

CAPITULO V.

ÉTER Y ALCOHOL.

Estos son, despues del piroxilo, ó piroxilina, los elementos mas importantes del colodion normal. Pertenecen á un grupo de hidrógenos carbonados cuyo radical compuesto básico, si bien poco conocido, se denomina *etilo*, y consta de cuatro equivalentes de carbono y cinco de hidrógeno, y tiene por símbolo C_4H_5 . El éter es el óxido de dicha base, y el alcohol, su óxido hidratado: es decir, químicamente hablando, que la única diferencia entre el alcohol y el éter es que aquel contiene un equivalente de agua en combinacion constitucional, al paso que este no tiene agua alguna. La base compuesta hipotética, etilo, entra en combinacion con varios alcalóides y ácidos, dando lugar á distintas combinaciones químicas. Acaso se halle envuelta en este hecho la explicacion de un sinnúmero de fenómenos desfavorables que se observan en el colodion sensibilizado—como, por ejemplo, su poca estabilidad á veces—y cuyo origen se ignora aun.

Algunos de los compuestos de la serie etílica son sales cristalizables; pero los mas de ellos son flúidos aromáticos y volátiles, llamados éteres.

A pesar de consistir, como ya hemos dicho, en un equivalente de agua la única diferencia que existe entre el alcohol y el éter, no se ha descubierto medio alguno directo por el cual se pueda obtener alcohol añadiendo al éter un átomo de agua, ni éter separando el agua del alcohol. En virtud, pues, de esto, se supone que la diferencia que existe entre la formacion del éter

solo y el éter hidratado, es debida á un modo distinto de agruparse los átomos constituyentes en ámbos cuerpos.

ÉTER.

El éter, llamado algunas veces, pero impropriamente, éter sulfúrico, se obtiene descomponiendo alcohol con ácido sulfúrico. Un método consiste en la destilacion de pesos iguales de alcohol rectificado (gravedad específica .835) y de ácido sulfúrico. Tan pronto como la mezcla entra en ebullicion, se forma un líquido incoloro y muy volátil, que es condensado en un recipiente rodeado de hielo ó nieve. Pero este método no es económico; el alcohol destila á una temperatura de 260° Fahr.; y si esta se aumenta mas allá de 310° , otro de los hidrógenos carbonados, el gas olefiante es engendrado, junto con otros cuerpos tanto líquidos como gaseosos. Por otro método se mantiene el ácido sulfúrico hácia 300° Fahr., y se hace entrar gradualmente en aquel una corriente de alcohol. De este modo se convierte una gran cantidad de alcohol en éter. Al preparar éter deben tenerse presente una ú otra de dos condiciones: con una de ellas se obtiene un éter impuro; con la otra, un éter rectificado. Hé aquí los pormenores:

Tómanse de alcohol, *cuatro pintas*; de ácido sulfúrico, *una pinta*; de potasa, *seis dracmas*; de agua destilada, *tres onzas flúidas*. Se añaden gradualmente en una retorta tubulada catorce onzas flúidas del ácido con dos pintas del alcohol, agitando á menudo para producir una mezcla íntima. Colócase la retorta en baño de arena, y en comunicacion con un condensador, por medio de un tubo largo, á fin de alejar de la llama cualesquiera vapores que escapen. Hay que tomar muchas precauciones para prevenir los accidentes que son muy susceptibles de producirse en la preparacion del éter. La temperatura debe llevarse tan pronto como sea posible á la ebullicion. Luego que se ha recogido media pinta de éter, se introduce gradualmente, por un tubo que se adapta á la abertura de la retorta y se sumerge en la mezcla, lo restante del alcohol añadido de dos onzas flúidas del ácido. Se continúa de este modo la destila-

cion hasta que se hayan recogido en el condensador unas tres pintas de éter.

El producto así obtenido contiene *ácido sulfuroso, ácido sulfúrico, ácido sulfoníco, y otras impurezas*; la mayor parte de las cuales se eliminan por rectificación, como sigue:

Añádase al líquido etéreo contenido en el condensador la disolución de potasa y agua destilada, agitándolos frecuentemente durante veinte y cuatro horas, el tiempo que deben conservarse en contacto en un frasco con tapon de vidrio. Trascorrido dicho espacio de tiempo, la disolución etérea sobrenadará, y podrá recogerse con una jeringa; hecho lo cual, se destilarán dos pintas de ella á una temperatura bastante baja y suave. En esto la gravedad específica será como de .750; y sometiendo una vez mas el éter á la rectificación, en cal viva recién quemada y cloruro de calcio, se podrá obtener de la gravedad específica de .720, ó aún mas baja.

En su estado de mayor pureza, su gravedad específica es de .713, y hierve á los 95°.

El éter sulfúrico del comercio no es suficientemente concentrado para el uso del fotógrafo; y para un artículo de entera confianza, se ocurrirá á los establecimientos en que se preparen productos químicos para fotografía. El éter, cuando su gravedad específica es de .720, hierve á 98°; y esta es la clase que por lo regular se emplea para hacer colodion. Conservado mucho tiempo, entra en descomposición, convirtiéndose parcialmente en ácido acético.

Es excelente disolvente de aceites, resinas, alcalóides, y tambien de ciertos metalóides, como, por ejemplo, del yodo, bromo, azufre y fósforo; pero no disuelve la potasa ni la sosa, lo cual constituye la principal diferencia entre el éter y el alcohol. Combínase con este en todas proporciones, y con un décimo de su volúmen de agua. Las impurezas que contiene son, como ya se ha dicho, ácidos, alcohol, agua y aceite de vino; la presencia de los ácidos se revela por el papel azul de tornasol; el alcohol se combina con agua que se le añade en exceso, y se precipita para formar la capa inferior. Decántase la capa superior, la cual contiene ya un décimo de su peso de agua; y esta

se separa por destilación con cloruro de calcio nuevo; los ácidos se separan por destilación con cal ó potasa; y es indicada la presencia del aceite de vino por el aspecto lechoso que toma el líquido etéreo cuando se le echa agua.

ALCOHOL.

El alcohol es el espíritu de vino rectificado de la gravedad específica de 0.835, que contiene ochenta y cinco partes de alcohol anhidro, y quince de agua. En su estado puro y anhidro, es el óxido hidratado de etilo ($\text{C}_2\text{H}_5\text{O}, \text{HO}$). Contiene seis equivalentes de hidrógeno, cuatro de carbono, y dos de oxígeno = $\text{H}_6\text{C}_4\text{O}_2$. Todas las sustancias sacarinas sometidas á la fermentación vinosa, dan origen á vapores alcohólicos, que, por destilación, se pueden obtener por separado y mas concentrados.

Por la fermentación vinosa se convierte azúcar enteramente en alcohol y ácido carbónico; y no puede obtenerse la exhalación vinosa mas que de azúcar, ó de otras materias químicamente convertibles en azúcar. El alcohol comun del comercio no es bastante concentrado para poderse emplear en fotografía, pues el agua que contiene determinaría la precipitación de una solución de piroxilina, ó produciría una solución opaca; por cuyo motivo tiene, lo mismo que el éter, que someterse á un procedimiento de concentración. El líquido del cual se extrae el primer alcohol es whisky, que, á mas de agua, contiene un aceite particular y cierta materia extractiva. Cuando se destilan cien galones de *whisky*, se recogen en el condensador unos cincuenta ó sesenta galones de alcohol, de una gravedad específica de 0.835. Por una segunda destilación, en que se tenga cuidado de recoger solo las primeras porciones y de graduar la temperatura de modo que no llegue á la de ebullición, se puede obtener alcohol de una gravedad específica de 0.825, que es el espíritu mas ligero que es dado conseguir por la destilación ordinaria. El alcohol en este estado contiene once por ciento de agua, y una pequeña cantidad de aceite fusel, ó hidrato del óxido de amilo.



Hé aquí el procedimiento por el cual se separa la mayor parte del agua restante :

Tómese *un galon* de alcohol del comercio ; *una libra* de cloruro de calcio recién hecho ; mézclense, y luego que el cloro de calcio esté disuelto, destílense siete pintas y cinco onzas flúidas. O tómese *una pinta* de espíritu rectificado ; y *diez y ocho onzas* de cal ; desmenúcese esta ; mézclese con aquel ; y sométase á una temperatura suave, hasta que la cal principie á apagarse, logrado lo cual se suprimirá el calor hasta que aquella se haya apagado completamente. Auméntese entónces la temperatura ; y destílense diez y siete onzas flúidas. El alcohol así obtenido, si se efectúa con cuidado la operacion, tendrá una densidad de 0.796.

Para disolver la piroxilina es preciso aprovechar una mezcla de los dos flúidos que preceden, pues ni uno ni otro basta por sí solo para efectuarlo ; pero las proporciones en que hayan de mezclarse, á fin de presentar el mayor grado de eficacia en fotografía, es problema que no se ha resuelto todavía de una manera absoluta. En habiendo un gran exceso de éter respecto del alcohol, el primer flúido disuelve con facilidad de uno á uno y medio por ciento de pólvora de algodón ; pero es de advertir que dicho exceso nunca pasa de dos ó tres por ciento, sin dar lugar á un precipitado en la disolucion. Por el contrario, si el alcohol, en su estado mas puro, se encuentra en la mezcla en mayor cantidad que el éter, disuelve fácilmente tres por ciento de piroxilina, dando un colodion de la consistencia conveniente : en esta última mezcla puede disolverse hasta ocho, y aún diez, por ciento del algodón, sin que por esto resulte depósito alguno en el colodion.

El papel que en este desempeña el éter es dar la debida consistencia á la película, la cual con frecuencia se despega entera del vidrio, debido á un exceso de dicho flúido ; además de esto, el éter se descompone con mas facilidad que el alcohol, y, por lo mismo, puede ser una de las causas de la poca estabilidad de ciertos colodiones ; y decimos *una* de las causas, pues sabido es que la principal reside en la piroxilina.

Es mas rápida la marcha de dicha descomposicion cuando el colodion se halla expuesto á la accion de la luz.

Descomposicion del Colodion.

La descomposicion del colodion normal ó sencillo, es un hecho fácil de averiguar ; pero la experiencia ha demostrado que los bromuros é yoduros disueltos en alcohol y éter puros, no se descomponen, con tal de conservarse la mezcla en frascos bien tapados ; ó si experimentan alguna descomposicion, será en un grado insignificante. El flúido no cambia sensiblemente de color, ni presenta indicio alguno de la presencia de yodo ni de bromo libre. Por lo demas, las soluciones de que se trata pueden conservarse por un espacio de tiempo indefinido, sin que por esto dejen de ser tan eficaces para sensibilizar la placa de colodion como si acabaran de hacerse. Nada justifica, pues, el atribuirse la descomposicion del colodion al éter ni al alcohol, ni tampoco á los yoduros ó los bromuros ; puesto que, como sean puros y convenientemente conservados, ninguno de aquellos, ora separado, ora en combinacion, se descompone de una manera perceptible. Mas Monckhoven insiste sobre la diferencia notable que hay entre un colodion normal acabado de hacer, y otro que lleve algun tiempo de preparado ; cuyo hecho ningun fotógrafo ignora ; y es esta la diferencia : Si á una placa de vidrio se le aplica una capa de colodion normal nuevamente preparado, sumergiéndola en seguida en una disolucion de nitrato de plata, exponiéndola luego delante de un modelo, y sometiéndola finalmente á la accion del flúido revelador, ó desarrollador, dicha placa no ofrecerá vestigio alguno de imágen ; y si, por el contrario, se usa colodion hecho hace algun tiempo, la placa, despues de sensibilizada, expuesta en la cámara y sometida, como ántes, á la accion del líquido revelador, presentará el retrato del modelo. Además de esta diferencia, hay otra, que consiste en que el colodion, al principio espeso y viscoso, se pone mas flúido al cabo de algun tiempo, y despide un olor á éter nítrico.

En visto de lo dicho, parece evidente que la descomposicion es determinada por la piroxilina, ó por alguna materia extraña que, en ciertos casos, aquella pueda contener ; y que una vez empezada la alteracion, los cuerpos recién formados actúan sobre los yoduros ó los bromuros, al introducirse estos, dan origen á

numerosas descomposiciones, según la mayor ó menor facilidad con que dichos yoduros ó bromuros se alteren.

Decidada la cuestion anterior, pasaremos á examinar las diferencias que hay entre un colodion yodurado recién hecho, y un colodion yodurado hecho hace algun tiempo. Hélas aquí:

1.º El primero es mas sensible á la luz que el segundo.

2.º A pesar de su mayor sensibilidad, el primero no produce imágenes tan claras, es decir, con las sombras tan profundas, como lo hace el segundo; y dichas imágenes, despues de reveladas por el sulfato de protóxido de hierro, no pasan de ser unos retratos de superficie.

3.º Si, en el procedimiento seco, se lavan placas con colodion fresco acabadas de sensibilizar, no aparecen las imágenes; por el contrario, placas con colodion viejo pueden lavarse, sin que por ello dejen de salir las imágenes.

4.º Las sombras, en las imágenes reveladas por el protosulfato de hierro, se disuelven *por completo* en ácido nítrico, si la capa es de colodion nuevo; y solo *parcialmente*, si la capa es de colodion viejo.

5.º El colodion recién hecho es incoloro, ó poco falta para que lo sea; al paso que el hecho hace algun tiempo tiene un color rojo, tan subido, á veces, como el de una disolucion de azúcar quemado.

6.º El colodion recién preparado solo tiene un olor á alcohol y á éter; mientras que en el viejo se percibe un olor característico á éter, y que recuerda algun tanto el de ácido nítrico y de aldehida.

Al precipitado Monckhoven se le debe la enumeracion de estas diferencias en yuxtaposicion, y con una exactitud que será reconocida por mas de un fotógrafo.

Otra cuestion se presenta aquí, no ménos importante que las anteriores, á saber: ¿Qué sustancia en disolucion comunicará al colodion recién hecho aquellas propiedades que, en el actual estado de la ciencia, solo se adquieren con el tiempo? Mr. Hardwick ha propuesto el azúcar de uva, la glicirrhicina y la nitro-glucosa; pero dice, que si bien es verdad que dichas sus-

tancias aumentan la fuerza é intensidad del colodion nuevo, disminuyen su sensibilidad, portándose en esto del mismo modo que la sustancia, sea cual fuere, contenida en el colodion alterado.

Advierte además el referido Hardwick, que, al emplear aquellas materias con objeto de obtener en las imágenes sombras mas marcadas, debe andarse con el mayor discernimiento, si no se quiere lograr semejante ventaja á expensas de la estabilidad del retrato. Pero la nitro-glucosa se considera como impureza en la piroxilina, á cuya sustancia es, por otra parte, análoga; y se prepara con ácido sulfúrico, ácido nítrico y *azúcar*. El leñoso y la celulosa, tratados por ácido sulfúrico ó nítrico, dan azúcar; de suerte que, en la preparacion de la piroxilina, se forma al mismo tiempo azúcar de uva, y por la accion continuada de los ácidos, se produce *nitro-glucosa*. Existe, pues, en el colodion un compuesto duplo, según se demuestra cuando, añadiéndose agua, se forma un precipitado, una de cuyas partes es fibrosa, y gelatinosa la otra.

Pero queda, al parecer, probada la identidad de la sustancia desconocida con la nitro-glucosa, por las propiedades idénticas de entrambas. La disolucion de nitro-glucosa en alcohol es incolora, tiene un olor alcohólico, y *no ataca* (en este estado) al colodion, ni á ninguna solucion alcohólica de nitrato de plata; pero, pasados algunos dias, se tiñe *rosado*, despide el olor característico de colodion viejo, y comunica ya al colodion nuevo todas las propiedades de aquel, determinando un precipitado en la solucion alcohólica de nitrato de plata. Von Monckhoven se ha convencido, además, de que el precipitado formado en el colodion viejo con una solucion alcohólica de nitrato de plata, es seis veces tan voluminoso como el que resultaría del yoduro de plata, y que tiene las mismas propiedades que el precipitado que la nitro-glucosa rosada determina en la solucion alcohólica de nitrato de plata.

Preparacion de la Nitro-Glucosa.

A una mezcla de dos onzas flúidas de ácido sulfúrico y una de ácido nítrico, añadase una onza de azúcar en polvo. Agí-

tese por espacio de unos minutos; y no tardará en formarse una masa tenaz, que se separará del fluido, y se lavará en agua caliente hasta que haya desaparecido todo vestigio de ácido. En la preparacion de esta sustancia, deben mantenerse los ácidos á una temperatura muy baja.

El colodion sensibilizado con yoduro de amonio, es el ménos estable de todos; miéntras que el yoduro de cadmio da el mas estable. Un colodion en que sea mayor la cantidad de alcohol que la de éter, tiene mas fluidez y mas estabilidad; se adhiere bien al vidrio; se extiende uniforme y perfectamente: en una palabra, no presenta ningun vicio de estructura al enfriarse.

CAPÍTULO VI.

SENSIBILIZADORES PARA COLODION—YODUROS Y BROMUROS.

LAS sales con que se sensibilizan el colodion para recibir la impresion actínica, ó química, son los yoduros y bromuros de diversos metales, como, por ejemplo, el potasio, sodio, amonio, litio, zinc, hierro, calcio, cadmio, etc.

Los yoduros y bromuros solubles en éter y alcohol son los únicos que pueden emplearse para la sensibilizacion del colodion, á fin de producir, por descomposicion en la capa, y sobre ella, un yoduro y un bromuro de plata, insolubles ámbos.

Siendo tantas y tan variadas las sales entre que escoger, difícil es determinar cuál de ellas reune mas ventajas; así, no es de admirarse que hasta el dia no se conozca ningun yoduro ni bromuro que sean superiores á todos los demas. Si fuesen todos igualmente aplicables en fotografia, desde luego concederíamos la preferencia á los mas económicos. Por ejemplo, si, en igualdad de peso, se vendieran todos los bromuros é yoduros á un mismo precio, elegiríamos aquellos cuyo equivalente es menor; pues, miéntras menor es la proporcion en que se combina una sustancia química, menor es la cantidad que de ella se requiere para producir un efecto dado. Si nos dejáramos guiar por esta última circunstancia, el yoduro y el bromuro de litio reunirían mas votos á su favor, y despues del litio se presentarian el magnesio, amonio, calcio, sodio, hierro, zinc, potasio, cadmio, etc. Otra condicion que importa tener en cuenta es la solubilidad de los respectivos cuerpos en una mezcla de éter y alcohol; y finalmente, debe examinarse el grado de estabilidad de cada uno de