas soluciones permanecían incoloras.

Por una larga exposición á la luz en este último caso (varios días) obtenía un tinto metálico debido á una parcial reducción de plata metálica.

Siguiendo estos estudios 2) ha comprobado además que la sensibilidad de las sales de plata á la luz aumenta por cristalización en soluciones amoníacales que contiene pequeñas cantidades de gelatina. Este efecto no es debido, según Reinders, á la reducción por la gelatina, como en el caso de la aldehida fórmica descrito anteriormente, sinó á la oclusión de la sal de plata en los cristales.

Una solución de una parte de gelatina en 10.000.000 causa un apreciable aumento de sensibilidad á la luz. Soluciones de concentraciones de 0.00001 á 1‰ han sido estudiadas. La goma arábiga y albúmina aumentan en igual forma la sensibilidad del cloruro á la luz.

La destrina aumenta ligeramente dicha sensibilidad y soluciones de azúcar, y agar-agar que han sido examinadas, parecen, en cambio, no tener acción apreciable. Por último Reinders cree que la gelatina y otros coloides aumentan la sensibilidad del cloruro de plata porque impiden la absorción de la plata coloidal formada.

Trivelli 3) crítica la teoría expuesta por Reinders de que

1) *Journ. Chem Soc.* 1910, p. 1063.

2) *Chem Weekblad*, 1911, t. 8, p. 299.

3) *Jour. Chem Soc.* t. 100, 1911, p. 281.

las fotosales son compuestos normales halogenados con adsorción de plata metálica ó coloidal.

Insiste en considerarlos como verdaderos subhalojenuros. Reinder 1) sostiene su teoría y argumenta en otra memoria 2) con las mismas experiencias, en considerar á estos compuestos como halogenuros normales con adsorción de plata, y termina opinando que existen argumentos irrefutables para sostener la teoría de las subsales.

Se desprende del examen anterior y de las experiencias señaladas, donde se pone de manifiesto la existencia de ciertos derivados sintéticos subhalogenados ó de combinaciones de adsorción de plata con el sub ó halogenuro normal, que, la solución de este problema está aún suspensa.

Con la suposición de un compuesto argéntico con menos cantidad de halógeno del derivado normal no podemos interpretar muchos hechos inherentes al desarrollo. Recordemos la constatación verificada por Lупpo Cramer sobre los halogenuros por él obtenidos, así como las combinaciones ó mezclas de plata con halogenuro normal, que, carecen de la propiedad de ser reducidos por los reveladores. Habíamos visto que era necesario exponer tales compuestos previamente á la luz para que adquirieran dicha propiedad.

No obstante, debemos observar que se puede hasta cierto punto, dar con esta teoría, una explicación lógica del proceso del desarrollo, pues si los diferentes halogenuros de plata son reducidos directamente por la luz, éstos, por lo tanto, serán más fácilmente reducidos por los reveladores. Pero, se objeta también aquí, que esta interpretación nada nos dice con respecto á las relaciones encontradas por Lumière entre la composición química de ciertos cuerpos y la función revelatriz. Menos aún sobre la propiedad de la imagen latente de invertirse por un exceso de exposición. Sin embargo, Trivelli 3) en una memoria anterior titulada «Contribución al conocimiento del fenómeno de solarización y otras propiedades de la imagen latente» supone que este fenómeno puede explicarse si se admite la existencia de varios compuestos subhalogenados.

Para mayor comprensión reduciremos estos derivados subhalogenados hipotéticos á dos, por ejemplo, alfa y beta. La acción

1) *Jour. Chem Soc.* t. 100, 1911, p. 39.

2) *Chem Weekblad*, t. 7, p. 993.

3) *Zeltz für Wlss Phot.*, 1908, p. 197 y 273.

de la luz sobre el Br Ag producirá primeramente un subbromuro alfa, éste dará lugar á la producción de gérmenes sobre los cuales es factible la condensación, en el momento del desarrollo, de plata reducida por el revelador.

El subbromuro alfa, segun Trivelli, es por sí sensible á la luz, más sensible que el bromuro normal, el cual se transformaría por la acción de este agente físico en un compuesto beta, menos bromado todavía, pero incapaz ya de suministrar gérmenes revelables. La velocidad de formación del cuerpo beta depende de la cantidad del compuesto *alfa* formado; es decir, de la iluminación previa de la placa. Como la reacciones fotoquímicas se producen solamente en los gránulos de las superficies de Br Ag llega un momento en que la mayor parte de éstos son transformados en subbromuros. Una acción más prolongada de la luz aumentaría la cantidad del compuesto beta, disminuyendo la de *alfa*, ó sea la de los gérmenes revelables. Actuando el revelador ordinario cada vez menos, se explica y se concibe el fenómeno de solarización.

Esta manera de interpretar este último fenómeno, si bien es bastante satisfactoria, descansa sobre un argumento, en cambio, hoy muy discutido, argumento basado sobre la existencia de diferente subsales de identidad química definida.

Hemos visto ya que subhalogenuros ó fotohalogenuros pueden ser considerados como soluciones sólidas de éstos en el halogenuro normal (Carey Lea) ó como una combinación de *adsorción* (Cramer Reinders etc.).

Los antiguos ensayos de síntesis de subsales por Carey Lea, Baur, Gunter y otros han sido por lo tanto objetados llegándose á suponer tales combinaciones como improbables, considerando á todos estos productos, obtenidos por síntesis, como combinación de adsorción de plata en el halogenuro normal y que éstos nada tienen que ver con el compuesto engendrado por la luz en la sal sensible de plata.

A pesar de todas estas observaciones, Trivelli considera siempre á los constituyentes de la imagen latente como productos subhalogenados. En la Exposición Internacional de Fotografía Científica efectuada ultimamente en Dresde 1), ha presentado la prueba de sus pacientes investigaciones: la substancia in vitro que constituye, según él, la imagen latente.

Cramer en apoyo à su opinión en que el halogenuro de

1) IL, *Prog. Fot.* 1909, t. XVI, p. 300.

plata, así como el cloruro y el sulfocianuro forman con la *plata coloidal* productos de adsorción, que resisten al ácido nítrico como los foto ó subhalogenuros, ha realizado varias experiencias. Insistimos sobre este punto por tener mucha importancia tanto para nuestra teoría como para la de la plata naciente.

Dicho autor ha preparado placas secas al gelatino cloruro de plata con plata coloidal (Silbersol).

Estas placas son de color ligeramente rojizo y el cloruro se presenta al análisis como conteniendo una pequeña cantidad de plata absorbida.

El Dr. Eder 1) experimentando con éstas al espectrógrafo observa que estos *fotocloruros sintéticos conteniendo plata coloidal* se comportan al análisis espectrográfico de una manera análoga de aquéllas que presentan las placas sensibilizadas por medio de un colorante orgánico. Encuentra las características de la sensibilidad del Cl Ag con su máximum en *H* y *K*. Además una sensibilidad cromática dada por la plata coloidal roja y que se extiende á todo el espectro con el máximum en el verde.

De todo esto deduce el Dr. Eder, que la teoría de la *plata naciente* que fué en un tiempo sostenida por Cramer, así como aquellos que suponen en la imagen revelable un producto de adsorción de plata y halogenuro de plata, no es sostenible como el mismo Cramer lo ha reconocido. Por otra parte, si el cloruro de plata debe sus propiedades de poder ser desarrollado á la plata engendrada en la descomposición del mismo por la luz, el compuesto sintético obtenido por Cramer debería, según este autor, reducirse totalmente en presencia de un revelador. Pero no es el caso como Cramer también lo ha observado. Es necesario una exposición de éstos á las radiaciones luminosas, para adquirir la facultad de ser desarrollados por un revelador físico ó químico. Es curioso, dice Eder, que se obtenga con estas placas negativos fotográficos *sin velo*. El producto de reducción del Cl Ag que se engendra por la luz no debe entonces á la plata coloidal su facultad de poder ser desarrollado, pues esta plata goza solamente el rol de sensibilizador cromático. En cambio dice Eder, estos fenómenos pueden ser bien explicados por la teoría del subhaloide que este autor ha defendido con tanto ardor.

Sin embargo, al tratar las teorías de la *Plata Naciente y Coloi-*

1) *La Phot des couleurs.*, 1909, p. 226 y sig.

dal estudiaremos algunos argumentos que pueden oponerse á las conclusiones de Eder.

El Cl Ag por la acción de la luz se descompone parcialmente en subcloruro, susceptible de ser revelado. La plata que puede formarse no contribuye en nada á la *propiedad de ser revelable*, según Eder.

La plata coloidal que sin duda no se combina químicamente con el Cl Ag, no formaría por lo tanto ningun fotocloruro de plata revelable; pero sí otro producto que se comporta como una mezcla de adsorción de Cl Ag y plata coloidal; desempeñando el papel ésta última de sensibilizador óptico. Llega á suponer Eder que la acción sensibilizadora de la plata coloidal sobre el Cl Ag es absolutamente análoga á la de los sensibilizadores pancromático ideal. Desgraciadamente la sensibilidad de estas placas es muy débil como para obtener clichés presentando los valores exactos de los colores. Y finalmente llega á la conclusión que el compuesto insolado parece ser el resultado de varias modificaciones del halogenuro de plata, puesto que, por análisis cuidadosos se pone de manifiesto que la imagen latente residual contiene plata, materia orgánica y pequeñísimas cantidades de bromo.

Insensiblemente hemos llegado, con esta última opinión de Eder, de nuevo á la teoría sostenida por Trivelli sobre la existencia de varios subhalogenuros.

Es grande el interés de estas experiencias, desde el punto de vista fotográfico y sobre todo para las teorías de las subsales. Si bien numerosas investigaciones se han realizado y se realizan aún para poner de manifiesto la existencia de tales compuestos, podemos, sin embargo, decir que estos ensayos son dudosos, pues si los resultados de unas, afirman ésto último, lo de otras, al contrario, demuestran que los compuestos sintéticos son del todo diferentes á los considerados producidos por la luz.

Teoría del Perbromuro.

Consideraremos aquí otra de las teorías admitidas, titulada del perbromuro. Fué formulada por Homolka en una serie de memorias aparecidas en la «Photographie Correspondenz» en el año 1907 y cuyo resumen lo hemos hallado en el «Progresso Fotografico» del mismo año.

Segun Homolka ni la teoria química ni la teoria física por sí sólas puede darnos una explicación completa y conforme á los hechos que se constata. El problema acerca la constitución y propiedades de la imagen latente, es más complejo de lo que se supone. Y como bien lo ha demostrado Lупpo Cramer, de que la imagen desarrollada no es de naturaleza homogénea sinó que está constituida al menos por dos substancias (plata con un compuesto de plata X y Br Ag) Homolka, sin excluir las anteriores teorías, supone que también la imagen latente sea un complejo molecular formado, además del subbromuro (como constituyente principal) por un *perbromuro de plata*. Y deduce, en el caso más simple, que tres moléculas de bromuro de plata se transforman por la acción de la luz en una molécula de subbromuro y otra de perbromuro.



En apoyo de esta manera de ver Homolka indica una ingeniosa experiencia 1) en la cual se pone de relieve las propiedades oxidantes que los constituyentes de la imagen latente pueden desarrollar; es decir, en este caso el supuesto perbromuro de plata.

Para Homolka el desarrollo no consiste en un simple fenómeno de reducción á consecuencia del cual el halogenuro insolado es convertido en plata metálica mientras que el no modificado por el agente luminoso queda intacto.

Sin duda que la cuestión de saber si los constituyentes de la imagen latente tienen además propiedades oxidantes con respecto á otros compuestos, desde que se admiten estas propiedades solamente para ciertos cuerpos llamados por esta razón reveladores, tendría especial importancia, tanto para la teoria de la imagen latente como para la teoria del desarrollo.

Persiguiendo ese objeto el Dr. Homolka por una sencilla experiencia que vamos someramente á analizar, pone de manifiesto que los constituyentes de la imagen latente tienen evidentemente propiedades oxidantes.

La experiencia consiste en lo siguiente:

Una placa ordinaria al gelatino bromuro es impresionada y revelada en un baño de *indoxilo*.

Es conocida la transformación del indoxilo en indigo cuando se encuentra en presencia de un agente oxidante. Y como

1) Que veremos con todo detenimiento al tratar la teoria coloidal porqué encuentra en ella sólido apoyo.

los constituyentes de la imagen latente tienen propiedades oxidantes, la placa se desarrolla dando una bella imagen azul de indigo. La producción de ese compuesto es atribuida á la oxidación que provoca el perbromuro de plata, base de esta teoría y que lo considera Homolka uno de los principales constituyentes de la imagen latente.

Por la constatación de estos hechos y por la explicación lógica del fenómeno de inversión sugerida por este mismo autor y que enseguida pasaremos á estudiar, observamos que esta teoría es una de las que mejor cuenta dá del proceso íntimo del desarrollo, siempre que se considere como en el caso general, la función de los reductores de ser simplemente oxidados por los constituyentes de la imagen latente.

Respecto al fenómeno de inversión, se tiene, aceptando á estos formados por una mezcla de perbromuro y subbromuro, explicado, según Homolka, de la siguiente manera:

Admite que una placa impresionada contiene:

- a) Perbromuro de plata;
- b) Subbromuro;
- c) Bromuro no modificado.

Ahora bien, por una fuerte y prolongada exposición las cantidades de perbromuro y subbromuro crecen en proporciones moleculares. Naturalmente que las cantidades de bromuro ordinario deban decrecer desde que las cantidades de los otros dos productos aumentan.

Si nosotros admitimos por lo tanto que el desarrollo químico consiste en una disociación del Br Ag , en bromo y plata, provocada por el revelador, y por ese germen de imagen formado de perbromuro y subbromuro, es evidente entonces, que por una exposición dada durante la cual el germen de imagen va creciendo y aquella de bromuro decrece deba producirse un estado de equilibrio que se establece cuando una molécula de subbromuro ó perbromuro corresponda á una molécula de bromuro de plata. Revelada en este momento la placa debe dar el máximo de opacidad. Si la exposición es llevada mas lejos, la relación de equilibrio se rompe y la placa revelada suministra un negativo menos intenso porque á cada molécula de subbromuro no corresponde ya una molécula de bromuro ordinario.

El fenómeno de regresión de la imagen latente en el caso especial del bromuro de plata lo representa Homolka por una ecuación reversible, en la cual la luz actúa, trasladando el equi-

librio que tiende á volver á su estado primitivo cuando el sistema es llevado á la oscuridad.

Es conocido el hecho que cuando una placa ha recibido una impresión normal pierde poco á poco su imagen la propiedad de ser desarrollada; es decir, el Br Ag modificado tiende á adquirir nuevamente su estado primitivo ó sean sus primitivas propiedades. Una placa incidentalmente velada puede rehabilitarse, por consiguiente, si es abandonada, en ciertas condiciones, al abrigo de la luz y en un determinado tiempo.

Esta reacción reversible, según Homolka 1), puede ser representada esquemáticamente del siguiente modo:



Dicho sistema no es estable y en la oscuridad tiende á la forma originaria. Además, la reversibilidad es progresiva, pero se produce muy lentamente. Esta velocidad de transformación puede ser influenciada (retardada ó acelerada) por la presencia de varias substancias y por ciertos agentes físicos y químicos; por ejemplo, el agua oxigenada y los rayos infrarojos 2).

Respecto al fenómeno de inversión, se admite generalmente, sobre todo los partidarios de la citada teoría, que ésta se debe á la presencia del bromo, que ejerce sobre el coloide soporte de la placa (gelatina) *una acción tanante*.

Lüppo Cramer cree, sin embargo, que tanto el fenómeno de solarización como el de inversión no pueden ser explicados ni por la teoría de la acción tanante del bromo sobre la gelatina ni tampoco como dice Adney debido á una oxidación, porque estos fenómenos pueden producirse al abrigo del contacto del aire 3), y además por el hecho siguiente constatado por Buchner 4).

Una placa impresionada durante tres días consecutivos á la luz difusa se fija con la misma rapidez que una placa no expuesta. Este último hecho está en completo desacuerdo como vemos con aquellas teorías que suponen los fenómenos anteriormente mencionados producidos por la acción tanante del bromo, pues el fijaje, de lo contrario, no se hubiera producido, desde que con tal exposición la gelatina de la placa experimentada se insolubilizaría completamente, haciéndose por lo tanto impermeable al baño fijador.

1) *Eder Jahrbch der Phot.*, 1907.

2) *Stefenit, Comptes Rendus Ac. Sc.* t. 142 p. 1487.

3) *Ann. Gen. et Int. de la Phot.*, 1905 p. 73.

4) *Ibid.*

De ahí deduce Cramer, de acuerdo con los partidarios de las teorías de índole física, que *una placa solarizada difiere de otra normal cualitativamente*, pues de otra manera no sería posible explicar con la anterior concepción de que un daguerreotipo ó una placa al colodión puedan invertirse ó solarizarse.

No obstante, con este modo de interpretar la solarización é inversión consecutiva de la imagen latente se puede explicar satisfactoriamente el hecho que viene muy á su apoyo; el de ser fácilmente combatida por un tratamiento conveniente al agua de bromo, que, para el caso considerado del subbromuro, éste quedaría convertido en bromuro ordinario y, por consecuencia, la relación de equilibrio vendría á corresponder en igualdad de condiciones á una placa no solarizada. En el caso del perbromuro habría que admitir con Homolka que también en pesos moleculares ó en equivalente, crecería el número de moléculas de perbromuro y subbromuro hasta la misma relación de equilibrio, alcanzado, cuando estas cantidades fueran iguales al bromuro modificado.

Homolka pone de manifiesto esta última y curiosa interpretación en la experiencia siguiente, dónde demuestra el papel importante que desempeñan para él las moléculas de subbromuro en este fenómeno.

En el desarrollo de un negativo normal por medio del indoxilo comprueba que la imagen desarrollada no tiene constitución homogénea, pues el análisis denota en dicha placa la presencia de plata é indigo.

La plata metálica proviene de la reducción del subbromuro de plata que es, según Homolka, uno de los principales constituyentes de la imagen latente; el indigo proviene de la oxidación del indoxilo provocada por el perbromuro, otro de los constituyentes.

El desarrollo con indoxilo permite darnos cuenta perfectamente del fenómeno de solarización. Homolka expone durante 10 minutos á la luz difusa una placa ordinaria al bromuro bajo una escala sensitométrica Chapman Jones. La placa desarrollada al indoxilo dá una imagen solarizada desde los números 1 al 10, del 11 al 12 neutro, el resto hasta el número 25 normal.

La imagen fijada de este negativo es de color verde. Si la placa es tratada luego por una solución de cianuro de potasio ó de ferricianuro de la misma sal, con el objeto de disolver la imagen formada por plata, dicho negativo mostrará entonces

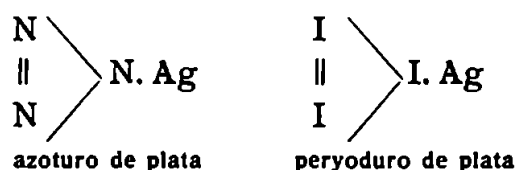
una bella imagen azul de índigo sin el menor efecto de solarización. Este curioso hecho dice Homolka, nos permite llegar lógicamente á la conclusión que la imagen formada por el perbromuro no se solariza.

Indudablemente, que de lo constatado por la experiencia, es legítimo deducir que la imagen formada de índigo aún cuando ésta se forme por una excesiva exposición no llega á solarizarse. Pero, puede observarse á esta deducción, si bien se basa en un hecho experimental, que tiene el inconveniente de reposar sobre la existencia de un nuevo compuesto perbromurado que no ha sido todavía aislado ni preparado por síntesis.

Esto, en realidad, no sería una objeción, pues se conocen compuestos semejantes peryodurados.

Schmidt 1), por ejemplo, haciendo actuar el nitrato de plata sobre el triyoduro de potasio, ha obtenido un precipitado negro, que presenta al análisis la siguiente composición: $I^3 Ag$.

Teniendo en cuenta la fórmula propuesta por Curtius para el ácido azothídrico, tendríamos analogamente, según Schmidt, para el compuesto considerado:



De igual manera puede suponerse que se forme un compuesto perbromado de composición $Ag Br^3$, que si bien difiere de la fórmula propuesta por Homolka, no modifica mayormente su teoría, puesto que, podría siempre admitirse la formación simultánea de moléculas *sub* y *perhalogenadas*, y con la consiguiente ventaja de suponer engendrado el compuesto perbromurado similar al peryodurado obtenido sintéticamente por Schmidt. Tendríamos entonces por la acción de la luz:



Las propiedades oxidantes que pueden desarrollar los gérmenes que constituyen la imagen latente quedan, sin duda, demostradas por la sencilla y elegante experiencia del indoxilo, é inexplicadas completamente por las anteriores concepciones; no obstante, debemos á todo esto; hacer notar que también esta teoría presenta las mismas dificultades que las anteriores, á pesar

1) *Zeltsch. f. Anorg. Chem.* t. 9, 1895, p. 418.

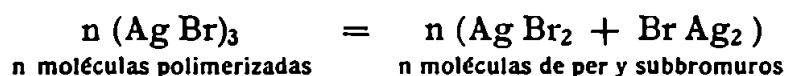
de explicar en una forma más racional el fenómeno de desarrollo, inversión y solarización de la imagen latente.

Antes de terminar con la exposición sumaria de esta teoría creemos conveniente tratar aquí ciertas analogías que Namias supone encontrar entre su teoría (de la polimerización) y esta última.

Considera que ambas teorías tienen muchos puntos de contacto. Para esto, interpreta previamente engendrada, por la acción de la luz, una polimerización molecular del compuesto argéntico; recién el polímero formado puede desdoblarse en moléculas sub y perbromuradas, y reducirse éstas a su vez a plata metálica, cuando se hace actuar, por ejemplo, un reductor apropiado.

En resumen, la teoría de Homolka, según Namias, estribaría en lo siguiente:

Por la acción del agente luminoso las moléculas de Br Ag se reunirían en grupos polimerizados $(\text{Ag Br})_3$ que en presencia de los reveladores se desdoblarían primeramente de la siguiente manera:



Hurter y Driffeld 1) suponen más bien preformados estos polímeros: la acción de la luz la consideran, por consiguiente, despolarizando al complejo $(\text{Ag X})_n$ en moléculas más simples ó en moléculas per y subhalogenadas para el caso estudiado.

Una serie de objeciones pueden presentarse a la teoría propuesta por Homolka, y para no incurrir en repeticiones las estudiaremos con todo detenimiento al tratar la teoría coloidal.

Teoría del oxihalogenuro.

Se admite también que bajo la acción de la luz puede producirse en la emulsión sensible de gelatino bromuro un compuesto oxigenado de plata; un oxihalogenuro, considerado por muchos autores como el constituyente principal de la imagen latente.

Según éstos, dicha imagen estaría formada por capas diversas en espesor de oxihalogenuros en el substratum sensible.

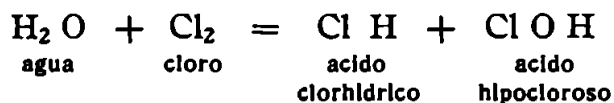
1) *Invest. Theory Phot. Process.* Sheppard y Kedneth Mees p. 201.

De modo que el compuesto halogenado de plata por la acción de la luz y en presencia de oxígeno ó vapor de agua pierde lentamente una parte de su halógeno, que por absorción de oxígeno produce el llamado oxihalogenuro.

Hunt 1) ya en 1854 constata que el aire desempeña un papel importante en la fotodescomposición del cloruro de plata. Efectivamente, del siguiente modo demuestra como el oxígeno puede ser absorbido por el cloruro de plata sometido á la acción luminosa,

En un tubo acodado convenientemente, coloca en una de sus extremidades, cerrada de antemano, una pequeña cantidad de cloruro de plata puro; la otra extremidad libre la sumerge en un vaso conteniendo agua pura. Ahora bien, por exposición intensa á la luz solar se observa que el cloruro oscurece y el agua se eleva poco á poco en la rama libre del tubo.

Con este sencillo ensayo, aparte de demostrar la absorción de aire (oxígeno), se evidencia que el agua que ha estado en contacto con el cloruro insolado tiene reacción fuertemente ácida y produce además con el nitrato de plata un precipitado blanco caseoso, soluble en amoníaco é insoluble en ácido nítrico. Esta reacción ácida se debe probablemente á la presencia del ácido clorídrico é hipocloroso formados en una ulterior fotodescomposición del agua por el cloro puesto en libertad.

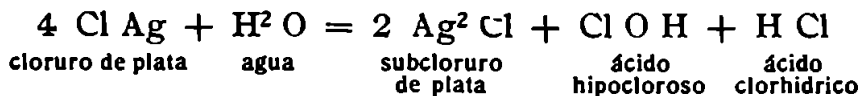


No obstante, de esta experiencia, como bien lo hace notar Meldola, no se puede deducir en forma categórica que el oxígeno que desaparece sea absorbido por el cloruro de plata ennegrecido; siendo además perfectamente admisible que el cloro naciente al formar, en presencia del vapor de agua y bajo la acción de la luz, algunos compuestos oxigenados, éstos á su vez pueden ser capaces de engendrar con los compuestos de plata, combinaciones oxihalogenadas. Pero en definitiva, siempre subsiste y queda en pié la suposición hecha con respecto á diversos oxicompuestos.

Por otra parte, si se toma en cuenta que el cloruro de plata es descompuesto por la luz en presencia del vapor de agua, la formación por lo tanto de un compuesto *subhalogenado* se hace, en sumo grado dudosa. Meldola en la acción respectiva del clo-

1) *Researches on Light* 1854 p. 80; *Chem of Phot Meldola* p. 53.

ruro de plata y vapor de agua supone engendrada una molécula de ácido clorhídrico y otra de ácido hipocloroso. Y como, es bien sabido, que estos ácidos reaccionan mutuamente, con liberación de cloro y regeneración de agua, tendríamos, por consiguiente:



Pero la luz produce una reacción reversible:



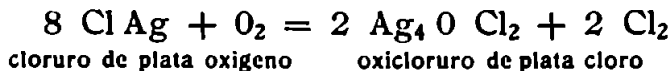
Luego, el subcloruro es rehalogenado:



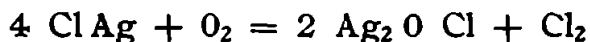
Con esta manera de ver, los supuestos derivados subhalogenados de plata no podrían formarse, ó por lo menos su existencia, en presencia de cloro naciente no puede concebirse. De todas estas consideraciones observa Meldola que el oxígeno, proveniente del aire ó del vapor de agua, es un agente necesario é imprescindible en la fotodescomposición del cloruro de plata; y por consecuencia, el producto ennegrecido debe contener algún compuesto de la naturaleza de un oxiclورو. Y en ese sentido, piensa, que deben encaminarse las futuras investigaciones si se quiere hallar la solución del complicado problema de la imagen latente.

He aquí algunas afirmaciones relacionadas con la existencia de los compuestos oxihalogenados de plata.

Hodgkinson 1) examinando el producto ennegrecido por la luz llega á asignarle, según resultados de numerosos análisis, la fórmula siguiente:



Baker 2) llega también á la misma conclusión de que el cloruro de plata, bajo la acción directa de la luz, produce un oxihalogenuro. Difiere tan sólo en la fórmula asignada por Hodgkinson, representando la formación de dicho compuesto por la siguiente ecuación:



De estas observaciones deducen algunos investigadores que también se engendra un oxicompuerto, cuando la luz actúa en tan débil grado que produce solamente la imagen invisible (imagen latente).

1) *Chem. of Phot. Meldola*, p. 56.

2) *La Fot. Pract.*, P. Hasluck, p. 461.

En el caso del gelatino bromuro de plata supone Tugole-ssow 1) un oxibromuro del tipo $Ag Br_x O_y$.

En igual sentido se inclina á suponer Braun 2) que en la formación de la imagen latente se produce un oxicompuesto de la fórmula considerada.

Como el análisis químico nada puede decirnos sobre la constitución química de los compuestos que forman la imagen latente, no tienen, por consiguiente, las experiencias anteriores basadas en la obtención de oxicompuestos, el mismo valor para este caso, pues hay hechos interesantes que ponen en evidencia la posibilidad de obtener imágenes latentes en condiciones tales que hacen inadmisibles los argumentos en que reposa esta última concepción. En efecto, respecto á la formación de los oxicompuestos, Carey Lea demuestra en numerosas experiencias que *el cloruro de plata ennegrece al abrigo del aire*. Sin embargo, Adney ensaya el $ClAg$ perfectamente seco en el vacío y no comprueba lo aseverado por Carey Lea; es decir, que este compuesto no cambia visiblemente de color; *no se ennegrece*. Pero Carey Lea insiste en su primer resultado y señala otra experiencia en que el $ClAg$ colocado en un tubo de vidrio cerrado á la lámpara, conteniendo oxígeno ó aire perfectamente seco, no ennegrece aun si la exposición á la luz se prolonga por varios meses. Además observa que el $ClAg$ sumergido en petróleo puro y bien seco se ennegrece en cambio al contacto de la luz, de donde deduce que el cambio de color del compuesto argéntico puede efectuarse lejos de la presencia del oxígeno y del vapor de agua; esta modificación no es debida entonces á la formación de un compuesto oxihalogenado como lo suponen algunos autores. Por otra parte Acworth 3) constata también que el cloruro de plata es insensible á la luz en contacto del aire.

Si bien estas experiencias parecen probar que el $ClAg$ se reduce á la luz solamente en presencia de agua ó sustancias capaces de absorber cloro, empero debemos tener presente, que tales experiencias han sido hechas en condiciones muy lejanas á las exigidas por las placas fotográficas.

Además, la influencia que pueden ejercer las sustancias capaces de absorber halógenos (gelatina ú otro coloide orgánico), facilitando la reducción de los halogenuros de plata, no es un

1) *Phot. Correspondenz*, Oct. 1903, p. 594.

2) *Zeit. Wiss. Phot.* 1904, p. 290.

3) *Namias Chím. Fot.*, t. I, p. 86, 1904.

argumento que puede tenerse muy en cuenta, puesto que, hemos visto ya la posibilidad de provocar la formación de una imagen latente sobre el BrAg puro extendido en una placa de vidrio ó sobre una capa de anhídrido silícico (silíce); en ausencia, por lo tanto, de toda substancia orgánica.

Con esta hipótesis no es posible explicar ciertos hechos relacionados con el fenómeno de inversión y solarización.

En efecto, Bancroft 1) en una comunicación titulada «*Electroquímica de la luz*», estudia el fenómeno de solarización considerándolo desde el punto de vista de las diferentes teorías emitidas. Con respecto á la teoría de los compuestos oxihalogenados de plata llega á la conclusión, que la imagen latente solarizada no puede estar constituida por un oxibromuro de la fórmula general $Ag O_x Br_y$, pues, la acción del ácido hipobromoso es contraria á esta manera de ver. En consecuencia deduce que la suposición de Adney de que los agentes oxidantes facilitando la inversión ó solarización de la imagen latente no es en absoluto verdadera.

Con la teoría de oxihaloide no es posible tampoco relacionar las propiedades de los reveladores con los constituyentes de la imagen latente, aunque podría, eu cambio, darnos una explicación aceptable respecto á las propiedades oxidantes que pueden manifestar estos constituyentes.

La existencia de un oxibromuro, recientemente preparado (por Seyewetz) podría servir tal vez de nuevo y poderoso argumento á los partidarios de esta teoría. Indudablemente que tal hecho sería una prueba experimental de cierto valor, pero las condiciones requeridas para la obtención de dicho compuesto están en realidad demasiado lejos de las que rodean al compuesto sensible experimentado bajo la acción de la luz.

Seyewetz prepara el oxibromuro haciendo actuar en frio una solución acuosa de quinona en presencia del BrK sobre plata metálica muy dividida, obtenida por la acción del formol sobre el nitrato de plata amoniacal.

El análisis hecho sobre productos de diferentes operaciones muestran que dicho compuesto es definido como entidad química y parece responder á la fórmula:



Este oxibromuro es insoluble en el agua, poco en el amoniacal, soluble en el hiposulfito de sodio é insoluble en ácido nítrico.

1) *Journ. Chem. Soc.*, t. 96 p. 632; *Journ. Physical Chem.* t. 13 p. 749, 1909.

Vemos pues que las propiedades del oxibromuro sintético no corresponde verdaderamente á las propiedades del oxibromuro hipotético producido como lo suponen por la luz en el seno del substratum sensible. El residuo de imagen, por ejemplo, resultante de la fijación en el hiposulfito de una placa impresionada es completamente insoluble en este baño siéndolo en cambio el preparado sintético de Seyewetz.

Por otra parte las objeciones anteriores subsisten también para este oxibromuro. En conclusión, esta teoria tiene una base muy insuficiente, pues, no concuerda en general con los datos suministrados por la experiencia.

Teoria de la plata naciente.

El estudio de esta teoria lo haremos con cierto detenimiento en la parte correspondiente de este trabajo, al estudio de una nueva hipótesis porque nos encontramos en ella con muchos hechos que vienen en apoyo de ésta, que considera á la plata coloidal como factor principal en el proceso de formación y desarrollo de la imagen latente.

Los argumentos sobre los cuales Barreswill y Davanne 1) basaron la interesante teoria de la plata naciente estriba en lo siguiente:

Las sales de plata en general, el yoduro en particular, ennegrecen por una exposición suficientemente larga á la luz, dejando por residuo plata metálica. En un tiempo muy corto también se modificarán en ese sentido; pero la cantidad evidentemente pequeña de plata actuará de elemento atractivo, precipitando sobre ella las partículas de plata del halogenuro no modificado puestas en libertad por el ácido gálico ú otros reveladores.

En los procedimientos dónde la exposición es sensiblemente débil, la imagen no será visible antes del desarrollo. La experiencia prueba que eso pasa así, pues una placa al colodión expuesta al sol en el espacio de 1/2000 de segundo ennegrece en el desarrollo, mientras sufre un cambio apenas apreciable al ojo en un minuto de exposición; ó sea 120.000 veces la exposición anterior.

Empero, el argumento principal de esta teoria reside en la

1) *Traite General de Photog.*, D. v. Monkhoven 1884, p. 29.

clásica experiencia de Young que pasamos á describir sucintamente:

Una placa á la yodo-albúmina, previamente impresionada, si es fijada con hiposulfito de sodio, (que disuelve el I Ag), se puede aun obtener, por medio de un revelador físico, una imagen visible.

De esta experiencia es que los autores precitados deducen de que la luz descompone una cierta, pero muy pequeña cantidad de I Ag en yodo y plata, respetando el hiposulfito de sodio las partículas de plata que sirven en el desarrollo de gérmenes atractivos.

Los sostenedores de esta teoría, formulada de nuevo por Abegg en 1899 con el nombre de «Silverkein Theorie» 1) suponen que la formación de la imagen latente se debe á una disociación del Br Ag provocado por la ondulación luminosa, disociación que dá por resultado la liberación de plata metálica en forma de pequeñísimas partículas, que, actuando luego como centros de atracción, facilitan al revelador la reducción de Br Ag incorporado en la emulsión.

Las experiencias que á continuación examinamos contribuyen á dar á esta teoría bastante valor porque ponen de manifiesto que las partículas metálicas de plata pueden gozar de propiedades evidentemente atractivas.

Si sobre una placa al gelatino bromuro no expuesta á la acción de los rayos luminosos y sumergida en el baño de desarrollo se coloca la extremidad de un hilo de plata en contacto con la gelatina sensible, veremos formarse en ese punto de contacto, núcleos de plata metálica en formas de aureolas, provenientes de la reducción del Br Ag que rodea á dicho punto. Esta experiencia debida al Dr. Eder demuestra que la plata metálica goza efectivamente de la facultad de facilitar al revelador la reducción del Br Ag de la emulsión de la cual se halla en contacto.

En otra experiencia debida á Adney se observa un hecho interesante que concuerda con el anterior. Consiste en producir sobre una placa sensible al gelatino bromuro una imagen latente; y extender luego sobre esta placa impresionada (operando al abrigo de la luz) una emulsión sensible de colodión bromuro de plata.

Si en estas condiciones se somete el sistema así formado al

1) *Ann. Supp. alla Enc. Chim.*, 1903 p. 226.

desarrollo y fijación consecutiva, se observa al separar la capa de colodión que se ha producido la imagen primitiva.

Como se explica que la emulsión al colodión bromuro, que no ha sufrido la acción luminosa, pueda producir una imagen idéntica á la engendrada por la acción de la luz en la película sensible de gelatino bromuro? Aceptando unicamente las propiedades atractivas que en un momento dado podrían manifestar las partículas de plata existente en la emulsión de bromuro.

Sin duda, que este interesante fenómeno puede interpretarse, según los partidarios de la teoria de la plata naciente, del siguiente modo:

La luz actuando sobre el Br Ag provoca la disociación de éste en bromo y en plata *metálica naciente*; la plata naciente así engendrada por la acción luminosa, determinará luego, con ayuda del revelador la formación de nuevas cantidades de plata á expensas del bromuro no influenciado por la luz. La precipitación de plata comenzada en la placa de gelatino bromuro, continuaría en la película adyacente de colodión, provocando por lo tanto la formación de la imagen en esta última.

El hecho descubierto por Young y que hemos citado á propósito aquí y también en la teoria de los subhalogenuros, puede perfectamente del mismo modo explicarse por estas mismas propiedades atractivas que manifiestan las partículas argénticas en ciertas condiciones.

Hemos visto que si se expone normalmente un negativo comun y se fija luego con hiposulfito, es posible poner aun de manifiesto, por medio de un desarrollo físico la imagen latente á pesar de este tratamiento.

De este hecho se han dado dos interpretaciones diversas. Eder, como ya se vió, supone que el residuo ó germen de imagen que subsiste aun despues del fijado de una placa que ha recibido una exposición normal, está constituido por partículas de plata metálica, provenientes de la disociación del subbromuro por el hiposulfito.

Esta interpretación de Eder explica como, por medio de un revelador físico, el residuo de imagen así formado puede depositar plata por reducción del compuesto argéntico contenido en dicho revelador.

Los partidarios de la teoria de la plata naciente apoyan aun más esta última interpretación, invocando lo mismo las propiedades atractivas de las partículas de plata que constitu-

yen dicho germen; pero, germen para éstos, engendrados desde el primer momento por la acción luminosa, y nó como lo admite Eder y otros, provenientes de la disociación del subbromuro por el hiposulfito.

Con la interesante experiencia de Lermontoff 1) se puede no sin razon argumentar más en favor de las teorías basadas solamente en las propiedades atractivas que el germen de imagen ó gérmenes activos ejercen en el proceso del desarrollo.

La experiencia consiste en lo siguiente:

En un sistema constituido por plata metálica y una sal soluble de este mismo metal se provoca la precipitación de plata en una forma que prueba de un modo concluyente la producción de fenómenos atractivos de naturaleza electrolítica, cuyos caracteres son análogos á los observados en el proceso de revelación física.

El dispositivo empleado por Lermontoff consiste en un diafragma poroso que mantiene separadas dos soluciones, una de nitrato de plata y otra de sulfato ferroso. Una lámina metálica de plata en U cuyas extremidades se sumergen respectivamente en ambas soluciones.

La producción del fenómeno se traduce por la formación de una concreción cristalina de plata metálica en la extremidad de la lámina sumergida en la solución de nitrato de plata.

Esta experiencia nos induce á pensar que durante el proceso de revelación física se producen también fenómenos electrolíticos análogos que dan por resultado la precipitación de plata disuelta en el revelador sobre los gérmenes de plata que han resistido al ataque del fijador.

Tal es en breves palabras el esbozo hecho de la teoría de la plata naciente y los principales hechos que vienen en su apoyo.

Las objeciones formuladas y las que podemos formular, así como algunos hechos inexplicados por esta teoría trataremos de estudiarlos detenidamente en la hipótesis coloidal.

1) *Meldola Chemistry of Phot.*, p. 180.

TEORIAS FISICO-QUIMICAS.

Teoria coloidal.

Las diferentes teorías cuyos principios y hechos más importantes que hemos expuestos anteriormente, tratan de explicar la naturaleza de los constituyentes de la imagen latente así como algunas de sus propiedades principales. Pero, tanto con las teorías de índole física, que admiten que las radiaciones luminosas producen solamente una perturbación molecular del compuesto de plata, susceptible en este estado de ser fácilmente reducido por ciertos agentes químicos, como con las teorías de índole química, que suponen á la sal de plata, bajo la misma acción luminosa, transformada en un compuesto más ó menos halogenado ó que ha experimentado una reducción completa hasta engendrar plata metálica, se llega á la conclusión, que con ninguna de ellas se alcanzan á explicar satisfactoriamente ciertas propiedades, sobre todo aquellas inherentes al proceso mismo del desarrollo. Por eso tratemos de esbozar en este lugar una nueva hipótesis con estrechos lazos á varias de las teorías ya emitidas, pero que tiene muy en cuenta un estado particular que puede afectar la materia, estado éste denominado coloidal.

Desde este punto de vista haremos ver que la objeciones formulables á las diferentes teorías ya expuestas, especialmente aquéllas á que da lugar la teoría de la plata naciente, podrían perfectamente levantarse si se acepta este estado especial de los constituyentes de la imagen latente, cuya naturaleza coloidal servirá de complemento á las teorías anteriores y sin duda, para interpretar así en forma clara y concisa todos los hechos más importantes que tienen lugar durante el proceso del desarrollo, así como los fenómenos de inversión, solarización y retrogradación de la imagen latente y las relaciones halladas de estos constituyentes con ciertos compuestos reductores.

* * *

Empecemos por considerar la naturaleza de la imagen latente. Podemos observar que no es necesario suponer que en el

proceso de formación de ésta tenga lugar la producción de una sal subhalogenada como lo invocan los partidarios de la teoría del subhaloide, desde que, este mismo proceso puede explicarse, si suponemos como lo hace Weisz 1) que dicho subbromuro, en el caso del gelatino bromuro, no sería más que una solución sólida de plata metálica en el bromuro normal, resultante de la disociación de una parte del bromuro, y dependiendo la concentración de la intensidad luminosa.

La dificultad de poder asignar una fórmula aproximada sobre la composición química de los supuestos subbromuros estriba precisamente en que dichas soluciones sólidas no se verifican en proporciones definidas y presentan una composición distinta según las condiciones de la experiencia.

Esta hipótesis de Weisz recibe una confirmación importante en el ensayo siguiente efectuado por el mismo:

Sobre una placa de vidrio, prolijamente lavada, extiende en plena oscuridad una capa muy delgada de Br Ag, evitando con cuidado la intervención de la mas mínima cantidad de gelatina ú otros coloides. Luego expone á la luz dicha placa.

En tales condiciones ha podido observar dicho autor el fenómeno de solarización; es decir, la disminución de la intensidad de coloración producida en el desarrollo sobre las partes iluminadas de la placa. Esta experiencia nos demuestra entonces que el fenómeno de solarización puede producirse tambien sin la intervención de la materia aglutinante.

Segun Weisz, la imagen latente producida sobre el Br Ag puro está constituida por una solución sólida de subbromuro ó de plata en un exceso de bromuro. La revelación, sea química (por medio de la plata que deposita el Br Ag de la misma placa), sea física (por medio de plata depositada por el revelador), puede ser provocada por toda substancia capaz de formar una solución sólida con la plata; el oro, el iridio, el platino, etc., pueden servir de gérmenes para el desarrollo.

Acercas la naturaleza y propiedades de las soluciones sólidas nuestros conocimientos son muy escasos y es por esa razón que al decir que la imagen latente está constituida por una solución sólida de subbromuro ó plata metálica en el bromuro normal no resolvemos el problema y la duda sobre la verdadera constitución siempre subsiste, puesto que, con esta nueva manera de ver, no es posible tampoco explicar ciertos hechos que no están

1) *Bull. Soc. Chim. de France*, 1908, p 410.

de acuerdo con la experiencia. Por citar los mas importantes:

Como explicar las propiedades oxidantes que desarrollan estos gérmenes en condiciones determinadas?

Como precisar las relaciones existentes entre éstos y la función revelatriz?

Si bien ninguna de las interpretaciones anteriores pueden dar una explicación completamente satisfactoria de estos hechos, como de otros que veremos mas adelante, debemos sin embargo hacer notar que la última interpretación de Weisz dada á la teoria de la plata naciente viene á servir de poderoso apoyo á nuestra hipótesis, si tenemos en cuenta el estado coloidal que podrían afectar estos constituyentes.

En efecto, al suponer á los constituyentes de la imagen latente como complejos moleculares formados por compuestos menos halojenados que el bromuro normal, conteniendo en su seno partículas de plata al estado coloidal y que éstas se forman por una acción progresiva de la luz, de la misma manera se puede, por consiguiente, interpretar también á los supuestos subbromuros como formados por soluciones sólidas coloidales de plata metálica en el bromuro normal.

La concentración de plata depende hasta cierto límite de la acción luminosa; pasado el limite (exposición normal) recién podrían formarse otros compuestos de plata (subhalogenuros) capaces de producir la llamada *imagen de solarización*.

Admitiendo esta solución de plata coloidal en el bromuro, se logra dar una explicación más conforme á los hechos, asi por ejemplo, la insolubilidad de la imagen residual en el ácido nítrico despues del tratamiento con el hiposulfito de sodio, lo cual no podría explicarse tomando por base la teoria del subhaloide ó admitiendo la solución sólida de plata común como lo supone Weisz.

Esta hipótesis, que considera de naturaleza coloidal á los constituyentes normales de la imagen latente, puede explicar también, como veremos enseguida, las propiedades atractivas que se observan durante el proceso de revelación física. Además encuentra un fuertísimo apoyo en las interesantes investigaciones de Zsigmondy 1) sobre gérmenes amicroscópicos.

Este autor denomina asi á las partículas coloidales mas pequeñas aún de las que son visibles al ultramicroscopio. Y, ha podido probar que estas partículas tienen la propiedad de provocar el depósito casi instantáneo del oro contenido en una so-

1) *Bull. Soc. Chim. de France*, 1908, t. 4, p. 1031.

lución reductora, y de un modo análogo como lo hacen los gérmenes cristalinos en las soluciones sobresaturadas. Es por esta causa que las partículas de amicroscópicas pasan á ultramicroscópicas y luego á microscópicas.

Estos gérmenes tienen también la curiosa propiedad de precipitar sobre ellos, la plata de una solución de nitrato de plata y un reductor cualquiera, haciéndolo de un modo mas rápido que si ellos no existieran 1).

Como vemos son acciones moleculares que guardan semejanzas muy grandes con las que se observan durante el proceso de revelación, las cuales se caracterizan, como hemos dicho anteriormente, por fenómenos atractivos enérgicos.

En este orden de ideas conviene insistir de nuevo sobre la importante experiencia que Lermontoff 2) efectúa en un sistema constituido por plata metálica y una sal soluble de este mismo metal, la cual prueba de un modo concluyente la formación de fenómenos atractivos de naturaleza electrolítica, cuyos caracteres tienen muchas analogías con los observados en el proceso de revelación física.

El dispositivo empleado por este autor consiste, como se vió, en un diafragma poroso que mantiene separadas dos soluciones, una de nitrato de plata y otro de sulfato ferroso. Las extremidades de una lámina metálica en U son sumerjidas respectivamente en ambas soluciones.

La producción del fenómeno se traduce por la formación de una concreción cristalina de plata metálica en la extremidad de la lámina sumerjida en la solución de nitrato de plata.

Esta experiencia nos induce con derecho á pensar que durante el proceso de revelación física, se producen fenómenos eléctricos análogos que dan por resultado la precipitación de la plata disuelta en el revelador sobre los gérmenes de plata coloidal que han resistido al ataque del hiposulfito.

Según esto, de la misma manera, cada partícula de plata de la imagen latente puede considerarse como un electrodo infinitamente pequeño de una pila. Estos electrodos en condiciones apropiadas descomponen electrolíticamente los compuestos de plata que se hallan en la emulsión sensible próximos á ellos, precipitando, por reducción del Br Ag , plata bajo forma metá-

1) *Bull. Soc. Chim. de France*, 1908, t. 4, p. 1031.

2) *Meldola Chemistry of Phot.*, p. 180.

lica, la cual se irá acumulando hasta llegar á una cantidad tal, que se hace visible directamente.

Podemos hacer notar, que en este caso, sucede algo análogo al pasaje observado por Zsigmondy de los gérmenes amicroscópicos de oro á partículas coloidales ultramicroscópicas, y por último éstas á gránulos microscópicos. En el caso presente, la acumulación de plata se hace hasta simple vista, es decir, pasando el estado microscópico.

Por consecuencia, como en el proceso del desarrollo se produce plata, que por la acción de los reductores se precipita en parte al estado coloidal, sobre los gérmenes activos, y, siendo la coloración de esta última variable al infinito, tendríamos así la explicación lógica de los diversos tonos, fáciles de conseguir cuando se hace actuar en condiciones apropiadas ciertos baños reductores.

Muchos aceptan que las imágenes desarrolladas en tonos cálidos deben su tono á combinaciones de halogenuros argénticos con la plata precipitada y reducida en el desarrollo.

Experiencias hechas en el laboratorio Wratén 1) demuestran esto y además que la plata coloidal desempeña un papel muy importante en las imágenes á tonos cálidos obtenidas sobre placas rápidas al gelatino bromuro 2). Efectivamente, si dos placas, una rápida al gelatino bromuro y otra diapositiva, son desarrolladas: la primera, de modo á obtener una imagen negra ordinaria, y la segunda, con el baño de desarrollo especial al carbonato de amonio, con el fin de obtener una imagen en tono cálido y luego, tratadas estas con el disolvente Namias (permanganato y ácido sulfúrico) que disuelve la plata constituyente de la imagen en dichas placas, tendremos en ambas, después de tal tratamiento, *una traza de imagen* que puede ser totalmente eliminada con el baño fijador, y que al contrario, puede ser notablemente reforzada en un baño revelador.

Como vemos, tanto la imagen *negra* como la de *tono cálido* se hallan constituidas analogamente por partículas de Ag y Br Ag, íntimamente ligadas.

Este complejo residual, ó mejor dicho, esta solución sólida de plata coloidal en el bromuro de plata, según nosotros, sirve

1) *Progreso Fot.*, 1910, p. 109.

2) Ya Lупpo Cramer había constatado que en las placas al gelatino bromuro, aun en las extra-rápidas, las imágenes desarrolladas estaban constituidas no solo de plata pura sino de una combinación de plata y bromuro de plata.

de *centro ó núcleo atractivo* tanto en el desarrollo ordinario como en el modificado especialmente para la obtención de tonos cálidos.

En apoyo de este último argumento citaremos las experiencias de Carey Lea.

Las sales de plata, solubles ó insolubles, experimentan por la acción de ciertos agentes reductores, cambios ó precipitaciones, por la liberación de plata, que se presenta bajo estados físicos completamente distintos de su forma ordinaria.

En igualdad de condiciones, se obtiene, por el empleo de ciertos reductores, diversos tonos. Así, por ejemplo, reduciendo una solución de nitrato de plata por citrato ferroso ó sea lo mismo, por una mezcla de sulfato ferroso y de citrato sódico, la solución adquiere una coloración roja, por formación de plata coloidal que queda en solución. Esta misma solución puede obtenerse empleando materias orgánicas, como la destrina, el tanino y ciertos reveladores.

Y como las investigaciones llevadas á cabo en el Laboratorio Wraten prueban que las imágenes á tonos cálidos de las placas diapositivas deben su tono unicamente á la extraordinaria pequeñez del grano de plata reducida; entonces, teniendo en cuenta las curiosas experiencias de Carey Lea ya citadas con respecto á la precipitación de plata por medio de un reductor en ciertas condiciones, y por las cuales se obtenía no plata metálica sino afectando varias formas alotrópicas, podemos por lo tanto legitimamente suponer que dichos tonos cálidos sean debidos á la misma causa.

Precisamente, con cuidadosas y difíciles investigaciones, valiéndose del método ultramicroscópico, los experimentadores del Laboratorio Wraten, llegan á constatar que la plata de la imagen desarrollada en tonos cálidos es extraordinariamente fina, diferenciándose de la plata negra que constituye la imagen de la placa rápida al gelatino bromuro, en que ésta última es visible directamente al microscópio, siendo en cambio la primera investigada solamente por el método ultramicroscópico. De estas interesantes experiencias resulta también que la fineza del grano es tanto mayor cuanto más cálido el tono de la imagen.

Luppo Cramer 1) habia observado y llegado á las mismas conclusiones. Lumière y Seyewetz analogamente en el caso del velo llamado dicróico, suponen que la causa de dicho velo sea

1) *Journ. Chem. Soc.*, 1911, t. C p. 394.

debido á un complejo de gelatina, plata y bromuro de plata de composición aproximada al colargol 1).

En vista de la importancia que tiene el colargol para nuestro estudio, trataremos de dar aquí algunas nociones sobre su composición química y propiedades principales.

El colargol obtenido por el método de Paal 2) es un producto comercial constituido casi en su totalidad por plata coloidal y tal vez como impurezas, contiene siempre una pequeña cantidad de amoniaco, trazas de ácido nítrico y soda.

Dada las relaciones de este compuesto á la plata coloidal podemos remontarnos á los métodos primitivos de preparación. El seguido por Carey Lea consistía en hacer actuar sobre una solución de nitrato de plata otra de sulfato ferroso alcalinizada con carbonato de sodio.

Otros métodos más ó menos parecidos han sido ensayados y se han obtenido cuerpos que presentan ciertos caracteres comunes á los obtenidos por Carey Lea. Son solubles en agua dando soluciones coloreadas no dializables. En realidad, no se trata de verdaderas soluciones sinó de suspensiones de partículas muy finas que por evaporación dejan siempre un residuo formado por pequeñas escamas negras con reflejos metálicos. Precipitan como los coloides por los electrolitos y son sensibles estas soluciones á la corriente eléctrica, dando un depósito negro metálico al polo positivo 3).

En el caso del colargol, por evaporación la solución deja un residuo que se disuelve en ácido nítrico y cianuro de potasio obteniéndose soluciones incoloras. En cambio, el amoniaco lo disuelve reproduciendo su primitiva coloración.

De este hecho supone Hanriot 4) que el residuo que así se obtiene contiene todavía el núcleo característico del colargol.

Para Hanriot este precipitado que presenta *una función ácida*, contiene toda la plata y la materia orgánica y regenera por los álcalis el primitivo compuesto. Al precipitado negro, poco adherente, obtenido por electrolisis de una solución neutra de colargol, en el polo positivo, lo considera este autor, formado por un cuerpo á función ácida que denomina ácido colargólico 5).

1) *Mon. Scient.*, 1903 p. 393.

2) *D. Chim. Gess. Ber.* t. XXXV, p. 2231.

3) Hanriot, *Sur l'argent coloidal*; *Bull. Soc. Chim.* Paris, 1903; t. 29, p. 814.

4) *Ibid.*

5) *Comp. Rendus Ac. Sciences*, 1903, p. 680.

Estas conclusiones han sido objetadas por Chassevant 1), quien, después de un estudio crítico y experimental, demuestra que las reacciones descritas por Hanriot son debidas á propiedades especiales de la molécula física del coloide indicado.

Y cree que no es necesario admitir la existencia del ácido colargólico, pues puede más bien atribuirse esa aparente función ácida que presenta el colargol á las impurezas que siempre lo acompañan.

Chassevant 2) ha preparado, en sus nuevas experiencias, plata coloidal muy pura siguiendo el método indicado por Schneider.

Esta solución pura de plata coloidal presenta todas las propiedades de los coloides similares.

Los electrolitos provocan su precipitación. Por adición de otros coloides, por ejemplo, goma, gelatina, una solución sódica de aci-albumosa, es posible, evaporando al vacío en frío, obtener una masa sólida en la cual la plata ha conservado su estado físico coloidal y susceptible de redisolverse en el agua destilada.

El conjunto de estos hechos permiten admitir que todas las preparaciones de plata coloidal contienen siempre partículas de plata metálica 3).

La transformación de plata coloidal á plata metálica se hace naturalmente todas las veces que las moléculas físicas se encuentran en contacto unas con otras; la influencia de los electrolitos, la evaporación de la solución de plata coloidal pura, la simple acción mecánica (como lo ha constatado Chassevant triturando plata coloidal), etc., son también causas de estas transformaciones. Al contrario, el estado coloidal de la plata es estable en solución pura en el agua ó en presencia de otros coloides.

Pasaremos por alto las diversas opiniones que al respecto se han vertido sobre su composición, así como las numerosas experiencias que en ese sentido se han realizado. Solo nos importa saber que el colargol contiene plata coloidal y una pequeña cantidad de materia orgánica y que sus propiedades son similares á las que presentan las preparaciones puras de estos coloides.

1) *Bull. Soc. Chim.*, Paris, 1904, t. 31, p. 9 y sig.

2) *Ibid.*, p. 11 y sig.

3) *Ibid.*

Y como la producción de un compuesto análogo en su composición química al colargol provoca la formación del velo dicroico, es muy posible, dada las condiciones en que éste fenómeno se produce, que el desarrollo á tonos cálidos también se deba á la formación de tales compuestos.

Este velo puede formarse en el baño de desarrollo, y entonces es superficial ó durante el proceso de fijación que se hace entonces profundo. La gelatina presenta una fluorescencia característica roja, rojo-naranja, verde-violeta, vista por transparencia, presentando por reflexión los colores complementarios.

El velo parece formarse toda vez que el revelador contiene sustancias capaces de disolver el Br Ag ó si el baño fijador se halla contaminado con revelador sulfito de sodio ó carbonato alcalino, de placas mal lavadas, después del revelado. También puede producirlo una corta exposición, un desarrollo prolongado, y el exceso, según Craner, de Br K en el revelador. Esto se debe probablemente por el hecho que dicha sal retarda el desarrollo.

El velo dicroico ennegrece con el SH^2 ó los sulfuros alcalinos, hecho que indica la formación de S Ag .

Los ordinarios disolventes de la plata destruyen el velo dicroico y por lo tanto también la imagen, excepción del persulfato de amonio que sirve á debilitar los negativos por la curiosa propiedad de no atacar las partes débiles de la imagen.

De todo esto se llega, por una parte, á considerar que el estado especial que puede afectar los constituyentes de la imagen latente explicaría la diversidad de tonos que es posible obtenerse, haciendo variar tan solo la composición del baño reductor. Por otra parte, las propiedades inherentes á este estado aclaran un sinnúmero de hechos que no tienen suficiente confirmación experimental.



Hasta aquí solo hemos considerado la naturaleza de la imagen latente y las propiedades atractivas de los elementos que la constituyen, tratando de explicar por estas últimas el proceso de revelación física que se exterioriza por la visibilidad de la imagen antes latente.

Ahora estudiaremos otras propiedades de los constituyentes de la imagen latente, considerándolas también desde el punto de vista coloidal.

Admitiendo la formación de plata común durante la producción de la imagen latente, antes ó después de experimentar la fijación en el hiposulfito de sodio, no sería posible explicar la insolubilidad de este metal en ácido nítrico diluido.

Este es un punto, como lo hemos hecho notar anteriormente, que ni los partidarios de la teoría del subhaloide ni los de la teoría de la plata naciente pueden interpretar de una manera satisfactoria.

Basándonos en las propiedades de las soluciones coloidales de metales, nosotros creemos poder encontrar una interpretación clara y sencilla de este hecho, puesto que, está perfectamente probado que los metales cuando se encuentran en soluciones coloidales pierden mucho de las propiedades que poseían cuando se hallaban en condiciones normales. En este caso se halla la plata, que al estado normal se disuelve fácilmente en ácido nítrico diluido, en tanto que al estado coloidal pierde casi por completo esta propiedad.

La plata coloidal en solución: esto es, constituyendo partículas muy pequeñas en suspensión en un medio líquido, no se disuelve en ácido nítrico diluido, es solamente precipitada ó mejor dicho coagulada por este agente químico 1).

Antes de proseguir, para mayor inteligencia, daremos algunas ligeras ideas de las propiedades de ciertos metales coloidales que nos harán ver las muchas analogías que existen entre el modo de actuar de estos metales y de los elementos que constituyen la imagen latente.

Se sabe que en este último estado ciertos metales gozan de la propiedad de provocar en los sistemas químicos acciones catalíticas, es decir, transformaciones prácticamente indefinidas como aquellas que producen los fermentos 2).

Gozan por lo tanto de una actividad química notable. Así el platino, por ejemplo, puede descomponer más de un millón de veces su peso de agua oxigenada. Este enorme peso del metal que actúa y el peso de la materia transformada recuerda perfectamente á la manera de actuar de los fermentos 3).

Estas analogías son más estrechas aun si recordamos que las mismas sustancias que destruyen la actividad de los fermentos destruyen también la actividad de estos metales coloi-

1) Dr. I. Guareschi, *Enc. di Chím.* t. 8, p. 394.

2) G. Bredig, *Anorganische Fermente* 1901.

3) *Ibid.*

dales. El SH_2 , CNH , Cl_2 Hg , etc., destruyen ó anulan esta actividad, mientras que las mismas sustancias que no actúan sobre los fermentos dejan también intacto la actividad de estos coloides metálicos 1).

Estas consideraciones sobre este estado particular de la materia y la gran actividad química demostrada por ese germen ó imagen latente residual son las que nos han inducido á admitir la idea del estado coloidal de las partículas de plata que constituyen según nuestro modo de ver *la imagen latente normal*.

Esto nos lleva á poder interpretar la manera de actuar de los constituyentes de la imagen latente con ciertos compuestos reductores llamados reveladores, pues sabemos que á la función revelatriz está íntimamente ligada la constitución de la imagen latente. Recordemos que de las teorías formuladas hasta hoy, ninguna de ellas es capaz de dar una explicación del mecanismo de las reacciones que se verifican en el desarrollo.

Hemos visto que este proceso, para los partidarios de las teorías de índole física, por ejemplo, consiste en la reducción del halogenuro de plata, que, por la acción de la luz se hace fácilmente atacado por los reveladores. En cambio, para los partidarios de las teorías químicas, admiten, unos, que el compuesto de plata insolado es reducido por el revelador alcalino, en el caso del subbromuro, que se halla, en tales condiciones, en un estado parcial de reducción y, por lo tanto, más fácil de reducirse totalmente.

Otros, que los núcleos de plata provenientes de la reducción de la sal sensible ejercen acciones atractivas: la función de los reveladores en este caso se reduce á descomponer el compuesto de plata no modificado ó no insolado, engendrando la imagen visible por precipitación de plata sobre los mencionados núcleos (plata naciente), etc. Pero, en todos los casos se acepta en general que el mecanismo íntimo de las reacciones que se producen en el proceso del desarrollo es el siguiente:

El compuesto halogenado de plata modificado por la acción de la luz, físico ó químicamente, es reducido por el *revelador alcalino*, produciendo, por intermedio del agua, en el caso del Br Ag , ácido bromhídrico, que es absorbido por el álcali del revelador y plata metálica reducida que constituye la imagen. Es el revelador ávido de oxígeno que descompone el agua po-

1) G. Bredig, *Anorganische Fermente*, 1901.

niendo hidrógeno en libertad; y éste á su vez reduce el Br Ag engendrado así Br H y plata.

A pesar de la aparente sencillez de esta explicación nos encontramos frente á dos serias objeciones. La primera faz de la reacción dá nacimiento según las anteriores teorías á H Br, que para Reeb y otros autores no puede producirse. La experiencia demuestra, en realidad, que los álcalis capaces de saturar el H Br no convienen igualmente á todos los reveladores, como bien lo hace notar Reeb en su interesante memoria sobre el desarrollo de la imagen latente 1).

El rol de los álcalis es el de salificar al revelador; y el desarrollo se produce por doble descomposición entre el Br Ag y el revelador salificado 2).

Esta explicación tiene sin duda la ventaja de no hacer intervenir la idea falsa de la formación de Br H. Si bien admiten algunos que la formación de este ácido puede producirse por substitución de hidrogeno por bromo en la molécula orgánica del revelador, interviniendo éste como un reductor ávido de oxígeno y al mismo tiempo de bromo. El Br H así engendrado, del mismo modo en este caso tiende á limitar la reacción. Es necesario absorber este ácido á medida que se forme.

He aquí idénticamente interpretado el rol de los álcalis.

Empero, si los reveladores son compuestos ávidos de oxígeno y poseen al mismo tiempo la propiedad de absorber *bromo*, todo cuerpo que reúna tales condiciones podría entonces emplearse como revelador. Esto está en completo desacuerdo con la experiencia, como bien lo hace notar Desalme en una interesante memoria presentada al V Congreso Internacional de Fotografía, efectuado en Bruselas en 1910.

De todo esto se desprende que no es posible por las interpretaciones anteriores dar una explicación siquiera en concordancia con los hechos que se observan en este proceso. En el caso de la solarización no se concibe como el Br Ag por la acción luminosa se hace á su vez fácilmente reducible por los reveladores. Esta última propiedad que puede corresponder á un cambio de signo, deja según Desalme, prever al contrario, en esta acción, la manifestación de cargas eléctricas, que en

1) *Bull. Soc. Franc. de Phot.*, 1909, p. 354.

2) La índole de este trabajo nos impide entrar en mayores detalles en el interesante proceso del desarrollo. Pero, en una próxima memoria haremos un estudio de conjunto sobre las diversas interpretaciones dadas á este proceso, con especial referencia á la nueva interpretación relacionada con la hipótesis coloidal.

ciertas circunstancias pueden hasta anularse, puesto que, cambiando de polaridad se invierten.

Este ha sido, puede decirse, el punto de partida de una nueva teoría del desarrollo; teoría cuyo autor denomina electrolítica 1).

Esta teoría se basa en los siguientes hechos:

Si se surmejen en un electrolito dos compuestos diferentes (químicos ó físicos) se manifiesta una diferencia de potencial engendrando una fuerza electromotriz. Si estos compuestos se hallan reunidos por un conductor ó directamente se producirá electrolisis si la fuerza electromotriz es suficientemente grande.

De esto supone Desalme que el desarrollo de la placa se debe á un fenómeno electrolítico, hecho posible por la acción de un despolarizante que tenga afinidad por los iones HO y Na. El objeto del sulfito de sodio consiste en evitar la autooxidación del reductor, impidiendo así la transformación de éste en materias colorantes.

Con esta hipótesis puede explicarse perfectamente la no equivalencia de los alcalis por su diferencia de conductibilidad. Además, con el curioso hecho encontrado por Desalme, de que los reveladores son cuerpos quinonizables, es posible prever, en cada caso, los cuerpos que pueden ser utilizados como buenos reveladores.

En nuestra hipótesis esbozada sumariamente en la memoria preliminar presentada al IV Congreso científico (1º Pan-Americano) efectuado en Santiago de Chile hace 4 años, desarrollábamos más ó menos estas mismas ideas, puesto que al considerar el fenómeno del desarrollo provocado por los *gérmenes coloidales* suponíamos que estos producían acciones electrolíticas enérgicas. Las partículas de *plata coloidal* las considerábamos como formando electrodos infinitamente pequeños de una pila. Del mismo modo suponíamos al álcali actuando de electrolito; por lo tanto, en presencia del revelador (despolarizante) podía suponerse una diferencia de potencial tal que engendrara una fuerza electromotriz capaz de descomponer el Br Ag no modificado hasta dar, por precipitación de plata, una imagen visible.

Con esta interpretación no solo nos damos cuenta del proceso del desarrollo en si, sinó también, de las enérgicas propiedades oxidantes que pueden producir los gérmenes de la imagen

1) Desalme, Congr. Intern. Fot., Bruxelles 1910.

de una placa al gelatino bromuro insolada. Los pequeños electrodos formados por plata coloidal (constituyentes de la imagen residual, gérmen activo ó de la imagen latente) pueden perfectamente provocar acciones oxidantes específicas.

La teoria de Desalme, considerada de nuestro punto de vista, teniendo en cuenta la conductibilidad del baño convenientemente reemplazado por diversos electrolitos nos permite concluir que la salificación del revelador propuesta por Reeb no es por consecuencia necesaria. Recordemos que para elucidar el rol de los álcalis se han hecho numerosas experiencias en las que se demuestran que dicho rol es mas complejo de lo que parece. No es posible admitir que un cuerpo cuyo fin consista unicamente en saturar la débil cantidad de Br H que se engendra por reducción del Br Ag , ó salificar al revelador, no pueda ser reemplazado equimolecularmente por otros álcalis. No se concibe sobre todo que dos isómeros como la hidroquinona y la pirocatequina exijan para el desarrollo variables cantidades de diversas sustancias alcalinas.

Con esta interpretación no es necesario admitir que el rol de los álcalis en el baño de desarrollo consista en saturar el Br H , ni como lo supone Reeb. Pues también en este caso la cantidad de álcali necesaria para producir el desarrollo debe ser la misma, desde que, esté libre ó combinado el álcali al reductor, saturará siempre la misma cantidad de Br H .

La teoria de Desalme considerada desde nuestro punto de vista, tendría doble ventaja: por un lado, podría explicarnos el proceso íntimo del desarrollo; por el otro, la naturaleza de los constituyentes de la imagen latente.

Para esto es necesario admitir cuplas formadas solamente por electrodos de plata coloidal capaces de actuar y producir, por diferencia de potencial de sus cargas electricas descomposiciones electrolíticas de las sales de plata que la circunda.

En realidad, se podría hacer intervenir también á la sal de plata formando parte de estas cuplas. Por ejemplo, en el caso del Bromuro de plata la cupla Ag-Ag Br podría desempeñar el mismo papel. Pero, haciendo intervenir la sal de plata como uno de los constituyentes de la cupla, para explicar el mecanismo intimo de las reacciones que se verifican en el desarrollo por un proceso electrolítico, resulta que en el caso de desarrollo físico dichas cuplas por la acción previa del fijador (hiposulfito de sodio), serian destruidas. Por lo tanto, el desarrollo no po-

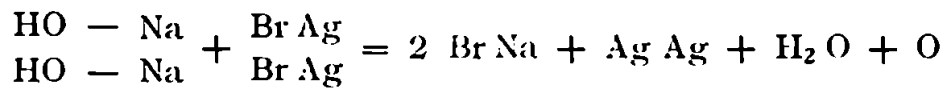
dría efectuarse. No obstante, la experiencia demuestra todo lo contrario.

Esta y otras objeciones hacen inaceptables la presencia de la sal halogenada ó subhalogenada de plata en las supuestas cuplas.

Ahora bien, la F E de estas cuplas en el seno de un electrolito no es suficiente para vencer la polarización producida por los iones HO y Na que engendran una fuerza contra-electromotriz. Absorbiendo los iones HO y Na anularemos la fuerza contra-electromotriz, por consiguiente, la electrolisis se producirá.

Los iones Na son absorbidos por el Br Ag y los iones HO por el revelador que desempeña en este caso el rol de despolarizante.

He aquí esquematizada la reacción por la ecuación siguiente:



La precipitación de plata por reducción electrolítica del Br Ag es orientada únicamente en un determinado sentido. Así se explica porque la plata que constituye la imagen revelada no se haya extendido, por exceso de exposición, lateralmente.

Si no aceptáramos estas orientaciones en la precipitación de las partículas de plata estaríamos en la imposibilidad de explicar satisfactoriamente el proceso mismo del desarrollo con ésta y con todas las teorías hasta el presente emitidas. Aún mismo nos inclinamos á suponer que sin esta orientación de precipitación no sería posible obtener fotocromías por el admirable método interferencial de Lippmann.

Es notorio que este ingenioso recurso fotográfico se basa precisamente en la orientación, en el seno de la gelatina ó albúmina de precipitados metálicos laminares de plata anternantes con espacios nodales ó incoloros. Pues, las ondas estacionarias, creadas durante la exposición luminosa entre los rayos incidentes que atraviesan la placa y los reflejados, de éstas, sólo los *máximos*, impresionan al Br Ag; los *mínimos* ó planos nodales, quedan sin acción sobre la capa sensible.

Se sabe que las irrisaciones producidas por la luz blanca en las burbujas de jabón ó en las láminas de nácar, se deben á fenómenos de interferencias. Del mismo modo son producidos los colores en las placas interferenciales de Lippmann. Las ondas cuya longitud correspondan al doble ó á un múltiplo, inter-

ferirán, concordando en sus fases y sumando sus efectos; aquellas otras cuya longitud corresponda á un número impar, se restarán entre sí, extinguiéndose mas ó menos completamente. Fácil es advertir, por consiguiente, que si en el desarrollo no se produce plata por reducción del Br Ag , en un sentido dado, no sería factible la obtención de dichos espacios transparentes. Baste recordar que las láminas metálicas de referencia, cuya separación, variable en función de la longitud de onda, no pasan de una fracción de micrón (0,211 de micrón ó milésimo de milímetro, por ejemplo, para el violado) deben destacar perfectamente por espacios nodales absolutamente incoloros ¹⁾. Máxime si se tiene en cuenta que el reforzado en el método Lippmanniano ejerce acción preponderante, puesto que, las pruebas interferenciales no deben ser desarrolladas hasta obtener clichés vigorosos, sinó iniciar débilmente la aparición de los máximos luminosos de las ondas estacionarias, abandonando al reforzador el cometido de ultimar el desarrollo. De esta manera se evita el ennegrecimiento de los espacios nodales, y se comprende fácilmente que, luego del fijado, el refuerzo ulterior actuará solamente sobre las láminas de Zenker, cuyos gránulos acrecerán, al engrosarse, la capacidad reflectora del depósito metálico laminar y, por ende, la vivacidad del color. De otra manera, si las partículas reforzadoras de plata no se precipitaran orientadas al engrosar las láminas de Zenker, los colores de vivos y fulgurantes pasarían á colores nulos ó relativamente apagados.

Los ejemplos anteriores dan cuenta, pues, de la importancia del hecho de orientación de los precipitados de plata, tanto en el revelado como en el proceso reforzador.

Volviendo á la teoría de las cuplas, nos encontramos que las propiedades de éstas dependen de un sinnúmero de factores. Un exceso de exposición, por ejemplo, puede invertir la polaridad de los electrodos, produciendo en determinadas condiciones la inversión de la imagen.

1) *Fot. de los Colores*, S. R. y Cajal Librería Moya, p. 304.

SEGUNDA PARTE

SOBRE LAS PROPIEDADES OXIDANTES

DE LOS

CONSTITUYENTES DE LA IMAGEN LATENTE

Verificación experimental.

Respecto al modo de actuar de los reveladores, teniendo presente la constitución química y sus propiedades, hemos llegado con nuestra teoría á dar una satisfactoria interpretación.

Se admite que los reveladores experimentan una simple oxidación de parte de los constituyentes de la imagen latente. La manera de actuar de éstos se hace interesante si recordamos las analogías que existen entre el estado coloidal de ciertos metales y los fermentos solubles oxidantes (oxidadas). Lejos como veremos de ser limitada esta acción oxidante, se extiende también como la de la tirosinasa, lacasa, etc., á todo un grupo de compuestos definidos, llamados en este caso reveladores.

Los reveladores son cuerpos reductores, es decir, ávidos de oxígeno, pero no todos los reductores son reveladores, pues para que un reductor pueda desarrollar la imagen latente de una placa fotográfica al gelatino bromuro, es necesario que reúna una serie de condiciones, que trataremos de resumirlas, mencionando solo aquí en una forma sucinta y general las leyes deducidas por A. y L. Lumière 2) relativas á la función revelatriz, y veremos que existen evidentemente grandes analogías entre esta función y la función diastásica. Además indicaremos á su vez, sin perjuicio de dar más adelante mayores detalles, que esta

2) *Les développeurs organiques en Photographie*, p. 44, 1893.

última función tiene notables y estrechas relaciones, en su modo de actuar, con el estado coloidal.

Ahora bien «Para que una substancia de la serie aromática sea revelador es necesario que encierre en su molécula dos agrupaciones funcionales *hidroxilados* ó dos *amidógenos*, ó también un grupo hidroxilo y un grupo amidógeno; pero, con la condición expresa, que estén todos en el mismo núcleo aromático.»

«Por otra parte, esta función revelatriz se manifiesta siempre que los grupos funcionales estén en posición *orto* ó *para*.»

He tratado de la manera mas breve posible poner de manifiesto las relaciones que existen entre estas funciones, relaciones que se vislumbran tambien entre la función revelatriz y las propiedades de los coloides inorgánicos y diastasas.

Con estos hechos y con la hipótesis coloidal podemos pensar *a priori* que los constituyentes de la imagen latente deben gozar de propiedades oxidantes. Y en efecto, por un sencillo ensayo el Dr. Homolka demuestra que los elementos que constituyen la imagen latente se comportan como oxidantes. Veamos las consideraciones que hace este autor, asi como las precauciones tomadas con el objeto de no dar lugar á duda alguna respecto á esta propiedad.

Dice el Dr. Homolka: «El número de compuestos orgánicos susceptible de ser más ó menos oxidados es considerable. Pero, de los que se podrían someter á esta experiencia hay que elegir aquellos cuyos productos de oxidación pueden ser fácilmente investigados, aquellos que afectan, por ejemplo, una coloración bien definida.

«Se conocen un gran número de substancias incoloras, que cuando se les oxida se transforman en otras vivamente coloreadas. Sin embargo, no se puede recurrir á las *leuco-bases* del *difenil* y *trifenilmetane* que por oxidación se transforman en colores llamados de anilina, porque estos compuestos contienen varios grupos amidógenos y oxidrilos, y podrían por lo tanto, sospecharse de su acción como reveladores fotográficos en el sentido estricto de la palabra.

«Es conveniente además que el producto de oxidación sea insoluble en el agua para que la substancia colorante quede en los sitios correspondientes al de su formación. El indoxilo y el sulfo indoxilo que bajo la influencia de los agentes oxidantes son transformados en indigo y en sulfo-indigo respectivos, son compuestos por consiguiente que responden perfectamente al fin

que nos proponemos, no pudiéndosele además, por su composición química, reconocerles ninguna función revelatriz.»

Como veremos más adelante, puede observarse que en realidad, el indoxilo contiene una agrupación hidroxilada. Este cuerpo reacciona bajo una forma tautómera, pasando la función cetónica al estado de función fenólica ó viceversa. Por consiguiente este compuesto no responde á la primera condición.

Pero de cualquier manera, si se sumerje una placa al gelatino bromuro (que ha recibido una exposición normal) en un baño compuesto de indoxilo, si hay formación de una imagen visible formada por indigo, podemos legitimamente deducir que los componentes de la imagen latente actúan como oxidantes.

EXPERIMENTOS DE HOMOLKA CON EL INDOXILO.

Hemos tratado de repetir el ensayo experimental de Homolka, dado el valor que para nuestra hipótesis tiene, consiguiendo resultados positivos.

Como en el comercio no existe indoxilo ni sulfo-indoxilo hemos tenido que recurrir á su preparación. Para esto se aprovechó el método preconizado por Heumann y Bachofen 1).

Este procedimiento es muy sencillo y consiste en calentar el indigo puro con un exceso de álcali sólido, añadiendo eventualmente un poco de agua.

En un principio se creyó que el indigo así tratado se convertía en indigo blanco (Baeyer). Estos autores han comprobado que no se forma dicho cuerpo, sinó indoxilo y en proporción casi cuantitativa.

He aquí el procedimiento seguido para prepararlo:

10 gramos de indigo Kahlbaum, fueron previamente purificados por extracciones sucesivas en un soxhlet con alcóhol hirviendo hasta que éste pasó coloreado ligeramente de azul. El indigo así purgado de sus impurezas, fué secado á 110° y mezclado con una cantidad diez veces mayor de potasa cáustica seca y bien pulverizada.

Se procedió á fundir la mezcla moderadamente hasta que ésta tomó un color variando entre el rojo, naranja y marrón oscuro. Se dejó enfriar á ésta completamente y luego se trituró, colocándola lo más pronto posible en un bola de de-

1) *Berichte, d. Deutschen Chem. Ges.*, p. 225 año 1893.

cantación con agua purgada de aire por ebullición. Enseguida para evitar el contacto del aire se agregó bencene en cantidad suficiente á formar una capa de 1 cm. alrededor de espesor.

Se obtuvo así una solución transparente de color amarillo verdosa, muy oxidable, que por más cuidado que se tomó se formó una capa cubriendo la superficie del liquido, con un notable brillo á cobre.

Rapidamente, para evitar ulterior oxidación, se neutralizó la solución alcalina de indoxilo con $\text{SO}^4 \text{H}^2$ al 10%. Con esta solución de color verde claro, ligeramente ácida, fué preparado el revelador de Homolka.

He aquí el pseudo revelador que hemos empleado cuya fórmula ha sido propuesto por dicho autor.

Solución de sulfito de sodio 6 %	10 cc	1)
Bromuro de potasio	0,5 gr	
Indoxilo	2	2)
Agua	100	»

Este revelador desarrolla completamente la imagen en menos de 10 minutos; fijada en el hiposulfito ácido y examinada á la luz del día esta imagen parece verde y presenta un brillo metálico. Fácilmente se reconoce que no es homogénea, que está formada por indigo y plata metálica, componentes que pueden separarse, por ejemplo, sumergiendo la placa en una solución de CN K , la plata se disuelve y adquiere entonces la imagen un color azul puro de indigo. Por el contrario, si la imagen primitiva es tratada por una solución de hidrosulfito de sodio, la imagen azul de indigo desaparece por la acción reductora enérgica de este reactivo, quedando tan solo una imagen débil de plata.

Esta interesante experiencia demuestra por lo tanto, que los componentes de la imagen latente actúan como verdaderos oxidantes, y, que esta imagen puede estar constituida perfectamente por *partículas coloidales de plata*, que con facilidad pueden engendrarse por la acción luminosa y sin necesidad de admitir como Homolka, que tales propiedades derivan de un compuesto perbromurado, desconocido y difícil de concebir en presencia de

1) La adición de sulfito de sodio tiene por objeto impedir la oxidación espontánea del indoxilo y acelerar la formación de la imagen. El bromuro de potasio de mantener clara la solución.

2) Para preparar esta fórmula hemos reemplazado el indoxilo en substancia por 100 cc de la solución de indoxilo así obtenida que contiene alrededor de 2 gramos de dicho compuesto.

materias orgánicas como la gelatina y albúmina, que tienen tanta afinidad para el bromo; y que se comportan de una manera análoga á los fermentos solubles oxidantes, (oxidadas), y no como lo supone Homolka formada por plata metálica y por un producto más ó menos complejo cuyo poder de oxidación es puesto de manifiesto por la transformación que sufre el indoxilo en indigo.

ENSAYO CON EL INDIGO BLANCO.

Aunque el compuesto indicado no responde á las condiciones formuladas por Homolka, hemos tratado, sin embargo, de ver si el indigo reducido ó sea transformado en indigo blanco, puede trabajar como revelador.

El procedimiento seguido para preparar el baño de indigo reducido fué el siguiente:

Con 5 gramos de indigo puro con cantidad suficiente de agua y en una capsula de porcelana apropiada se hizo una papilla. A ésta se añadió 4 gramos de zinc en polvo y 100 cc. de agua. A la mezcla, hecha bien homogénea, se agregó á una temperatura de 50° 60° una lechada de cal conteniendo 10 gramos de cal viva y completando el total de la solución con agua tibia (50° 60°) hasta 250 cc. Se dejó reposar, agitando de vez en cuando. La capa superior á las 4-5 horas tomó una coloración amarillo intensa, estando así en condiciones ya de ser usado.

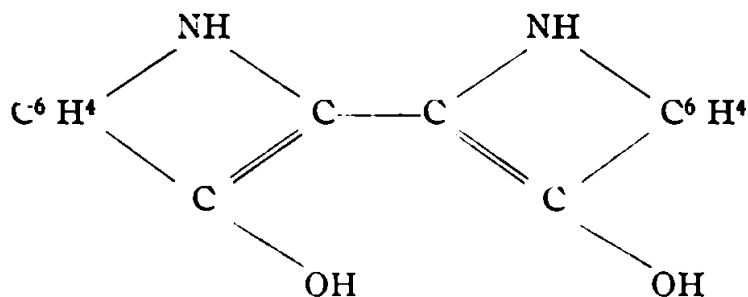
100 cc. de esta solución, que contiene aproximadamente 2 gramos de indigo blanco, fueron neutralizada con ácido sulfúrico en cantidad suficiente para eliminar el exceso de cal no combinada, filtrando con la mayor rapidez posible por medio de la bomba á vacío. Al filtrado se agregó 10 cc. de solución de sulfito de sodio al 6 0/0 y 5 cc. de bromuro de potasio al 10 0/0. Este baño preparado en tales condiciones revela, aunque no tan enérgicamente como el anterior, la imagen latente de una placa ordinaria al gelatino bromuro que había sido producida con luz ultravioleta de lámpara uviol y con ligero exceso de exposición.

La imagen presenta también en este caso un tinte griz azulado, adquiriendo un color mas azul al ser tratada por una solución de cianuro de potasio. Del mismo modo con un baño

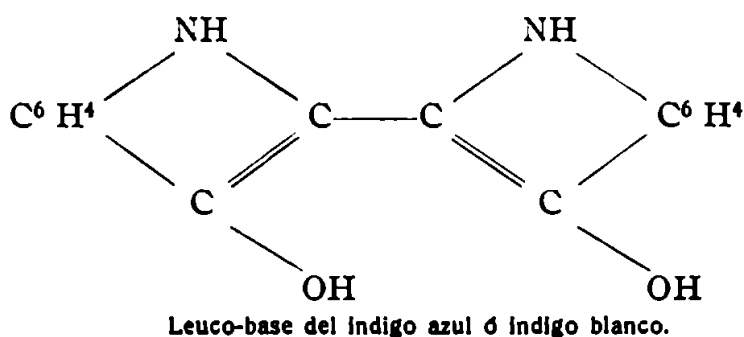
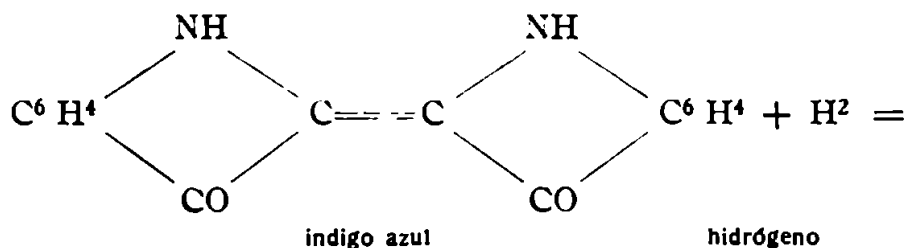
preparado con solución reciente de hidrosulfito de sodio tomó un color casi negro de igual aspecto que las imágenes que se obtienen con los negativos ordinarios.

El indigo reducido en estas condiciones parece que se comporta como la solución de indoxilo, engendrando en ambos casos indigo por efecto de la oxidación provocada por los gémenes ó constituyentes de la imagen latente.

La fórmula del indigo blanco, según Baeyer, es la siguiente:



Y que deriva por reducción del indigo azul como lo muestra la ecuación:

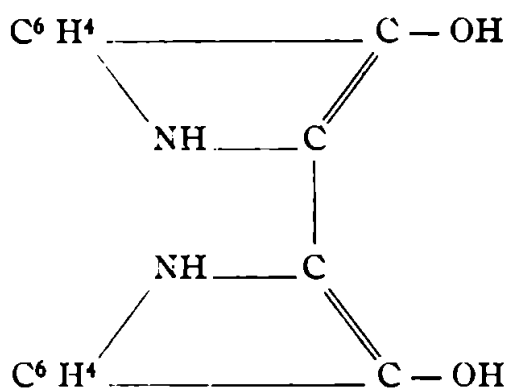


Este compuesto es fácilmente oxidable, aun mismo en contacto del aire y sobre todo si el medio en que se halla disuelto es alcalino.

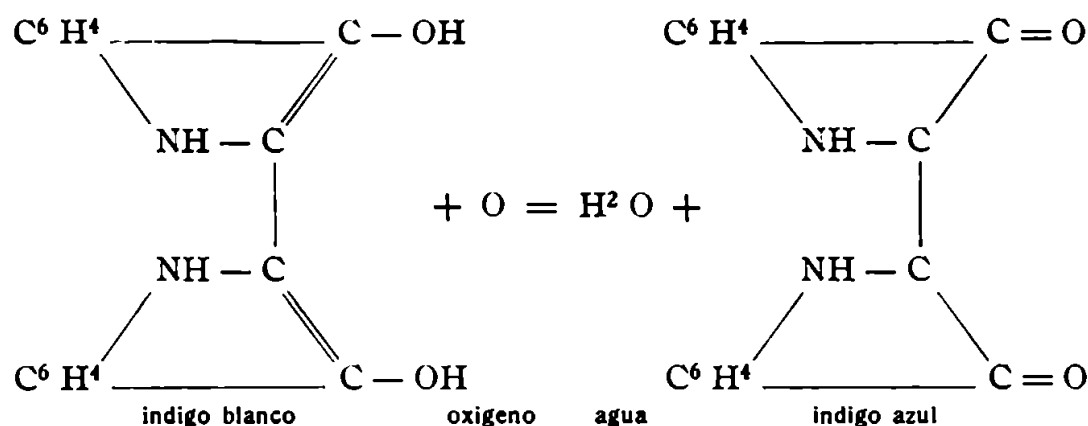
La presencia de dos agrupaciones hidroxiladas, en una posición que podría admitirse como teniendo una cierta relación á la posición *para* del núcleo bencénico, daría tal vez una expli-

cación respecto al poder revelador encontrado de este compuesto.

En efecto, puede obtenerse en la molécula de indigo blanco la siguiente configuración:



Esta interpretación tendría además la ventaja de explicar el fenómeno de la coloración en estas substancias. El indigo blanco, así considerado, por oxidación pasaría, á semejanza de la hidroquinona y otros compuestos análogos, á la función quínica ó sea al estado de coloración:



El interesante hecho observado por Desalme de que todos los reveladores son cuerpos quinonizables encontraría también en el ejemplo citado una nueva confirmación.

En el caso del indoxilo puede suponerse que la reacción se efectúe en dos fases:

1ª fase. — Dos moléculas de indoxilo por oxidación darían indigo blanco.

2ª fase. — Este, por una ulterior oxidación se transformaría, como hemos visto, en indigo azul.

A estas experiencias puede hacerse la siguiente observación:

En las condiciones operadas podría formarse una pequeña cantidad de indoxilo y á esta impureza debería el baño su propiedad revelatriz.

Aunque el método empleado de reducción es sumamente suave, no podría en realidad sospecharse que en tales condiciones se engendrara indoxilo. No obstante, actualmente hemos emprendido una serie de ensayos para obtener indigo blanco puro, exento completamente de indoxilo. Al mismo tiempo trataremos de indagar si el indoxilo mismo purísimo y al abrigo del aire puede desarrollar la imagen latente, porqué también podría sospecharse que el indoxilo actúe por el indigo blanco que pudiera contener como impureza de preparación ó accidentalmente por oxidación del aire.

Si de estos ensayos se comprueba que el indigo blanco purísimo, libre de indoxilo, desarrolla la imagen latente, la suposición anterior quedaría de hecho perfectamente fundamentada.

ENSAYO CON EL HIDRAZOBENCENE.

Se preparó una solución hidro-alcoholica conteniendo 1 gramo de hidrazobencene y á esta solución se agregó 10 cc. de solución de hidrato de sodio al 10%. Una placa fotográfica impresionada se desarrolló en este baño dando una imagen gris de plata metálica y coloreándose la gelatina intensamente de rojo.

La propiedad revelatriz manifestada por el hidrazobencene puede atribuirse á dos causas:

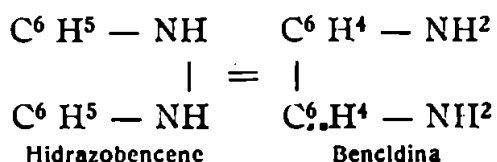
1° Debido á ciertas impurezas originarias de su preparación.

2° Considerando á este compuesto como un cuerpo *quinonizable*, respondiendo al enunciado de Desalme, podría interpretarse su acción revelatriz como debida á su configuración molecular.

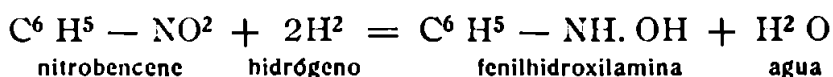
El primer punto ha sido investigado, tratando de poner de manifiesto las impurezas propias de este compuesto. Estudiando el método de preparación se observa que tres cuerpos, entre otros, pueden accidentalmente formarse: la bencidina, la fenilhidroxil-amina y el para-amido-fenol.

El primero se produce por una transposición molecular del

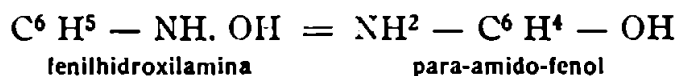
hidrazobencene, una especie de migración de los grupos NH (imidógenos) á la posición opuesta ó sea al vértice más alejado de los respectivos núcleos bencénicos que contiene.



La fenilhidroxilamina se produce siempre que la reducción no ha sido bien llevada.



Y el para-amidofenol por una transposición de este último compuesto, pasando el grupo NH ó el grupo HO al vértice opuesto y engendrando una función fenólica y amino fenólica al mismo tiempo.



Y como es sabido que ciertas substancias, encontrándose aun en cantidades muy pequeñas, pueden perfectamente desarrollar la imagen latente; por ejemplo, el para-amido-fenol ó la fenil hidroxilamina que pueden desarrollar una imagen visible, hallándose estos compuestos en un baño revelador que solo lo contengan en la proporción de 1 en 1.000.000, es fácil comprender por consiguiente, que cantidades insignificantes de los cuerpos mencionados que pueden hallarse como impurezas en el hidrazobencene, podrían conferirle á éste la propiedad revelatriz observada.

El hidrazo-bencene se obtiene por reducción del nitrobencene con el zin en un medio alcalinizado con soda cáustica. El éxito de la operación en el sentido del rendimiento y de la pureza depende de la agitación enérgica que debe acompañar á esta preparación. La reducción del nitrobencene en este caso no es total porque el reductor empleado actúa solo produciendo con dos moléculas de nitro-bencene una de hidrazo-bencene. Otro reductor cualquiera un poco más enérgico produce la rotura en esta última combinación en el sitio de unión de los átomos de nitrogeno dando dos moléculas de anilina. Como no es posible regular en absoluto estas reducciones se forman conjuntamente

otros compuestos, de los cuales ya hemos mencionados los más importantes.

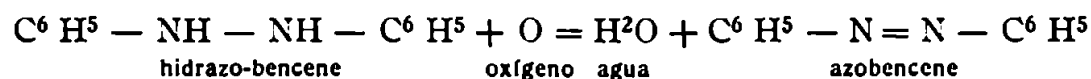
Imposibilitados por el momento de investigar éstas y otras impurezas, hemos dirigido nuestros esfuerzos en purificar con el mayor cuidado el hidrazobencene por repetidas cristalizaciones en el alcohol hirviendo.

Con el hidrazobencene así purificado, completamente incoloro y fundiendo entre 125° 126°, se preparó nuevamente el baño revelador, obteniéndose los mismos resultados.

El segundo punto subsiste siempre que la propiedad revelatriz sea debido al hidrazobencene mismo.

Respecto á la fórmula de constitución, despues de los interesantes trabajos de Lumière sobre las leyes que rigen la función revelatriz, se observa que dicho compuesto debe carecer de tal propiedad. Pero, como el indoxilo ó el indigo blanco revelan la imagen latente de una placa fotográfica, haciendo excepción por lo tanto á las leyes deducidas por A. y L. Lumière, del mismo modo el hidrazo compuesto podría hacer excepción y suponerse sn acción revelatriz debida á la formación, por oxidación, de compuestos estrechamente relacionados á los cuerpos de función quinónica.

El hidrazo-bencene puede considerarse como el leuco derivado del azobenzol, en el cual se transforma por oxidación.



Esta reacción se produce con suma facilidad, basta dejar la solución de hidrazobencene en contacto del aire para ver producirse una coloración roja que se intensifica poco á poco, y que es debida al azobencene que se forma gradualmente. Si se hace pasar una corriente de aire al través de la solución alcoholica alcalina de este compuesto se produce una transformación cuantitativa de éste en azobencene.

Por lo tanto siendo un compuesto oxidable y *quinonizable* (función quinona-azoica) podría por tal razón ocupar tambien su sitio en el nuevo cuadro de clasificación de los reveladores.

ENSAYO CON LA FENOLFTALINA Y LA MEZCLA DE DIMETIL-PARA-FENILENE-DIAMINA Y ALFA-NAFTOL.

Hemos tratado tambien de investigar si otras sustancias oxidables que no pertenecen á la familia de los reveladores pueden usarse como tal. De éstas hemos elejido dos que tienen mucho empleo como reactivos específicos de ciertas diastasas oxidantes: la *fenolftalina* y la mezcla de *dimetil-para.fenilene-diamina* y *alfa naftol*.

La fenolftalina es un compuesto de reducción de la fenolftaleína y se produce con facilidad al calentar su solución alcalina con zinc.

El procedímiento que pasamos á describir ha sido el seguido para obtener la fenolftalina pura:

3 gramos de fenolftaleína fueron disueltos en una solución concentrada de hidrato de sodio, agregando zinc en polvo y calentando hasta descoloración completa.

Filtrado y lavado el precipitado de zinc con agua un poco caliente. Se acidificó enseguida el filtrado alcalino con ácido acético hasta ligero exceso y la fenolftalina fué extraída con éter.

El reactivo así preparado podría ser usado directamente, agregando á la solución etérea un poco de soda ó potasa y unas gotas de agua oxigenada. En estas condiciones, en presencia de una diastasa oxidante, (peroxidasa) aparece la coloración roja ordinaria de la fenolftaleína alcalina (J. A. Kastle y O. M. Schedd).

En nuestros ensayos, hemos tomado una determinada cantidad de solución etérea y eliminado el éter por evaporación: el residuo constituido por fenolftalina fué disuelto inmediatamente en cantidad suficiente de solución de hidrato de sodio, y esta solución fué utilizada como baño revelador.

Placas al gelatino bromuro de plata impresionadas y sumergidas en este baño no han experimentado modificación visible alguna.

El ensayo efectuado con la mezcla de dimetil-para-fenilene-diamina y alfa-naftol ha dado resultado positivo.

Para preparar el baño de desarrollo hemos tomado por base el reactivo propuesto por Röhmann y Spitzer 1).

1) Pierre See, *Aplicaciones Therapeutique des oxidases et des metaux ferments*, p. 33 1905.

Para-fenilene-diamina	1.50 gramos
Alfa-naftol	1.50 ,
Hidrato de sodio	1.50 ,
Agua destilada	100 ,

En el cual hemos reemplazado la para-fenilene-diamina, que por si es un enérgico revelador, por su derivado dimetilado, y que según las leyes que rigen esta función, debe carecer de propiedades revelatrices.

Se utilizó para el baño de desarrollo, 25 cc. de reactivo así modificado, adicionado de 75 cc. de solución de sulfito de sodio al 10 %/o. Una placa impresionada se desarrolla normalmente en este baño, adquiriendo la gelatina, en particular en las partes que se forma mayor cantidad de plata reducida, un tinte gris azulado.

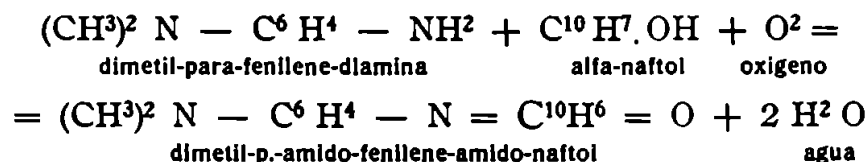
La solución se coloreó intensamente de violeta-pardo.

La formación de la materia colorante azul-violeta, llamada impropriamente azul de indofenol, se produce por una simple oxidación de la mezcla, hecha en cantidades equimoleculares, de dimetil ó solo para-fenilene-diamina y alfa-naftol en medio alcalino. El reactivo empleado contiene aproximadamente estas cantidades, puesto que la molécula de alfa-naftol de peso 144 equivale sensiblemente á la de dimetil-para-fenilene-diamina de peso 136.

Ahora bien, si los reveladores al actuar sobre la placa fotográfica experimentan una oxidación, provocando la reducción del bromuro de plata contenido en la emulsión sensible, la mezcla naftol-fenilene-diamina experimentará también una oxidación análoga, desde el momento que provoca el desarrollo en igualdad de condiciones.

Y como todos estos cuerpos se oxidan engendrando compuestos coloreados, así por ejemplo, la hidroquinona que se transforma en un compuesto quinónico; el pirogalol que dá purpurogalina; la para-fenilene-diamina en tetrazo-fenilene, etc., del mismo modo la mezcla ensayada debe oxidarse engendrando, á consecuencia de este proceso, una materia colorante que no sería otra cosa que el azul de indo-fenol mencionado.

La reacción puede representarse por la siguiente ecuación:



Es un derivado de la nafto-quinona-imida. desde que está demostrado que la acción de los ácidos es puramente hidrolítica, desdoblando por intermedio del agua, la molécula colorante en el compuesto diaminado de origen y en cambio del alfa-naftol, un derivado de éste: la 1.4 nafto-quinona.

Relaciones de estas propiedades con las diastasas.

Haremos ahora hincapié aquí sobre todo en las grandes analogías que se han observado entre el modo de actuar del sistema que constituye la imagen latente y de ciertos metales en soluciones coloidales.

Las propiedades oxidantes de los constituyentes de la imagen latente previstas y descubiertas por Homolka y ya demostrada, hicieron considerar como en estado coloidal la naturaleza de estos constituyentes y por consiguiente, pensar también *á priori* que grandes serían las analogías entre el modo de actuar de éstos con las diastasas, porque en efecto, se sabe que las soluciones de metales coloidales son oxidantes 1) y según Trillat esta propiedad es además favorecida por la presencia de materias colágenas ó aglutinantes.

Bertrand en sus bellos trabajos sobre la *lacasa* y la acción notable de las sales de manganeso, pone de relieve el rol que gozan los metales en los fenómenos de oxidación. Rol que ha inducido hasta admitir en general que todas las oxidasas contienen manganeso en combinación con una molécula lábil albuminoíde. Sarthou 2) demuestra también que el fierro es capaz de gozar en ciertas condiciones, en los fenómenos de oxidación, el mismo rol que el manganeso. Estriba esta conclusión en la presencia constante de fierro en las cenizas de una oxidasa; la *schinoxidasa*. Además Stoeklin y Wolf han preparado oxidasas artificiales á base de fierro de acuerdo con las experiencias de Sarthou.

Los autores precitados llegan por otra parte á poner de manifiesto que la combinación de ferrocianuro de potassio y sul-

1) G. Ferla, *R. O. de Chim. Pure et Ap.*, t. 12, 1909, p. 347, «Sur les propriétés oxidans des ferments métalliques».

2) Rôle du fer dans les phénomènes d'oxidation. Oxydases artificielles á base de fer Dr. P. Sarthou *Jour. de Ph. et Chim.* 1911 p. 54.

fato ferroso engendra una molécula fermento de ferrocianuro de hierro coloidal, dotado de un poder oxidante notable.

Estas experiencias aparte del valor que para nuestra teoría tienen, son de capital importancia desde el punto de vista de la química de los fermentos. Aportan conocimientos valiosos sobre la constitución de éstos y sobre su especificidad. En el caso citado estos autores reproducen los fenómenos oxidásicos con cantidades imponderables de materia, sintetizando en una palabra la enzima oxidante.

El ferrocianuro de hierro coloidal actuando en dosis de milésimo de miligramo puede provocar instantaneamente la transformación de la hidroquinona en quinona, del pirogalol en purpurogalina, de la p-fenilene-diamina en tetrazofenilene, etc. Es decir, la oxidación de cuerpos reductores ó de reveladores en el verdadero sentido fotográfico.

Las diversas diastasas artificiales no tienen la misma acción sobre los distintos reactivos. Así, el cianuro de hierro de Sarthou, actúa como una peroxidasa ordinaria en la descomposición del HI en presencia del agua oxigenada; pero, es incapaz en cambio de oxidar los polifenoles ó poliaminas aromáticas. El ferrocianuro de hierro tiene una acción particular sobre los polifenoles no teniendo acción sobre el HI. Esto indica que la especificidad de un catalizador oxidante es función de la combinación química ó de su estado coloidal. Esta conclusión concuerda con las últimas investigaciones de Wolf quien llega á resultados mucho más curiosos aun. Cambiando la reacción de medio operatorio transforma la molécula fermento peroxidasiástico en molécula fermento oxidásico, que gozan de propiedades de oxidasas naturales.

Estas observaciones muestran el papel que desempeñan los iones HO en estos fenómenos. Wolf, Stoeklin y Dony-Hénault han constatado que la absorción de oxígeno por un fenol, en presencia de una sal, es tanto más activa cuanto más fácilmente hidroxilable es la sal: en otros términos, cuanto más iones HO engendre. El poder oxidante de diversas sales es función entonces de su facilidad de disociación 1).

Estas son como vemos las condiciones exigidas en general por los fermentos oxidantes; estas mismas son las exigidas en el proceso de desarrollo de una placa fotográfica. El fermento latente actúa en medio alcalino como las oxidasas naturales.

1) Estas sales alcalinas que actúan de excitadores en los fenómenos oxidantes han recibido el nombre de *coenzimas*.

Las analogías entre las oxidasas artificiales á base de fierro, manganeso, etc., con el *fermento latente* y á su vez con las oxidasas naturales no pueden ser por consiguiente mas estrechas.

Añadamos aun, la imposibilidad de aislar al estado de pureza un fermento oxidante. Esta molécula no es dosable, todas las tentativas hechas en ese sentido han sido negativas. Las diastasas consideradas puras son mezclas de fermento y substancia inerte. De ahí que Gautier considere las diastasas como agentes quimicos sin organización sensible.

La forma coloidal es indispensable á la manifestación de la propiedad oxidante del fierro y del manganeso 1). Trillat establece á su vez que el estado coloidal del manganeso es el eminentemente propicio á las propiedades oxidantes de éste.

Recordemos sumariamente que en el estado coloidal hay suspensión de materia bajo una forma excesivamente tenue. Esta materia es dificilmente dissociable en sus iones, pero goza de una cierta conductibilidad eléctrica y posee un ligero poder osmótico. Es la tenuidad de la materia que hace su estado coloidal. Este estado, en suma, es una de las formas física de la materia y asi se explica la opinión de Arthus «Las diastasas deben ser consideradas nó como materia; sinó como propiedades de la materia.» La composición y las propiedades de los fermentos metálicos concuerdan completamente con esta manera de ver.

Todos estos hechos vienen en apoyo de nuestra interpretación, por eso la razón por la cual los metales coloidales son oxidantes más enérgicos en presencia de albúmina ú otros coloides y en un medio ligeramente alcalino, pueden perfectamente explicar el notable poder de reacción de los gérmenes que forman la imagen latente.

Está fuera de duda el rol preponderante de oxidación que desempeñan los metales en ciertas diastasas, tales como el manganeso, el fierro y el cobre. Bourquelot para explicar estos hechos piensa que dicha propiedad se extiende á la mayor parte de los metales que pueden dar varias combinaciones con el O. Como las diferentes teorías hacen todas gozar al metal un rol preponderante en las funciones diastásicas, que generalizando los hechos sostiene Bach 2) «de que la propiedad y energia de una diastasa es función de su esqueleto mineral.»

Por último Trillat corrobora lo anterior y demuestra, como

1) P. See, *Des oxidasas*, p. 163.

2) *Ibid*, p. 164.

dijimos, la influencia activante que ejercen las materias albuminoides, debida probablemente á que el metal se mantiene en un estado coloidal, eminentemente propicio á la oxidación 1). El mismo autor compara el poder oxidante de varios ensayos conteniendo uno de estos una pequeña cantidad de albúmina, y, esta última solución ofrece propiedades oxidantes más activas *bis á bis* de los polifenoles. La asociación del metal coloidal de una base y de un coloide como la albúmina, presenta entonces las condiciones mas favorable para que este metal produzca el maximum de efecto en un tiempo dado.

Inútil sería hacer notar aquí que en un estado de asociación casi análoga encuéntrase el gérmen de imagen ó mejor la plata en el caso considerado.

Por otra parte, Bertrand en un artículo titulado «Sobre las relaciones que existen entre la constitución química de los compuestos orgánicos y su oxidabilidad bajo la influencia de la *laca*» 2), reconoce que las sustancias que se oxidan mas facilmente pertenecen á la serie aromática y presentan en su configuración molecular por lo menos dos sustituciones hidroxiladas ó amidadas en sus núcleos. Y es cuando estas sustituciones tienen lugar en posición *para* que la oxidabilidad es máxima. Es menor cuando los grupos funcionales HO y NH₂ están situados en *orto*: siendo ésta casi ó nula cuando están situados en la posición *meta*.

Precisamente en ese mismo sentido A. y L. Lumière han encontrado la ley que rige el poder revelatriz de ciertos cuerpos orgánicos con respecto á los constituyentes de la imagen latente fotográfica.

Ademas otro hecho curioso que veremos enseguida muestra aun más esta estrecha analogia: la oxidabilidad de estos difenoles ó diaminas dependen según Bertrand, por consecuencia de la facilidad con la cual pueden transformarse en quinonas.

Exactamente lo mismo llega Desalme, en una memoria presentada al 5º Congreso Internacional de Fotografia efectuado en Bruselas en 1910 titulada «Sobre la teoria del desarrollo», quien llega á la conclusión que puede generalizarse la propiedad revelatriz de ciertos cuerpos orgánicos reductores, cuyas relaciones encontradas por A. y L. Lumière ya fueron estudiadas, agregando que éstas se extienden á todos los cuerpos quinoni-

1) P. See, *Des oxidadas*, p. 182.

2) *Ibid*, p. 183.

zables, es decir, susceptibles de transformarse en derivados *orto* ó *para-quinónicos*. Desde luego dichas analogías entre los constituyentes de la imagen latente y las funciones diastásicas no pueden ser mas estrechas.

Otra experiencia que detallaremos enseguida tiene con nuestra idea, que en parte hemos desarrollado, también íntimas relaciones.

Sabemos ya que los constituyentes de la imagen latente tienen propiedades oxidantes. Además, debemos agregar que en el proceso del desarrollo los reveladores se oxidan y adquieren la propiedad de insolubilizar la gelatina del fototipo negativo 1).

Lumiére y Seyewetz en una serie de investigaciones sistemáticas sobre la gelatina, sus propiedades químicas y las modificaciones que sufre en los diversos tratamientos fotográficos, señalan este hecho curioso; la gelatina no parece experimentar insolubilización apreciable si es introducida en un baño revelador durante el tiempo necesario para un desarrollo normal, es decir, 10' alrededor.

Este hecho prueba incontestablemente que los constituyentes de la imagen latente desempeñan un papel importantísimo sobre este fenómeno, sobre todo si se tiene en cuenta que esta insolubilización es apenas visible en las partes transparentes del cliché, siendo completa en las porciones que encierra una cantidad suficiente de plata reducida.

Para verificar si las reacciones que se suceden en el desarrollo son indispensables para producir la insolubilización de la gelatina introdujeron dichos autores hojas de estas substancias en un baño revelador á base de ácido pirogálico (pirogalol) por ser éste el reductor que posee en sumo grado acción tanante.

Si se reemplazan en la experiencia anterior las hojas de gelatina por placas fotográficas al gelatino bromuro, reveladas en un baño de desarrollo preparado con un reductor que no tenga la propiedad de insolubilizar la gelatina durante el proceso de revelación, se comprueba que la insolubilización no tiene lugar aun en las partes conteniendo mucha plata reducida. No es entonces por la sola presencia de la plata metálica que se produce la acción tanante ó insolubilización de dicho colágeno.

Estas experiencias muestran que la acción tanante, si se quiere, puede producirse fuera del proceso de revelación pero

1) *Bull. Soc. Franc. Phot.*, Lumiére et Seyewetz, 1906, p. 306.

no hay duda que este último activa considerablemente dicha insolubilización por lo menos en las partes que se engendra plata por reducción.

Para indagar si son los productos de oxidación, y no el revelador lo que determina la insolubilización, dichos investigadores ensayaron la acción sobre la gelatina de un compuesto de oxidación bien conocido; la quinona.

Este cuerpo que se forma con facilidad por oxidación de la hidroquinona se produce igualmente en el desarrollo cuando se usa un baño revelador á base de este último reductor.

Y en efecto constatan que una solución acuosa saturada en frío de quinona, insolubiliza la gelatina en poco tiempo en ausencia de aire, en cambio la hidroquinona en idénticas condiciones no tiene acción tanante alguna.

Con los resultados de estas experiencias dichos investigadores deducen que la razón por la cual facilitan la insolubilización se debe á que el revelador se oxida bajo la acción del bromo proveniente del Br Ag, y, que este producto de oxidación, que subsiste en presencia del sulfito de sodio, insolubiliza la gelatina como lo hace la quinona experimentada en contacto del aire.

Sin entrar á discutir esta última concepción que para los partidarios de la teoría del perbromuro y subbromuro, al asignar al bromo la propiedad de insolubilizar la gelatina, cuando se produce un exceso de exposición sobre todo, tendrían un nuevo y poderoso argumento, argumento valioso también para nuestro modo de ver, con la ventaja de interpretar más correctamente dicho mecanismo de insolubilización, teniendo en cuenta las acciones catalíticas de oxidación que pueden *engendrar los constituyentes de la imagen latente, considerados desde el punto de vista coloidal.*

En ese sentido concuerdan ciertas observaciones y conclusiones que de un estudio especial «sobre la producción del velo fotografico llamado «velo dicroico» hacen Lumière y Seyewetz 1). Al investigar las diferentes causas que producen el así llamado «velo dicroico» llegan á constatar que dicho velo no lo produce el Br Ag sinó un compuesto argéntico muy rico en plata reducida y conteniendo una pequeña cantidad de materia orgánica proveniente del substratum, y cuya composición química se aproxima notablemente al colargol.

1) *Mon. Scient.*, 1903, p. 393.

Gracias á éste y otros muchos hechos, probamos como vemos, que nuestra interpretación encuentra valiosos argumentos que la apoyan indiscutiblemente. Además, podemos hacer notar aquí que ninguna de las anteriores teorías explican porque la emulsión de Br Ag que ha experimentado la *maduración* es más sensible de aquella que no ha sufrido dicho proceso. Creen responder clara y sencillamente la mayoría de los investigadores suponiendo que las moléculas de Br Ag al aumentar de volumen adquieren por consiguiente una menor estabilidad, y por lo tanto, se hacen así más fácilmente atacados por las radiaciones luminosas. Pues como vemos esta interpretación tiene el mismo valor para todas las teorías emitidas; pero, sea dicho de paso ninguna de estas tiene en cuenta el estado particular que los granos de Br Ag pueden adquirir, o sea, el estado coloidal.

Siendo este uno de los tantos estados bajo los cuales se nos puede presentar la materia, las propiedades físicas y químicas deben considerarse teniendo siempre en cuenta este último estado. Así es fácil explicar porqué el fenómeno de maduración está sometido á condiciones de igual orden que el de los precipitados coloidales. Un pequeño exceso de temperatura, por ejemplo, produce una descomposición completa de la emulsión sensible. De ahí también el papel importante que desempeña la carga eléctrica del coloide soporte, que, en el caso considerado, es de igual signo al complejo coloidal de Br Ag. Además la influencia que en determinadas condiciones, pueden ejercer los electrolitos sobre la maduración encontraría también satisfactoria explicación.

La plata coloidal como constituyente normal de la imagen latente.

Sin duda que la teoría coloidal subsana en su mayor parte las deficiencias que presentan las anteriores interpretaciones y penetra más íntimamente en los procesos de maduración, impresión y desarrollo de la sal sensible de plata.

Sentado esto, creemos útil ahora introducirnos en ciertos detalles que sirven de apoyo también á nuestra hipótesis, respecto á como la luz actúa sobre los gránulos de Br Ag madu-

rado, Estas acciones puedan que permitan tal vez orientarnos á una solución aproximada del problema que considera, ya al substratum de la emulsión desempeñando el papel de sensibilizador ó simplemente el de soporte, sin provocar ninguna descomposición química. El Dr. Scheffer al estudiar la acción de la luz sobre el Br Ag 1) ha observado en sus investigaciones en el microscopio las modificaciones que experimenta el Br Ag durante su impresión y también aquellas provocadas durante el desarrollo, constatando, que en el momento que los gránulos de Br Ag son impresionados por la luz, se escapan de su interior, como por explosión, ciertas partículas de las cuales se deposita plata metálica, procedentes de los gránulos de Br Ag que no han sido modificados por la luz, los cuales son disueltos y reducidos por el revelador. Como quiera que los gránulos que han sufrido la acción luminosa no son ya solubles en el liquido revelador, resulta que en el caso de exceso de exposición no queda bastante bromuro soluble para que las partículas ó gérmenes puedan aumentar lo suficiente para producir una imagen vigorosa, lo cual explicaría el fenómeno de solarización. El Br Ag impresionado es entonces menos soluble en el reductor, esto concuerda con las conclusiones de Zavrieff 2) que dice: «en la mayor parte de los casos la acción catalítica resulta de una disolución reciproca del sistema considerado y del catalizador, disolución que facilita la transformación de manera á suprimir las resistencias pasivas.»

Las investigaciones de Scheffer aportan á la hipótesis coloidal nuevos argumentos en su favor de grande importancia, ademas contribuyen á esclarecer un tanto esta cuestión difícil y compleja, si tenemos en cuenta sobre todo que la luz posee propiedades catalíticas, propiedades estas de sumo valor con relación á este problema, puesto que pone de manifiesto una vez mas que dicho agente físico puede engendrar *núcleos activos* que Weigert denomina con justa razón *centros de reacción*. Este autor, en una memoria titulada: «Sensibilización fotoquímica de las radiaciones gaseosas y teoría de la acción catalítica de la luz» 3) propone una hipótesis que consiste en admitir la presencia en las mezclas de gases, en reacción á la luz, de un *catalizador heterogéneo*. En el cloro sometido á la acción luminosa se formarían moléculas complejas que el autor llama

1) *La Fot. Pract.*, 1908, p. 271.

2) *Revue Gen. de Chím. Pure et Ap.*, rapport, 1910, p. 466.

3) *Ann. de Physique*, 1908, t. 24.

núcleos de reacción análogos á los iones que la luz ultravioleta produce en el aire, y estos núcleos gozarían del mismo rol catalizador que demuestran las partículas de platino coloidal. La reacción se produce con una velocidad muy grande en las superficies de los núcleos de reacción, todo parece reducirse á una cuestión de difusión de los gases en los núcleos y á una velocidad de difusión.

Otro argumento importante de esta hipótesis es dado por el hecho que el cloro insolado guarda un cierto tiempo la propiedad catalítica, como si esta propiedad estuviera ligada á la presencia de centros que se esfuman gradualmente. Así, la reacción del cloro y óxido de carbono, engendrando cloruro de carbonilo es acelerada no solamente cuando se irradia el recipiente sinó también si se ha irradiado el cloro previamente en su trayecto hacia el recipiente. Un hecho mas curioso aun es que los núcleos de reacción creados por la luz en el cloro, pueden servir de catalizadores para otras reacciones bien diferentes, en reacciones, por ejemplo, que el cloro no goza de ningun rol químico 1).

La hipótesis de los centros de reacción pueden servir á explicar ciertas acciones catalíticas, aún cuando todos los cuerpos que toman parte en la reacción no son gaseosos. Es así que Weigert observa que el bromo sensibilizado por la luz *acclera la descomposición del agua oxigenada*. Los ferrocianuros irradiados por la luz visible adquieren la misma propiedad.

Es necesario aproximar estos hechos, dice Weigert, con el problema tan complejo de la imagen latente, quien cree que puede resolverse por la intervención de los núcleos de reacción creados por la luz. En una cubierta sólida estos núcleos son más susceptibles de guardar largo tiempo sus propiedades catalizadoras. La condensación, por ejemplo, de los vapores de mercurio sobre los antiguos daguerreotipos pueden suponerse provocados por la génesis de núcleos en el IAg insolado.

En vista de todo lo anteriormente expuesto se desprende una vez mas que las teorías lejos de excluirse en la mayoría de los casos se complementan. Pues, las ideas de Weigert nos induce á pensar que la luz puede producir núcleos de condensación, de reacción ó moléculas condensadas. Estas, producen primeramente la polimerización; y este polímero suponerlo engendrado en concomitancia con los gérmenes coloidales.

1) Fritz Weigert, *Radium*, 1908, p. 58.

Respecto ahora á las objeciones que podrian hacerse á la hipótesis coloidal, una de ellas sería, por ejemplo, en considerar que la energia luminosa no fuera capaz de producir en una sal sensible argéntica gérmenes ó partículas coloidales de plata.

En este sentido, pensábamos emprender una serie de ensayos minuciosos (que no nos fué posible llevar á cabo por muchos y serios inconvenientes) sobre sales de plata, experimentando la acción de las radiaciones ultravioleta con el objeto de poner de manifiesto la producción de plata coloidal procedente de la descomposición de la sal sensible, cuando al examinar un reciente trabajo de Svedberg, este investigador, con resultados positivos, habia obtenido éxito no solo con ciertas sales de oro sinó también hasta con ciertos metales como la plata 1).

De las investigaciones efectuadas por Svedberg 2), se deduce que las radiaciones ultravioleta tienen considerable influencia en la naturaleza del oro coloidal obtenido por la acción de algunos reductores sobre soluciones salinas de oro. Una solución de ácido cloro-aúrico es hecha alcalina y reducida por medio de la hidracina en presencia y en ausencia de radiaciones ultravioletas. El oro coloidal que así se obtiene está constituido en el primer caso por muy pequeñas partículas. Merece fijar la atención de estas soluciones que se caracterizan por las formas de las partículas coloidales muy uniformes y excesivamente pequeñas, dotadas de movimientos brownianos vivísimos 3).

No tengo para que decir que, con la producción de soluciones coloidales de metales por la acción de los rayos ultravioletas sobre ciertas sales sensibles, se posea un nuevo y valioso argumento en favor de la teoría coloidal.

SOBRE EL DESARROLLO DE IMPRESIONES LATENTES PRODUCIDAS SOBRE LÁMINAS METÁLICAS DE PLATA.

Basados en la producción de metales coloidales por la desintegración de éstos por la luz ultravioleta, hemos intentado grabar impresiones luminosas sobre placas metálicas de plata, con el objeto de comprobar la similitud de acción de los gér-

1) En realidad esta curiosa acción de la luz habia sido ya descubierta en 1889 por Leonard y Wolf, quienes haciendo actuar la luz ultravioleta sobre ciertos metales, observaron que estos experimentaban una especie de pulverización. - *Revue General de Scien*, 1910, p. 367.

2) *Jour. Chem. Soc.*, 1919, p. 509, t. 98.

3) Svedber, *Ber. D. Chem. Oess.*, t. 42, p. 4375,

menes coloidales así engendrados con aquellos que suponemos formando la imagen latente normal de una placa fotográfica.

Veamos sucintamente como opera Svedberg 1). Por una sencilla experiencia pone en evidencia, dicho autor, que la plata metálica, por ejemplo, produce en pocos minutos, si es sumergida en el agua bajo la acción de los rayos ultravioleta de una lámpara de mercurio, una solución, que examinada luego al ultramicroscópio nos muestra las características propiedades de las soluciones coloidales.

Inspirado además en los experimentos de Moser, quién demuestra que las radiaciones luminosas se imprimen en forma invisible sobre los metales, por ejemplo, placas metálicas bien pulidas expuestas bajo un *écran* perforado, y luego si se las somete á la acción de los vapores de agua ó de mercurio, se observa que éstos se condensan fuertemente en las partes heridas por la luz 2).

Por tal motivo he repetido las experiencias de este físico haciendo actuar solamente la luz ultravioleta de una lámpara á vapores de mercurio 3), sobre láminas pulimentadas de plata pura, bajo un *écran* tallado en forma de cruz.

El fin principal perseguido en estas experiencias estriba en la producción de gérmenes coloidales sobre las placas metálicas de plata. Y en vez de proceder al revelado por los vapores de mercurio ó de agua, he tratado de provocar la aparición de la imagen invisible por el desarrollo físico á igual modo de las placas al gelatino bromuro ordinarias que hubieren sido primeramente impresionadas y de la misma manera previamente fijadas. Los resultados de estos primeros ensayos pueden considerarse positivos, si bién, las impresiones obtenidas son muy débiles y confusas. Sin embargo, es posible siempre por desarrollo físico, diferenciar en la lámina de plata así experimentada, la parte correspondiente á la cruz. La visibilidad de ésta, previo el consiguiente tratamiento, se debe probablemente á la mayor precipitación de plata, contenida en el revelador físico, sobre las partes impresas de la lámina ó á una diferencia de color de esta plata precipitada.

El revelador empleado en estas pruebas ha sido preparado con sulfito de plata y para-fenilene-diamina, según la reciente fórmula de Lumière.

1) *Chem. Journ. Soc.*, t. 98, p. 28.

2) H. Vogel, *La Phot. et la Chim. de la Lumière*, 1883, p. 79.

3) Las Investigaciones de Svedberg hacen ver la importancia que conviene atribuir á la luz ultravioleta de la luz blanca.

En rigor no nos atrevemos á sacar consecuencias definitivas de ligeros ensayos, que haremos objeto de un mayor estudio práctico y, cuyos resultados publicaremos en oportunidad. No obstante estos ensayos experimentales nos conducen por ahora, tomando también por base la constatación de Svedberg en la desintegración de los metales por la luz ultravioleta, aceptar del mismo modo en nuestro caso, que la luz ultra provoca en los sitios que hiera desintegración del metal de plata, engendrado, gérmenes coloidales.

No deja de advertirse, aún suponiendo estos resultados negativos, la estrecha relación de este fenómeno con el de la imagen latente fotográfica. En efecto, las figuras de Moser, pueden concebirse por desarrollo provocado en la condensación de los vapores en las partes impresionadas, por las propiedades catalíticas de los gérmenes foto-coloidales de plata en esas condiciones producidos, á aquellos engendrados en el I Ag de los antiguos daguerreotipos.

Estas experiencias podrían ser tildadas de poco valor comparativo porqué las condiciones en que se opera son diferentes de las que rodean á la placa fotográfica ordinaria. Y como para nuestra interpretación éstas tienen especial importancia creemos oportuno mencionar otras, por ejemplo, las experiencias de Reinders, ya vistas al tratar la teoría de los subhalogenuros, que tienen también muchos puntos de contacto con nuestra hipótesis y hechas en condiciones más aproximadas á las exigidas por la sal sensible de plata de la emulsión al gelatino bromuro.

Para esto, propone dicho autor, hacer actuar la luz solar sobre soluciones acuosas amoniacaes de Cl Ag 1). En esas condiciones se obtiene un precipitado cristalino de color azul-indigo. Analizados estos cristales se constata en ellos la presencia de plata metálica que en determinadas condiciones llega hasta la proporción de 1 %/o. Como el color de los cristales cambia variando la exposición, deduce Reinders, que la plata reducida y ocluida en estos cristales debe afectar el estado coloidal. De ahí las legítimas conclusiones de este autor al suponer los supuestos sub-bromuros como simples soluciones de plata reducida, probablemente coloidal, en el bromuro no impresionado.

En realidad Reinders trataba de ponerse en las condiciones más cercanas posibles de las que rodean al compuesto argéntico sensible de la placa fotográfica con la intención de obtener un

1) *Jour. Chem. Soc.*, t. 97, p. 1062.

subhalogenuro de plata con las propiedades inherentes al supuesto subcompuesto de la imagen latente.

Lo curioso de estas investigaciones estriba en que la sensibilidad de las sales de plata aumenta en solución gelatinosa, debido según Reinders á la oclusión de la plata coloidal formada por la gelatina.

Lothar Wöhler y G. Rodewald 1) en la memoria anteriormente mencionada y titulada: «Viejos y nuevos sub-haloides» opinan también que las diferentes coloraciones que la luz produce en los halogenuros de plata se deba á partículas ultramicroscópicas de plata disueltas en el Br Ag normal.

Estas experiencias como acaban de verse han sido efectuadas bajo la acción de la luz blanca que si bien se acercan más á las condiciones exigidas por las placas fotográficas poseen radiaciones ultravioletas aunque los efectos no son los mismos. Luego en nuestro caso es bien admisible que la luz ultravioleta cuya acción se particulariza notablemente por la producción de metales coloidales, engendre imágenes invisibles en las placas metálicas experimentadas constituidas por gérmenes activos, capaces de provocar la precipitación, acelerando la reducción de éstos en sus soluciones salinas y en presencia de un reductor apropiado, sobre ellos.

Previas estas conclusiones y consideraciones veamos por otra parte las interesantes tentativas hechas con el objeto de investigar precisamente si era posible poner de manifiesto la existencia de partículas de plata metálica en una placa impresionada.

Propiedades y constitución de la imagen latente residual.

Neuhauss 2) trató de verificar por el nuevo método de investigaciones ofrecido por la visión de los objetos ultramicroscópicos, una diferencia de aspecto entre una placa expuesta normalmente de otra que no había sido sometida á la acción luminosa; considerando á ese germen de imagen (que puede provocar el desarrollo de ésta, si se fija previamente la placa

1) *Zelts Anorg. Chem.*, 1909, t. 61, p. 54-90.

2) *An. Int. Phot.*, t. 15, p. 53.

impresionada, por medio de un revelador físico) formado por trazas de plata metálica, como así lo suponen los partidarios de la teoría de la plata naciente, que según vimos al estudiar esta teoría, imaginan á ese germen constituido por plata proveniente de la disociación de la sal sensible por la luz.

Guiado por estas ideas Neuhauss en sus experiencias, no pudo descubrir la menor diferencia de aspecto entre una placa normalmente expuesta de otra que no había recibido acción luminosa alguna. Sin embargo, en una placa fuertemente expuesta, es decir, insolada hasta adquirir un cambio de color visible, una infinidad de puntos brillantes de color amarillo-rojizo se observan en el campo ultramicroscópico, probablemente constituidos por particulitas de plata metálica.

El método operatorio seguido ha sido el siguiente:

Como el exámen por el procedimiento de Siedentopf y Zsigmondy exige mucha luz, Neuhauss fija previamente las placas impresionadas ó nó, lava, y disuelve la gelatina de las emulsiones sensibles sometidas al ensayo con agua caliente. Estos líquidos gelatinosos eran los examinados al ultramicroscópio.

Sin conocer los resultados negativos de Neuhauss prometíamos en nuestra memoria preliminar presentada al IV Congreso Científico Pan-Americano efectuado en Chile en 1908, hacer un estudio experimental con el fin de poner en evidencia las partículas de plata coloidal que suponíamos contenidas en una placa impresionada. Tratando también de buscar un medio apropiado para hacer visible esas partículas coloidales (si existían) bajo el ultramicroscópio.

He aquí las conclusiones á que llegábamos:

«Si estas experiencias no dieran resultados positivos podemos aún suponer que dichas partículas existen; pero, que por su magnitud sean *amicroscópicas*. Entonces por un procedimiento análogo al de Zsigmondy, consistente como acaba de verse, en transformar estos gérmenes amicroscópicos en ultramicroscópicos por medio de una solución reductora conteniendo en suspensión el metal á precipitar sobre dichos gérmenes, estaríamos así, en condiciones, si la existencia de estas particulitas amicroscópicas es real, de ponerlas de manifiesto».

Y agregábamos: «Por otra parte, un estudio prolijo y comparativo de los agentes físicos y químicos que actúan sobre los constituyentes de la imagen latente y sobre ciertos fermentos solubles (oxidases) pueden también aportar nuevas pruebas sobre

la naturaleza íntima de este fenómeno.» Señalando de paso, «la importancia que tiene para este capítulo interesante de la fotoquímica, los estudios de la físico-química relativos á la constitución y propiedades de las soluciones coloidales.»

Sugerido por estas conclusiones y á pesar de los resultados negativos de Neuhauss, hemos tratado recientemente de indagar también por el método ultramicroscópico, la presencia de partículas coloidales en emulsiones de placas insoladas y fijadas.

Para evitar posibles objeciones hemos modificado el *modus operandi* de Neuhauss. En primer término, por presentar este procedimiento serios inconvenientes de técnica. En segundo lugar, la sal sensible de plata normal emulsionada, afecta por lo general el estado coloidal. Estas partículas no son totalmente eliminadas por el fijador, y por lo tanto, pueden presentarse en el campo ultramicroscópico con las propiedades inherentes á su estado y confundir así, los gérmenes activos por plata coloidal.

Por otra parte, el ultramicroscópio especial para la visión de tejidos coloides, adquirido al principio de este año por el gabinete de Historia Natural, me ha inducido á efectuar algunas investigaciones sobre placas á emulsiones maduradas de gelatino-bromuro de plata que han sido sometidas á la acción de la luz blanca 1).

De nuestras observaciones no sacamos conclusiones definitivas, puesto que, cuando se analizan placas fuertemente expuestas, recién es posible diferenciar en la gelatina las partes impresas de aquellas que no han recibido impresión luminosa alguna 2).

Otros hechos pueden argumentarse en favor de la hipótesis coloidal. Pero, el temor de alargar excesivamente esta tesis, me impiden analizarlos en detalles. Me limitaré en este lugar á estudiar rápidamente uno de los más importantes.

En un reciente trabajo presentado á la academia de Ciencias de Paris por Chanoz 3) y titulado «Des images révélées physiquement après fixation de la plaque au gélatino-bromure d'argent irradiée. Action isolées ou successives de la lumière et des rayons X», dicho autor expone:

1° Se puede admitir que una placa sensible excitada por

1) Debo agradecer á los señores Martin Doello Jurado y José J. Carbonell el empeño y ayuda que han demostrado en estos ensayos.

2) Estos primeros resultados, de ensayos recientemente iniciados, esperan una comprobación experimental más rigurosa.

3) C. R. 1911, t. 152, p. 1832.

las radiaciones (luz en rayos X), despues de fijada y lavada encierra *gérmenes activos*, capaces de provocar la condensación de la plata naciente, engendrada por el revelador físico utilizado. (Esto sería en suma el mismo mecanismo del invocado por Villar en sus bellas experiencias de los pseudo-fenómenos fotograficos 1).

Según estas mismas experiencias, es muy probable que sea factible la revelación de una imagen, despues de fijada, por otros reveladores á base de sales de plata.

Para una irradiación de corta ó media duración la placa sensible no presenta ninguna alteración *visible*, sea antes, sea despues de fijada. Para las fuertes irradiaciones produciendo una solarización pronunciada, se tiene: sabiéndose ademas que las placas intensamente irradiadas parecen antes del fijado más oscuras que las placas menos expuestas; que despues del fijado, las placas muy irradiadas no son del todo perfectamente transparentes, conservan un aspecto dicroico debido á partículas sólidas procedentes de la preparación argéntica.

Se ignora si los gérmenes invisibles 2) correspondientes á débiles exposiciones están constituidos por partículas derivantes de la sal de plata ó por modificaciones estructurales, creadas por esta sal transformada en la gelatina, ó aún todavía por estas dos causas reunidas. No se sabe de antemano si por irradiaciones solarizantes, existan otros gérmenes de las partículas sólidas hechas aparentes por difracción.

2º El agente fijador parece gozar un rol notable en la constitución de estos gérmenes activos, pues es posible variando su grado de concentración obtener imágenes despues de fijadas no idénticas.

La experiencia demuestra que la solución de hiposulfito á 0.33 ‰ es la que debe usarse para conseguir el maximum de efecto.

Reparemos en estos efectos y ocioso es decir que las conclusiones de Chanez no pueden estar más estrechamente ligadas á nuestra interpretación: esas partículas que producen la difracción dicroica son partículas coloidales 3),

1) *Bull. Soc. Fr. de Phy.*, 1908, p. 211-25.

2) La sal de plata es necesaria á la produccion de estos gérmenes: una placa desembarazada de su Br Ag, lavada, secada é irradiada, despues desarrollada físicamente, no da ninguna imagen. La gelatina no goza rol exclusivo; según Eder las placas al colodión se comportarían como las placas al gelatino-bromuro ordinarias, en lo que concierne á la luz.

3) Eso mismo lo suponen Lumière y Seyewetz al estudiar las causas que producen el velo en la placa fotografica denominado velo dióroico; pero, sin generalizar el hecho.

Ademas es bien notorio que para ciertos fermentos solubles el hiposulfito de sodio tiene acción *paralizante*, asi tambien para los fermentos metálicos. De ahí la influencia de esta sal sobre las propiedades y aún sobre la constitución de los gérmenes activos asi llamados por Chanoz. La proporción de 0.33 ‰, proporción óptima para el fijaje de placas antes del revelado, según este autor, es precisamente la que tiene escasa ó acción nula sobre los fermentos solubles tanto orgánicos como metálicos.

Acción de ciertas sales metálicas sobre el germen latente residual.

Nos hemos propuesto estudiar la acción de ciertas sales metálicas sobre los constituyentes de la imagen latente, con el objeto de investigar su naturaleza.

Hasta ahora los estudios que se han hecho en ese sentido no han tenido para nada en cuenta la acción que en primer lugar éstas pueden provocar en el halogenuro argéntico de la emulsión sensible no impresionado por la luz, por lo tanto, no modificado. Por otra parte, la acción directa, química ó física, que pueden producir estos compuestos sobre el coloide soporte gelatina, á saber; acción higroscópica, tanante, reductora, oxidante, hidrolizante, etc., ha sido tambien muy poco considerada.

El primer punto es el que trataremos en este lugar, empezando por estudiar la manera de comportarse de ciertas sales de oro, de fierro y de platino con el germen latente residual, sobre todo, la interesante propiedad reveladora del tricloruro de oro, pues sabemos que á la función revelatriz está intimamente ligada la constitución y propiedades de la imagen latente.

ACCIÓN DEL TRICLORURO DE ORO.

Homolka 1) con placas al gelatino bromuro de plata que habian sido impresionadas con exposición normal bajo un negativo común, sometidas á la acción del cloruro de oro en so-

1) Eder's Jahrbuch, 1905; *Investigations on the theory of the Photography Process*. Shepard and Kenneth mees, p. 266.

lución acuosa al 1 por mil, consiguió el desarrollo completo de la imagen latente producida en dichas placas. Oscila la duración de este desarrollo por lo general entre 15 y 20 horas.

Estudiando la acción de esta misma sal con los papeles aristotípicos, encontró que con sólo exponerlos á la acción de la luz entre 10 y 15 segundos y una inmersión de 2 á 3 horas en el baño de oro, obtenía el desarrollo completo de la imagen *semi-latente* con un tinte azul violeta intenso.

Mas rápido halló aún el desarrollo para los papeles á impresión directa á base de cloruro de plata 1).

Estas mismas experiencias fueron repetidas y efectuadas con placas fotográficas ordinarias al gelatino bromuro de plata (Lumiére-Jougla á emulsión lenta) impresionadas durante varios segundos por la acción directa de radiaciones ultravioletas de una lámpara uviol á 70 cm. de distancia y á travéz de una máscara de cartulina negra calada en forma de cruz.

Los resultados fueron satisfactorios, obteniéndose en diversas operaciones desarrollos completos de la imagen latente en 15 horas alrededor. Las placas fijadas en el baño de hiposulfito común y bien lavadas presentaban un aspecto algo dicróico; por transparencia azul verdoso y por reflexión amarillo rojizo.

Como puede interpretarse este desarrollo por la sal de oro de la imagen latente?

Para indagar esta interesante acción, hemos tratado en primer término, de provocar el desarrollo de placas normalmente impresionadas, pero habiendo éstas experimentado, antes de ser sometidas á la acción revelatriz del cloruro de oro, el proceso de fijación en el baño de hiposulfito de sodio, con el fin de eliminar todo el Br Ag no impresionado y lavándolas luego prolijamente para eliminar así hasta la más pequeña cantidad de hiposulfito.

Procediendo al desarrollo según lo anteriormente indicado no nos fué posible obtener en las placas así tratadas en 12, 24 y 48 horas, la mas mínima cantidad de oro reducido sobre la imagen latente; es decir, no se produjo imagen visible alguna.

Ahora bien, conociendo las propiedades debilitadoras ó destructoras de la solución concentrada de hiposulfito de sodio sobre la imagen latente ó sobre algunos de sus constituyentes, hemos recurrido al método operatorio recientemente aparecido

1) *Phot. Korresp.*, 1903, p. 452.

y recomendado por Lumiére y Seyewetz 1) para el desarrollo físico de placas impresionadas con exposición normal, pero previamente fijadas en un baño diluido de hiposulfito de sodio 2).

Estos autores han comprobado que las condiciones de fijación previa desempeñan un rol importante en el resultado final. Empleando, como hemos dicho, soluciones de hiposulfito cada vez más diluidas, observaron que un exceso de exposición se hace hasta cierto punto innecesaria. Efectivamente, con soluciones del 2 % de hiposulfito el coeficiente de sobre exposición deciente de 20 á 4 para las placas lentas 3),

Después de una serie de ensayos llegaron á obtener óptimos resultados con la siguiente fórmula de revelador físico.

A	{	Agua	1000 cc.
		Sulfito de sodio anhidro	180 gr.
		Nitrato de plata al 10 %	75 cc.
A	{	Agua	1000 cc.
		Sulfito	20 gr.
		Para-fenilene-diamina	20 »

La objeción que podría hacerse á las experiencias antes citadas respecto á la acción del baño fijador (hiposulfito concentrado), sobre los constituyentes de la imagen latente (detalle éste de lo más importante en la explicación de ciertos hechos), queda á nuestro juicio, salvada, si se recurre al fijado previo por el procedimiento mencionado.

Placas impresionadas de igual modo con las radiaciones ultravioletas de la lámpara uviol á vapores de mercurio, y tratadas por el método Lumiére-Seyewetz en lo referente al fijado han experimentado un cambio bien visible en presencia de la sal de oro.

Esto nos lleva á pensar que la imagen latente ó alguno de sus constituyentes se altera por la acción del hiposulfito de sodio cuando se hace actuar esta sal en soluciones concentradas.

1) *Comptes Rendus Académie Sciences*, 1911, t. 133, p. 102.

2) Una placa sensible impresionada por una exposición normal y tratada luego por el hiposulfito de sodio que disuelve el bromuro de plata ó descompone los subbromuros engendrados por la luz, lavada convenientemente, se vuelve transparente; tanto de distinguirse con mucha dificultad la parte con gelatina de la parte descubierta del vidrio, y no observándose traza alguna de imagen á simple vista. Sin embargo, si dicha placa es sumergida en el revelador físico (revelador conteniendo sal soluble de plata y un reductor) se ve aparecer una imagen cuya intensidad aumenta dentro de ciertos límites con la duración del desarrollo.

3) El sulfito de sodio parece dar con estas placas mejores resultados, pero el fijado de placas rápidas es excesivamente lento.

Esta manera de comportarse de la imagen latente podría hacernos también suponer ó admitir á ésta constituida por dos substancias.

En este sentido los dos aspectos que puede presentarnos la imagen latente; uno, puesto de manifiesto por el desarrollo con la solución de oro en placas impresionadas y sin fijar; y el otro, por el desarrollo al oro, si se recurre al procedimiento ya descrito, nos induciría, en suma, al conocimiento de la realidad de la formación de un complejo compuesto como constituyente, normal de la imagen latente. Sin embargo, veremos que dicha suposición, aceptada hoy por la mayoría de los investigadores no reposa en ningun hecho experimental, desde que, el germen de imagen residual puede perfectamente ser sensible á ciertos reactivos en determinadas condiciones, sin por esto, suponerlo constituido por dos ó más substancias.

Interpretando las experiencias antes citadas, podemos aceptar y deducir que la imagen latente del germen activo residual está formada por una sola substancia sensible al hiposulfito de sodio concentrado, puesto que, como hemos visto, el desarrollo físico con la sal de oro se hace factible en las placas fijadas de antemano, siempre que se utilice soluciones muy diluidas de dicha sal.

ACCIÓN DEL CLORURO DE PLATINO Y CLORURO DE HIERRO.

En las mismas condiciones y aún con exceso de exposición, tanto con la luz blanca como con radiaciones provenientes de luz ultravioleta de una lámpara uviol, no nos fué posible obtener con las soluciones de cloruro platínico (Pt Cl_4) y cloruro férrico (Fe Cl_3) al 1 ‰ respectivamente, en placas sin fijar y así tratadas, la más mínima traza de imagen visible. Estas sales á pesar de ser reducidas, cuando se hallan en solución, por las radiaciones luminosas en sus compuestos al minimum ó al estado metálico, como el cloruro de oro, no reaccionan sobre los compuestos modificados de la sal sensible de plata como este último.

Operando en condiciones análogas no nos fué posible tampoco obtener con las soluciones del Pt Cl_4 y de Fe Cl_3 imagen alguna, en placas impresionadas del mismo modo y que habían sido fijadas por el procedimiento antes expuesto.

Conviene hacer notar aquí que la acción de estos dos últimos cloruros es algo distinta. El primero, por ejemplo, cuando se procede al desarrollo físico de la placa conteniendo germen residual y que ha experimentado durante 24 horas la acción del cloruro férrico, el desarrollo se efectúa de igual manera en la oscuridad como en presencia de la luz. En cambio, la influencia de este agente se hace sentir para el desarrollo físico de placas tratadas por el procedimiento Lumière-Seyewetz descrito.

Así, placas impresionadas y fijadas, luego de eliminársele el hiposulfito por lavajes abundantes de agua y tratada por la solución platínica, se han desarrolladas en la luz y en la oscuridad en forma diferente. Hemos observado que en la oscuridad después de un desarrollo físico enérgico y continuado durante 24 horas, apenas es posible conseguir vestigios de imagen de un color blanco sucio.

Ahora bien, si la imagen latente ó sus constituyentes fueren simple y llanamente clorurados por las sales ensayadas, tendríamos que la acción final de estos cloruros estarían representadas gráficamente en dichas placas, desde que, tales compuestos son reducidos de la misma manera 1).

Para llegar á interpretar en forma aproximada como se producen estas reacciones es necesario tener presente ante todo la naturaleza y propiedades de la imagen latente. Para esto, iremos estudiando las acciones observadas, tratando de relacionar estas acciones con algunas de las tantas teorías emitidas que pretenden explicar la naturaleza íntima de dicho fenómeno.

Al estudiar las acciones de estos diversos cloruros sobre el germen activo residual hemos notado que dichos compuestos se comportan de distintas maneras. Teniendo en cuenta las analogías de ciertas propiedades manifestadas por estos compuestos supusimos *á priori* que tales cuerpos actuarían como simples clorurantes: pero este no es el caso.

Trataremos de dar aquí una interpretación lo mas aproximada posible de los fenómenos observados, sin perjuicio de examinar también las acciones que pueden producirse entre estas sales y diversos compuestos de plata.

En primer lugar, estudiaremos las opiniones vertidas sobre

1) Esta última acción se refiere solo á los cloruros de oro y de platino, que, como se sabe, son reducidos al estado metálico con facilidad por determinados reactivos y en ciertas condiciones.

la constitución de la imagen normalmente desarrollada y el germen activo residual.

En segundo término, las conclusiones que legítimamente pueden deducirse respecto á la constitución de dicho germen por consecuencia de la naturaleza de las reacciones que pueden engendrarse en las acciones observadas por los cloruros experimentados.

Sobre la composición de las imágenes fotográficas normalmente desarrolladas.

Homolka 1) supone que la composición de la imagen argéntica de una placa desarrollada varía con el revelador empleado. Explica la variación de color de la plata de la imagen, no por las modificaciones en el estado de división de la plata reducida, como suponen algunos, sino por una combinación de esta plata con el producto de oxidación del revelador.

Sterry 2) se inclina más bien á creer que la placa fotográfica impresionada contiene, en realidad, dos imágenes latentes; una, que denomina imagen inorgánica; la otra, imagen orgánica. La imagen inorgánica es la resultante de la precipitación de la plata reducida por el desarrollo químico (alcalino). La imagen orgánica, denominada así, por estar constituida por un compuesto orgánico (gelatina y halogenuro argéntico), es la que resiste al tratamiento previo del fijador hiposulfito de sodio cuando se recurre al desarrollo físico. Froelicher 3) no acepta tal diferenciación, y supone estas dos imágenes formando una sola, incluyendo la imagen inorgánica en la orgánica. Sin embargo, las opiniones vertidas con respecto á las existencias de varias imágenes latentes prevalecen y muchos investigadores basados en ensayos analíticos metódicamente conducidos, admiten de manera categórica que la imagen latente desarrollada no tiene una constitución homogénea; la suponen constituida por superposiciones de varias imágenes de composición diferente.

Lüppo Cramer 4), por ejemplo, en una serie de experiencias,

1) *Phot. Korresp.*, Febrero y Marzo 1907,

2) Cap. Froelicher, *Physique Phot.* p. 90.

3) *Ibid.*

4) *Ann. Gen. et Int. de la Phot.*, 1907, p. 54.

pone en evidencia que la imagen desarrollada de una placa fotográfica al gelatino bromuro está constituida, por lo menos, por dos sustancias; puesto que, por medio de reactivos apropiados, ha podido aislar plata metálica como principal constituyente y una combinación de plata con el bromuro de plata, probablemente un subbromuro, insoluble en los reactivos anteriores y en el hiposulfito de sodio. En realidad, este último compuesto es de naturaleza más compleja, pues el análisis constata, además de la combinación bromo argéntica, la presencia de un compuesto orgánico de plata. Esto mismo lo hacen notar Lumière y Seyewetz en un reciente trabajo 1). Por otra parte demuestran también estos autores que la imagen obtenida por desarrollo y fijaje de una impresión normal en placa fotográfica no está constituida por plata metálica pura, puesto que la insolubilidad de éstas en algunos disolventes, sobre todo la solubilidad incompleta de estas imágenes en diversos *debilitadores* (disolventes de la plata metálica) trae aparejada una diferencia de composición de la imagen residual; es decir, según el disolvente y la composición primitiva de la emulsión. En efecto, impresiones latentes en placas al gelatino bromo-yoduro, desarrolladas y fijadas en el hiposulfito de sodio, presentan al análisis, además de la plata metálica, una proporción notable de yodo y una débil cantidad de azufre. En cambio, en las placas al gelatino bromuro se constata solamente plata y azufre en una proporción mucho mayor.

Si en los baños de fijaje se reemplaza el hiposulfito de sodio por el cianuro de potasio, el producto de reducción de las placas al gelatino bromo-yoduro de plata contiene únicamente *trazas de yodo y un subcianuro de plata*; encontrándose este último compuesto igualmente en el producto de reducción de las placas al gelatino bromuro así tratadas.

Los resultados obtenidos por Lumière y Seyewetz no solo muestran que las imágenes latentes desarrolladas y fijadas no están constituidas por plata metálica pura, sino que éstas varían de composición según el fijador empleado. Además ponen de relieve que la composición química del germen latente residual debe ser diferente del obtenido por disolución de la plata de una placa que ha experimentado el desarrollo y fijado consecutivo. Esto es de suma importancia, porque es conveniente no relacionar las acciones de ciertos reactivos sobre el germen

1) A. et L. Lumière, *Revue de recherches Laboratoire Photographique*.

activo que resulta de disolver la plata reducida por desarrollo con el de la previa fijación de la placa impresionada.

Como veremos mas adelante, la pequeñísima cantidad de halógeno cuya presencia se atribuye á la existencia de ciertos compuestos de reducción ó de oxidación, es considerado más bien como un hecho accidental, porque es difícil eliminar todo el bromuro de plata incorporado en la emulsión, tanto por la acción del fijador como por los intensos y cuidadosos lavajes ulteriores. En cambio, en el caso de las placas al yodo y yodobromuro de plata desarrolladas y fijadas, la cantidad de halógeno encontrada con relación á la plata se halla en la proporción de 48.5 % alrededor. Y según Lumière y Seyewetz la plata reducida que forma la imagen parece formar con el yodo un subhalogenuro de fórmula $Ag_3 I_2$. En las placas comunes al gelatino bromuro de plata puro la imagen desarrollada no contiene *ni trazas de halógeno*.

En consecuencia, las diferencias encontradas en las placas desarrolladas, fijadas y tratadas luego por un disolvente de la plata para ser de nueva desarrolladas con el revelador físico, con aquéllas que son previamente fijadas, son debidas con toda probabilidad á consecuencias secundarias. El germen latente en los dos casos, tiene el mismo origen. Esta diferencia de composición estriba sin duda en la dificultad de eliminar toda la plata de la imagen desarrollada ó ciertos compuestos de reducción que pueden formarse, por cualquiera de los disolventes utilizados.

Además, esta plata, como lo demuestran las experiencias anteriores, no es pura, contiene según el procedimiento de fijación empleado, una cierta cantidad de halógeno, provenientes ya de inclusiones accidentales de partículas de bromuro de plata en plata reducida, ya debido á otros compuestos de reducción, que al ser insolubles en los disolventes de la plata se adhieren al germen residual formando parte de éste, ó constituyendo por si solo un nuevo germen bien distinto, por consiguiente, de los obtenidos por simple fijación de la placa previamente impresionada.

En cualquier forma, estas impurezas pueden actuar en mayor ó menor grado, acelerando ó provocando la reducción del compuesto argéntico contenido en el baño de desarrollo físico. Por otra parte quedan también interpretadas las diferentes suposiciones hechas para explicar porque la imagen ó imágenes de plata tratadas por diversos disolventes de este metal sin in-

tervención ulterior del fijador, tales como las sales céricas, bicromato y permanganato de potasio, persulfato de amonio, etc., en presencia de ácido sulfúrico, dejan siempre un residuo insoluble que pueden servir de gérmenes revelables.

PROPIEDADES Y COMPOSICIÓN DEL GERMEN LATENTE RESIDUAL.

De un resumen de las teorías de los procedimientos fotográficos 1), Cramer deduce que las modificaciones experimentadas por los halogenuros de plata, á raíz de su exposición á la luz, son de orden más complejo y funda su opinión sobre los resultados alcanzados en sus experiencias.

Placas al cloruro, cloruro-bromuro y bromuro no habiendo sufrido el proceso de maduración pueden ser, previa fijación en hiposulfito, desarrollada con un revelador físico aun habiendo sido impresionadas con una exposición normal. Pero, en cambio, éstas no se desarrollan si son tratadas antes por un disolvente de la plata metálica.

Con este ejemplo se demuestra que todavía subsiste en la cubierta sensible *trazas de plata*, que como núcleos de reacción ó de atracción actúan en presencia del revelador físico, precipitando plata por reducción.

Las placas extra-rápidas con sales de plata que han experimentados el proceso de maduración, se comportan de manera diferente.

Según Cramer, pueden desarrollarse, previo fijaje, con el revelador físico siempre que el tiempo de exposición sea mucho mayor del exigido por una experiencia normal. Es de este último resultado de donde Cramer deduce que la luz provoca en el caso de las placas citadas, en el primer momento una modificación molecular (física). La acción ulterior de esta radiación provocaría la formación de un subhalogenuro por liberación de bromo; sea una modificación atómica, es decir, química.

A nuestro juicio, las conclusiones anteriores de Luppó Cramer no tienen el mismo valor después de lo constatado por Lumière y Seyewetz con respecto á la acción debilitadora ó destructora del hiposulfito de sodio cuando actúa en soluciones concentradas, pues, en estas condiciones el fijador no solo destruye la imagen latente sino que es posible procediendo de este

1) Phot. Mittellunge, 1902.

modo revelar indiferentemente placas que han recibido una exposición normal de otras débiles ó fuertemente impresionadas, con desarrollos físicos ó químicos.

Ademas puede perfectamente admitirse que la acción de las soluciones concentradas de hiposulfito estriba que estas ataquen la plata que constituye la imagen en su mayor parte, formando con el bromuro ó cloruro los compuestos de Carey Lea, Reinders, etc., ó como constituyente normal de la imagen latente. De una manera análoga lo supone Namias en el caso del papel sepia 1).

En este papel, á diferencia de los otros papeles sensibles, tiende la acción de la luz á producir plata metálica por reducción del compuesto argéntico que contiene, cosa que no sucede en los demas papeles al cloruro á impresión directa, desde que en estos no se produce plata sinó un subcloruro ó otros compuestos de reducción. Por eso supone Namias que la imagen amarilla que se obtiene por impresión del papel sepia despues de un ligero fijaje al hiposulfito se halla constituida por plata, á pesar que ésta se presenta siempre de color negro ó gris parduzco. Debe recordarse que la plata es un metal que según las condiciones ó métodos empleados en su reducción afecta diversas coloraciones.

Carey Lea en sus clásicas investigaciones demuestra que la plata reducida y sobre todo cuando afecta el estado coloidal puede adquirir coloraciones muy variadas; rojo, violeta, azul, verde, amarillo, etc.

La imagen amarilla del papel sepia no parece contener, por consiguiente compuestos de reducción, que son considerados en el viraje al oro como la principal causa de reducción y precipitación de este último metal 2).

Namias se inclina más bien á creer que la pequeña cantidad de sulfuro de plata que se forma en el baño previo de fijaje es el que facilita, ó mejor dicho, provoca la precipitación del oro. Pero, si bien puede producirse una ligera sulfuración de la plata que constituye la imagen de tales superficies sensibles, se puede también perfectamente admitirse, como así lo suponemos, que la imagen se halla en realidad constituida por plata coloidal, por lo menos, en su mayor parte, y, como ésta tiene del mismo modo propiedades reductoras y tal vez en mayor

1) Namias, *Chim. Fotográfica*, t. 11, p. 205.

2) *Ibid.*, p. 207.

grado que si estuviera constituida por plata comun, queda de esta manera también explicada la facilidad del virado de estos papeles.

En un reciente trabajo titulado «Acción de la plata coloidal sobre el cloruro de oro: nuevo método de obtención de oro coloidal» 2), hemos puesto de manifiesto las intensas propiedades reductoras de la plata cuando afecta el estado coloidal. Además con el estudio de estas acciones se puede interpretar en forma satisfactoria el mecanismo íntimo del procedimiento de viraje y también el desarrollo de la imagen latente. Al mismo tiempo es posible alcanzar por este medio un conocimiento más profundo de la naturaleza misma del germen latente residual.

Por otra parte con estas experiencias se pueden explicar las diferencias observadas con respecto á la acción del cloruro de oro sobre ciertas emulsiones sensibles. Para esto, no es necesario suponer que el viraje se produce á expensas del subcompuesto engendrado por la acción luminosa. La facilidad del cloruro de plata, en particular, de reducir rápidamente la sal de oro cuando ha sido la primera fuertemente impresionada puede estribar en la producción de plata coloidal, pues este compuesto, sobre todo cuando se halla en presencia de una substancia orgánica, por la acción de la luz, engendra con suma rapidez plata reducida en este estado.

De ahí que las diferencias halladas por Cramer y muchos otros autores en las propiedades del germen latente residual, producidos en diversas emulsiones y en determinadas condiciones, son mas bien diferencias de orden cualitativo que cuantitativo.

2) *Anales de la Sociedad Científica Argentina*, t. 75, p. 41-48.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Como de todo el caudal de hechos, que acabamos de ver, puede inferirse que el desarrollo es debido á un fenómeno de catálisis; y comportándose las diastasas como agentes catalíticos, se infiere también una similitud de acción entre éstas y los constituyentes de la imagen latente.

Es bien notorio que el fenómeno íntimo del desarrollo se produce á base de una ínfima cantidad de materia, gozando como hemos visto, estos constituyentes, llamados gérmenes activos ó residuo de imagen, si la placa ha sido despues de impresionada fijada, la propiedad de transformar en tan débiles proporciones grandes cantidades de materia (oxidación del revelador por una parte, y reducción por otra parte del bromuro de plata incorporado en la emulsión sensible ó disuelto en el revelador). Hay entonces una desproporción entre el efecto y la causa. Y como se conocen ya las propiedades de un grupo de cuerpos llamados agentes catalizadores cuya singular propiedad es de aumentar en una proporción considerable la facultad que poseen un gran número de compuestos de entrar en reacción, actuando estos agentes en muy débiles cantidades y no experimentando ninguna modificación, por lo menos aparente; y siendo estos constituyentes catalizadores capaces de ejercer acciones catalíticas intensas, pueden ser también comprendidos por consiguiente, en la siguiente definición debida á Kohn.

«La catálisis no es más que una serie de transformaciones químicas intermediarias provocadas alrededor de un núcleo que es el catalizador».

Desde luego se puede legitimamente deducir que la luz engendra en el primer momento, en la emulsión madura del bromuro plata, el núcleo catalizador ó fermento coloidal,

Teniendo en cuenta los argumentos anteriores al respecto, y sobre todo las relaciones de metales coloidales de una parte, diastasas de la otra, produciendo efectos análogos, y considerada esta última, según la teoría de Bertrand, como una substancia albuminoidea sirviendo de soporte á débiles proporciones de metales, desde que ha podido constatar dicho autor, que fal-

tando el metal ninguna acción diastásica se manifiesta, la plata coloidal en el caso considerado, puede perfectamente, en presencia de albúmina ó gelatina, comportarse como un *fermento organo-metálico* artificial. Confirmaría esta manera de ver, el siguiente hecho, de lo más importante para nuestra interpretación, referente á la posibilidad de preparar diastasas artificiales y con la notable tendencia de actuar solamente sobre un determinado número de cuerpos orgánicos con funciones fenólicas y también la selección de éstos respecto á la posición de sus grupos funcionales (Sarthou-Stoeklin, Wolf, etc.). Esto muestran las grandes analogías de estas diastasas con el fermento coloidal de la imagen latente.

Este hecho de tanto valor, ha permitido á P. See 1) llegar á la conclusión que se puede en definitiva establecer el rol de las sustancias metálicas y la necesidad de su existencia en presencia de toda acción catalítica. Ocioso sería de nuevo repetir que esas condiciones son precisamente las que rodean al *fermento coloidal*.

Como vemos por todo este desarrollo no puede ponerse en duda la importancia que tiene el estado coloidal para interpretar un sin número de hechos inexplicables por las diversas teorías hasta el presente formuladas.

Un punto débil tal vez se presente á la hipótesis coloidal, á pesar que en este orden de ideas pueden explicarse de una manera completamente satisfactoria todos los hechos relacionados con la formación y desarrollo de la imagen latente, y, ese punto débil estriba en que nada podemos decir, en el estado actual de nuestros conocimientos, sobre el complicado é inexplicado fenómeno de la catálisis.

El estudio de las propiedades catalíticas ha tomado hoy una importancia considerable; y se admite no obstante lo mismo que pensaba Berzelius al principio del siglo pasado «las diastasas son catalizadores». De ahí que la fotoquímica, si bien en estos últimos años ha ensachado enormemente su campo de investigaciones, realizando progresos valiosos en sus diferentes ramas, poco, tal vez muy poco, ha adelantado en el estudio del proceso fotográfico.

Podríamos traer un mayor número de pruebas positivas en apoyo de esta hipótesis, pero, tememos irnos demasiado lejos, y por lo tanto salimos del modesto programa que nos había-

1) *Applications Therapeutique des oxidases et des metaux ferments*, p. 297, año 1905.

mos trazado al emprender este trabajo. Por eso hemos pasado por alto el estudio íntimo del proceso del desarrollo. Si se tiene en cuenta que un sinnúmero de teorías han sido emitidas para explicar dicho proceso y que éstas á su vez se contradicen á medida que se consideran á los constituyentes de la imagen latente, ya desde el punto de vista físico, ya químico ó fisico-químico. Por otra parte, como cada una de las teorías de la imagen latente pueden también interpretar dicho proceso de diversas maneras, nos encontramos en la imposibilidad de hacer, por consiguiente, un estudio crítico minucioso de conjunto que no está por el momento al alcance de nuestras fuerzas. Pues; «No hay que olvidar, como bien lo hace notar nuestro distinguido Profesor Gallardo en su tesis inaugural, el gran peligro que se corre acumulando hipótesis sobre hipótesis como un niño que levanta una torre de piedras. Llega un momento en que la colocación de cierto trozo, destruye el equilibrio y desmorona todo el edificio».

Creo que es tiempo de terminar, empero, quiero señalar antes la importancia que tienen para este capítulo interesante de la foto-química, los estudios de la fisico-química relativos á la constitución y propiedades de las soluciones sólidas y de las soluciones coloidales. Este será uno de los capítulos principales á seguir en las investigaciones futuras sobre la tan debatida constitución de la imagen latente.

Solo nos resta transcribir la memoria publicada en el Boletín de la Sociedad Lorraine de Fotografía y reproducida en «La Fotografía Artística» de Milan á fines de 1910 por el Dr. Thiebaut, quien sin conocer sin duda nuestro trabajo publicado en 1908 en los «Anales de la Sociedad Científica Argentina», t. LXVII p. 97 y sig., y presentado al Congreso IV de Chile, 1º Pan-Americano, en dicho año, llega á una parecida concepción dos años después aunque en realidad bien distinta, á nuestro modo de ver. Pero, dado el sin número de puntos de contacto que tiene con nuestra interpretación, transcribimos el trabajo de Thiebaut textualmente de su idioma original.

Reproduciremos también los conceptos vertidos por el Director de la Revista, Chev. A. Cominetti, sobre esta hipótesis:

«En photographie, comme dans toute les sciences, des pas de géant ont été faits, dans l'application pratique; mais l'on a trop négligé de faire un peu de lumière sur certains principes fondamentaux de cette meme science. Ainsi par exemple les hi-

potheses se sont multipliés autour de l'*image latente*, première base de tout le procédé négatif et positif, mais on n'est pas arrivé à une conclusion précise et définitive. A la théorie des *sous-sels* on oppose celle de *ossialoïdes*, tandis que la théorie physico-moléculaire est contrebalancée aujourd'hui par celle de la fermentation, très ingénieusement avancée par M. le Doct. H. Thiébaud, le savant écrivain de choses photographiques dans les principales Revues Française.

«Au lieu de donner ici résumé de la nouvelle théorie nous rapporten fidèlement l'article paru sur le Bulletin de la "Société Lorraine de Photographie de Nancy"».

L'IMAGE LATENTE FERMENT

Essai d'une théorie du développement.

C'est un fait bien connu que les émulsions au gélatino-bromure d'argent présentent, vis-à-vis des révélateurs notamment, des réactions très différents de celles du simple bromure d'argent. ce dernier, par exemple, noircit complètement au contact des révélateurs photographiques, même en l'absence de toute insolation.

M. le Professeur Guntz, de l'Université de Nancy, ayant pu obtenir à l'état pur un sous-bromure d'argent (expériences réalisées en 1904), démontra que ce sel réagissait vis-à-vis des révélateurs de la même manière et dans les mêmes conditions que l'image latente, c'est-à-dire que le gélatino-bromure insolé.

Il est donc assez plausible d'admettre que la lumière, frappant l'émulsion, a fait passer tout ou partie du bromure d'argent à l'état de sous-bromure, mais il est remarquable que la lumière n'a eu ce pouvoir que grâce à l'incorporation du bromure à la gélatine.

Les circonstances qui accompagnent la fabrication des plaques au gélatino-bromure, en particulier la nécessité du mûrissement de l'émulsion à une température de 40°, et le fait que l'émulsion, pour devenir sensible, a dû être lavée, puis desséchée, le fait aussi de détruire la sensibilité par l'action d'une chaleur trop forte, tous ces phénomènes montrent le rôle très important joué par la gélatine, rôle qu'elle doit sans doute à sa nature colloïdale.

Ainsi apparaît nettement aussi la personnalité bien tranchée des émulsions sensibles, chaque sensibilité d'émulsion, très constante, pouvant être considérée comme une race distincte de gélatine-bromure. Lorsque le colloïde change, la sensibilité et diverses autres réactions changent aussi: ainsi la méthode curieuse du développement après fixage, possible avec les émulsions au gélatino-bromure, ne l'est plus avec les émulsions aux albumino-bromures, tandis que cette méthode redevient possible avec les albumino-iodures d'argent. Il semble que toutes ces substances constituent des colloïdes bien différents les uns des autres, mais

ayant ceci de commun: que le sel haloïde d'argent de l'émulsions est passé lui-même à l'état colloïdal. Dans cet état, la sensibilité est fonction de la grosseur des grains.

Pour fixer les idées, considérons seulement les émulsions au gélatino-bromure d'argent. Ce qu'on sait de plus certain sur elles, c'est que, une fois frappées par la lumière, elles acquièrent la propriété d'oxyder les substances qui se trouvent à leur contact; en d'autres termes, l'image latente est oxydante. L'expérience suivante l'a nettement démontré.

L'indoxyl est un indigo décoloré par réduction; en s'oxydant, il redonne donc de l'indigo bleu. Or, une plaque au gélatino-bromure impressionnée fut plongée dans une solution aqueuse d'indoxyl (additionnée de sulfite de soude pour éviter une oxydation spontanée).

Une image apparut sur la plaque; elle était bleue, avec des reflets métalliques, formée partie d'indigo (indoxyl réoxydé) et partie d'argent réduit.

Conséquences:

1° - L'image latente est oxydante.

2° - L'image latente, en oxydant, s'est en partie réduite, c'est-à-dire détruite.

Le liquide de l'expérience ci-dessous était resté incolore, preuve que l'oxydation s'était bien faite au niveau même de l'image latente.

Or, un colloïde contenant un sel métallique et jouissant des propriétés oxydantes, semble bien être un ferment, une oxydase. Ce ferment, nous l'avons vu, se réduit, se détruit, lorsqu'il travaille, comme tous les ferments.

D'autre part, il ne suffit pas qu'un corps soit réducteur pour être un révélateur photographique: le sulfate ferreux ne révèle pas; le chlorure cuivreux, par contre, révèle.

Cette faculté, pour le gélatino-bromure insolé, de choisir ses révélateur n'est-elle pas une preuve de plus de sa nature ferment?

S'il s'agit de révélateurs organiques, ceux qui peuvent révéler doivent remplir des conditions très spéciales, bien mises en lumière par MM. Lumière et Seyewetz.

Cela est à rapprocher des propriétés des sucres qui, sous l'action d'un ferment donné, fermentent ou non, selon que leurs atomes de carbone sont en nombre pair ou impair.

La théorie classique du développement n'explique pas cette élection des révélateurs.

L'explication suivante du développement semble assez plausible: le rôle du révélateur est passif, c'est uniquement de s'oxyder au contact de l'image latente; il est la substance «fermentescible» la substance que fera fermenter l'image latente. Or, quand un ferment travaille, il se détruit, et l'argent réduit qui constitue l'image, serait simplement un produit de cette destruction, un résidu. Le sulfite sert de frein, pour empêcher l'oxydation spontanée du révélateurs.

Quant à l'alcali ajouté au bain, son rôle est de permettre l'oxydation du révélateur, les phénols et leurs dérivés ne s'oxydant bien qu'en milieu alcalin.

De plus, il met le ferment gélatino-bromure dans les conditions favorables pour travailler.

Il en est de l'image latente comme des oxydases du corps humain, par exemple, qui ne jouent leur rôle ni activent les oxydations organiques qu'en

milieu alcalin et sont reutralisées par un sang acide (arthritisme). Ajouter un acide à un bain de développement, c'est le rendre, en quelque sorte, arthritique.

En résumé, la lumière frappant l'émulsion, l'a élevée à la dignité de ferment, c'est-à-dire en a fait un corps très instable, et par là même très actif.

La théorie chimique classique du développement est elle-même obligée d'accepter la nature ferment de l'image latente. Comment, autrement, expliquer cette mystérieuse «action de présence» qui permettrait ce fait anormal: la décomposition de l'eau à froid par le révélateur?

La théorie que j'ai essayé d'ébaucher explique bien les phénomènes de surexposition et de renversement de l'image par solarisation: une action trop intense de la lumière sur le ferment gélatino-bromure agit comme un excès de chaleur, elle engourdit le ferment aux endroits touchés, d'où réduction incomplète, noirs insuffisants.

Mais en même temps il y a un voile général, parce que l'ébranlement communiqué par la lumière a été si intense qu'il ne s'est pas limité aux points insolés, mais s'est répandu dans toute la couche de la plaque sensible. Il y a eu comme une action continuatrice de la lumière sur les parties non insolés, qui sont alors devenues ferment à leur tour, au même titre que si elles avaient été insolés.

Pour une exposition plus forte encore, ces défauts du cliché s'accroîtront, les endroits non insolés noirciront extrêmement peu ou même pas du tout, tandis que les endroits non insolés prendront une activité sensiblement égale à celle que leur aurait donné une insolation véritable de durée normale. L'image viendra donc en positif.

Exagérons maintenant extrêmement l'action lumineuse. Alors les endroits directement touchés par la lumière, véritablement traumatisés, aurent été tués par cet excès de lumière. En ces endroits le ferment gélatino est mort et ne réagira plus que comme du bromure d'argent pur et simple, c'est-à-dire noircira en entier et définitivement, cette fois.

Pendant ce temps les endroits non insolés auront reçu un ébranlement déjà trop fort, seront à leur tour engourdis et ne donneront plus que des noirs de plus en plus faibles, c'est-à-dire qu'il tiendra à se reformer un nouveau négatif. Après quoi, c'est le voile total et définitif sur toute la plaque, c'est la mort de l'émulsion.

Un dernier mot, enfin, pour préciser la théorie.

J'ai dit que l'image latente était oxydante. C'est vrai, mais qu'est-ce que cela veut dire? Oxyder le révélateur, c'est lui fournir de l'oxygène ou lui permettre d'en prendre quelque part. D'après la théorie classique du développement, théorie chimique un peu simpliste, c'est à l'eau du bain que le révélateur prend l'oxygène dont il a besoin. C'est possible, mais cela me semble bien improbable!

Pour décomposer l'eau à froid il faut l'électricité ou des corps violemment instables, comme le carbure de calcium, par exemple.

Une simple dissolution d'un révélateur dans l'eau ne donnera jamais de dégagement d'hydrogène. Il est bien plus simple de penser que c'est le ferment gélatino lui-même qui fournit l'oxygène au révélateur, puisqu'il en contient dans sa molécule et que c'est précisément pour cela qu'il se détruit. Cette idée cadre bien avec la façon d'agir des ferments: le ferment et le corps fermentescible commencent par former entre eux une sorte de combinaison; ils s'embrassent pour ainsi dire comme deux lutteurs qui lutteraient corps à corps et qui ne se sépareraient que blessés et détruits tous les deux.

J'ajouterai que lorsqu'une partie du révélateur a déjà commencé à s'oxyder, c'est-à-dire à se souder en corps organiques de moins en moins complexes, le reste du révélateur encore intact, peut fort bien trouver dans ces déchets l'oxygène nécessaire pour s'oxyder à son tour.

DR. H. THIÉBAUT.

Del estudio de conjunto y particular que acabamos de hacer podemos deducir las siguientes conclusiones:

1° Las teorías físicas no están en condiciones por sí solas de explicar todos los hechos principales relacionados á las propiedades de los constituyentes de la imagen latente. El fenómeno de inversión por ejemplo, el proceso mismo del desarrollo, las propiedades revelatrices de ciertos cuerpos orgánicos reductores, etc., no pueden ser interpretados. Además, es necesario admitir que unicamente la sal sensible de plata impresionada es reducida por el revelador. Ya hemos visto al respecto como el germen latente residual es capaz por medio del desarrollo físico engendrar una imagen normal.

2° Las teorías químicas (perbromuro, subbromuro, oxibromuro y plata naciente) explican de un modo bastante satisfactorio la constitución de la imagen latente y muchas de sus propiedades, pero no la totalidad de los hechos principales; no interpretan, sobre todo, bien el modo de actuar de estos constituyentes respecto á los reveladores.

3° La teoría del perbromuro, si bien es la primera en interpretar las propiedades oxidantes de los constituyentes de la imagen latente es incapaz de dar siquiera una explicación aceptable en la propiedad revelatriz del cloruro de oro manifestada sobre la placa, previamente impresionada, antes y despues de fijada.

4° Admitiendo que las fotosales (fotocloruro ó fotobromuro) forman compuestos de *adsorción* ó una verdadera *solución sólida* de plata en el halogenuro argéntico, podría explicarse la acción destructora del tiosulfato de sodio, así como las reacciones que presentan los constituyentes de la imagen latente con los disolventes de la plata metálica por una parte y los disolventes del halogenuro argéntico por otra.

5° La plata y el cloruro ó bromuro de plata no forman ningun compuesto estable, aún á 100° y la suposición que los fotocloruros ó fotobromuros son halogenuros normales inquina-

dos por muy pequeñas cantidades de plata (trazas), es la que más concuerda con los hechos.

6º La dificultad de poder asignar una fórmula aproximada á la composición química de los supuestos subhalogenuros estriba precisamente que dichas soluciones sólidas no se verifican en proporciones definidas y presentan una composición dada según las condiciones de la experiencia.

7º Admitiendo el estado coloidal, es posible interpretar la insolubilidad de los constituyentes de la imagen latente residual en ácido nítrico, la destructibilidad de ésta por las mismas sustancias que anulan ó paralizan la actividad de los fermentos solubles (SH^2 , CNH , $\text{Cl}^2 \text{Hg}$, $\text{S}^2 \text{O}^3 \text{Na}^2$ *concentrado* etc.), y el desarrollo producido por el cloruro de oro.

8º Por el estudio de las propiedades de los fermentos (días-tasas oxidantes) es posible interpretar el modo de actuar de los constituyentes de la imagen latente respecto á los reveladores. En efecto, estos constituyentes poseen propiedades oxidantes análogas á las que se observan en los catalizadores coloidales (fermentos metálicos y solubles). Son sorprendentes estas relaciones y sea dicho de paso ninguna de las anteriores teorías pueden explicarlas.

Recordemos que en el caso de la *Iacasa*, Bertrand llega á la siguiente conclusión: «La oxidabilidad de los difenoles ó diaminas con sus grupos funcionales activos en posición orto ó para, depende de la facilidad con la cual pueden transformarse en quinonas»; es decir, la misma conclusión que Desalme deduce de su importante é interesante teoría del desarrollo.

Las leyes que rigen el proceso de la revelación deberán entonces buscarse en las propiedades de los elementos que constituyen la imagen latente, considerados como catalizadores coloidales.

9. La teoría coloidal puede, por lo tanto, subsanar en su mayor parte las deficiencias que presentan las anteriores interpretaciones y penetrar más íntimamente que aquellas en los procesos de maduración, impresión, inversión, retrogradación y desarrollo de la imagen latente. Además, con la teoría electro-lítica del desarrollo propuesta por Desalme y asimilada á esta hipótesis, es posible dar una interesante interpretación del mecanismo íntimo de las reacciones que se verifican en dicho proceso.



Buenos Aires, Noviembre 12 de 1912.

Presentada en la fecha, constando de 109 páginas.

PEDRO J. CONI
Secretario.

Buenos Aires, Noviembre 14 de 1912.

Pase á la Comisión Examinadora N° 22 para que se sirva estudiar la presente tesis.

JUAN F. SARHY
Decano.

PEDRO J. CONI
Secretario.

Señor Decano:

Los miembros de la Comisión Examinadora respectiva que suscriben, certifican haber estudiado la presente tesis y resuelven aceptarla.

EDUARDO L. HOLMBERG — ANGEL GALLARDO
— JULIO J. GATTI — HORACIO DAMIANO-
VICH — FRANCISCO P. LAYALLE — GUI-
LLERMO F. SCHAEFFER — FEDERICO W.
GÁNDARA.