

**MALA REPRODUCCION  
POR DEFECTO DEL ORIGINAL**



**197620**

**PATENTE DE INTRODUCCION**

cuyo registro se solicita, por DIEZ años, a favor de la SOCIEDAD ESPAÑOLA DE METALES PRECIOSOS S.A., residente en Madrid, calle de San Marcos nº 3, por: «PROCEDIMIENTO DE ELECTROLISIS DE LOS METALES EN SOLUCIONES MUY DILUIDAS, ESPECIALMENTE DE LA PLATA DE LOS BAÑOS FOTOGRAFICOS».

**MEMORIA DESCRIPTIVA**

El invento consiste en un procedimiento de electrolisis que permite, en particular, la recuperación en estado metálico de la plata de los baños fotográficos de fijado, con regeneración consecutiva de dichos baños.

5            Se ha intentado esta electrolisis varias veces, pero los diversos aparatos y procedimientos propuestos, por agitación o por electrolisis fraccionada, no han tenido aplicación industrial notable, ya a causa de su complicación ya, sobre todo, porque eran incapaces de evitar las reacciones secundarias, en particular la formación de sulfuro de  
10            plata y de hidrógeno sulfurado, que alteran a la vez el depósito de metal y los baños, provocando, incluso en pequeñas cantidades, graves accidentes a las imágenes.

15            El procedimiento que constituye el objeto de esta solicitud y que es un perfeccionamiento en la solicitud de patente numero            evita en absoluto toda formación de cuerpos sulfurados. Permite tratar soluciones incluso muy diluidas de los pequeños industriales fotógrafos, lo mismo que las más concentradas de los grandes talleres y estudios  
20            cinematográficos, con ayuda de un aparato sencillo y sin dispositivos mecánicos.



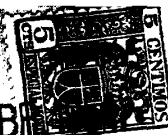
La solicitante ha llegado a la conclusión de que para evitar la formación de los cuerpos sulfurados, era preciso emplear una técnica electrolítica particular que implica la utilización de tensiones muy bajas y muy estables, y de una diferencia de potencial máxima, o punto crítico, determinada con gran precisión, entre el cátodo y el electrolito.

Mientras que las electrolisis industriales de metales no se regulen más que en intensidad y presentan a menudo, en el curso de la operación, variaciones de tensión del orden del voltio y que los análisis electrolíticos en los laboratorios no se consideren seguros más que cuando las diferencias de los potenciales de descarga son al menos de 100 milivoltios, la técnica en cuestión se basa industrialmente sobre regulaciones de tensión de 20 milivoltios aproximadamente al rededor del punto crítico.

En efecto, la experiencia ha demostrado que en los medios hiposulfitados tales como los baños de fijado, hay una gran reducción del potencial de descarga de los iones Ag y que luego el potencial de descarga de los iones H se encuentra también rebajado por la presencia del depósito de plata granuloso en el cátodo, participando dicho depósito en una reacción del hidrógeno nascente sobre el hiposulfito, que desemboca en la formación de un sulfhidruro de plata negro según la reacción:  $SO_2(ONa) (SNa) + H + Ag = SHAg + SO_3Na_2$

En tales baños, la electrolisis de la plata comienza por tanto, para una pequeña tensión entre el cátodo y el líquido, pero la sal de plata está en cantidad pequeña, provocando un pequeño aumento en esta tensión, la descarga de los iones H y el desarrollo de la reacción indicada.

Si la tensión se eleva todavía (prácticamente a 200 milivoltios por encima de aquella a la cual comienza la reacción indicada), hay reacción directa del hidrógeno sobre la solución con formación de ácido sulfhídrico y precipitación

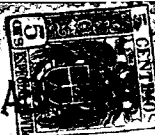


abundante de sulfuro de plata en el seno del líquido.

La tensión crítica de electrolisis de los hiposulfitos dobles de plata y de sodio de la fijación, cuya noción y determinación son capitales en el presente procedimiento, es la diferencia de potencial entre el cátodo y el electrolito a partir de la cual comienza la reacción indicada en la fórmula. Esta tensión es muy baja; no deja más que un margen restringido entre una precipitación prácticamente suficiente de la plata por unidad de superficie de cátodo y la sulfuración, sobre todo en baños pobres. Varía ligeramente con la temperatura, el pH de los baños, su composición inicial y la presencia de cuerpos introducidos por las operaciones de fijación. Es notablemente más elevada cuando el baño tiene un fuerte contenido en plata. Pero como éste contenido es difícil de conocer continuamente y la electrolisis tiene como resultado disminuirlo sin interrupción, es preferible operar en las proximidades de la tensión crítica misma, es decir, de la de un baño considerado cuando su contenido en plata tiende hacia cero. Se evita así, con seguridad, toda sulfuración, cualesquiera que sean las variaciones de la solución; los aparatos simplificados pueden funcionar sin vigilancia y sin necesidad de tomar precauciones; no puede tener lugar otra reacción que la precipitación de la plata, estén los líquidos inmóviles o agitados, o sean ricos o pobres en plata.

La tensión crítica mínima tiene un valor casi uniforme para todos los baños de fijado. Es muy próxima y, prácticamente es la misma, a la de un baño que no contiene más que un decigramo de plata por litro. El valor es cercano a 330 milivoltios.

Cuando se opera según este procedimiento, siendo muy pequeña la tensión, la intensidad de la corriente y, por consiguiente, el depósito de metal disminuye con mucha rapidez cuando baja la tensión, incluso muy poco, por debajo del



punto crítico, pudiendo una disminución de 20 milivoltios reducir la corriente y, por consiguiente, el rendimiento de un aparato, en 50%. Por tanto, es preciso acercarse mucho a la tensión crítica mínima y hacer que la corriente se mantenga muy estable. Esto necesita generadores de corriente muy estable y regulables en fracciones muy pequeñas (de 20 milivoltios en la práctica).

Si se opera en forma continua, en las mismas cubetas de fijación, como se introducen constantemente sales de plata se establece la tensión a un valor medio que sería el de la tensión crítica cuando el fijado posee menos actividad.

La tensión entre el cátodo y el líquido es delicada de medir. En la práctica industrial, la regulación de los aparatos no puede hacerse más que sobre la tensión entre los electrodos conocida por lectura directa sobre un milivoltímetro. En esta lectura, se añade a la tensión crítica la diferencia de potencial entre el ánodo y el líquido y la caída de tensión a través del líquido. La primera es la más importante y la única a tener en cuenta. Es preciso, para obtener una regulación exacta y estable, reducirla al valor mínimo posible, empleando ánodos de carbón poroso y de gran superficie. Implica efectivamente un fenómeno de polarización frecuente con la densidad anódica y variable con la naturaleza del ánodo. Si se deja que tome un valor importante (ánodo de pequeña superficie o de material muy polarizable) cuando la sal de plata electrolizable se rarifica, disminuye automáticamente y la tensión entre el cátodo y el líquido aumenta. La tensión crítica sería rebasada y comenzaría la sulfuración. Para utilizar diferencias de potencial más importantes entre los electrodos, se podría emplear esta caída de tensión entre el ánodo y el líquido y aumentarla artificialmente reduciendo la superficie del ánodo o cambiando su naturaleza. Serían precisas entonces regulaciones mucho más frecuentes. En la práctica, con ánodos de gran superficie,



la tensión a elegir está comprendida siempre entre 330 y 600 milivoltios entre el ánodo y el cátodo.

En los estudios cinematográficos y en fotografías importantes, se puede concebir una electrolisis en cascada con tensiones más elevadas al principio, pero el final del agotamiento deberá hacerse siempre entre estos límites.

El conocimiento de la tensión exacta a establecer en cada caso particular, se obtiene por el examen del color del depósito, ya sea sobre el cátodo mismo, ya sobre una lámina testigo.

Se está en el límite superior de la tensión o punto crítico, cuando el depósito tiene un tinte blanco cremoso. Si fuera blanco puro, la alimentación podría ser insuficiente. Si se ensugrece, habrá sulfuración.

La pequeñez de las tensiones empleadas es compensada por la gran superficie de los electrodos. Es preciso aproximadamente un decímetro cuadrado de cátodo para purificar un decilitro de baño saturado al día, o para mantener un litro de baño en condiciones de utilización con un contenido inferior a un decigramo, siendo entonces la superficie del ánodo de un tercio aproximadamente de la del cátodo.

W O T A

Se reivindican los puntos siguientes:

1.- Un procedimiento para la recuperación de plata de baños fotográficos, especialmente de los baños de fijado, con renovación consecutiva del baño sin sulfuración, según el cual la electrolisis se realiza con cátodos de gran superficie y ánodos también de gran superficie, con preferencia de carbón poroso que no produzcan polarización ni sobretensión, manteniéndose la tensión entre el cátodo y el líquido constantemente por debajo de la tensión crítica de sulfuración y, en general, en las proximidades de la tensión crítica mínima

197620 27



de sulfuración.

5 2.- Un procedimiento según se reivindica en el punto 1º, caracterizado porque la tensión crítica mínima de sulfuración está siempre próxima a 330 milivoltios entre electrodos y en la práctica varía entre 330 y 600 milivoltios, efectuándose la regulación según el color del depósito.

10 3.- Un procedimiento, según se reivindica en cualquiera de los puntos anteriores, caracterizado porque la apreciación de estas tensiones y su regulación se hace por fracciones muy pequeñas, de 20 milivoltios en la práctica.

4º.- UN PROCEDIMIENTO DE ELECTROLISIS DE LOS METALES EN SOLUCIONES MUY DILUIDAS, ESPECIALMENTE DE LA PLATA DE LOS BAÑOS FOTOGRAFICOS.

Consta esta Memoria de seis hojas mecanografiadas e impresas por una sola de sus caras.

Madrid, 27 ABH. 1951