(19) Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11) Numéro de publication : **0 035 008**
B1

(12) # FASCICULE DE BREVET EUROPÉEN

(45) Date de publication du fascicule du brevet : **30.01.85**

(51) Int. Cl.⁴ : **G 03 C 5/38**, C 25 D 21/12, C 25 C 1/20, C 25 C 7/06, G 03 D 3/06

(21) Numéro de dépôt : **81870013.0**

(22) Date de dépôt : **16.02.81**

(54) **Procédé et appareil de traitement de bains photographiques.**

(30) Priorité : **21.02.80 LU 82188**

(43) Date de publication de la demande : **02.09.81 Bulletin 81/35**

(45) Mention de la délivrance du brevet : **30.01.85 Bulletin 85/05**

(84) Etats contractants désignés : **AT BE CH DE FR GB IT LI NL SE**

(56) Documents cités :
DE-A- 1 187 806
US-A- 1 866 701
US-A- 4 065 374

(73) Titulaire : **ESTEROL A.G.**
Gellertstrasse 24
CH-4052 Bâle (CH)

(72) Inventeur : **Vandenput, Pierre F.**
60 Rue de Beaumont
B-1338 Lasne (BE)
Inventeur : **De Meester, Philippe A.**
Avenue des Grenadiers
B-1330 Rixensart (BE)
Inventeur : **Heraly, Jean-Pierre J.**
Route de L'Etat 20
B-1338 Lasne (BE)

(74) Mandataire : **Vanderperre, Robert**
Bureau VANDER HAEGHEN 63 Avenue de la Toison d'Or
B-1060 Bruxelles (BE)

EP 0 035 008 B1

Il est rappelé que : Dans un délai de neuf mois à compter de la date de publication de la mention de la délivrance du brevet européen toute personne peut faire opposition au brevet européen délivré, auprès de l'Office européen des brevets. L'opposition doit être formée par écrit et motivée. Elle n'est réputée formée qu'après paiement de la taxe d'opposition (Art. 99(1) Convention sur le brevet européen).

Description

La présente invention est relative à un procédé et à un appareil pour le traitement d'un bain de fixateur photographique, en vue d'en extraire l'argent sous forme d'argent métallique par électrolyse dans un bain comportant des électrodes, c'est-à-dire au moins une cathode et des anodes.

On connaît un procédé et un appareil dans lesquels on soumet un bain de fixateur à une électrolyse en vue de récupérer l'argent sous forme métallique sur au moins une cathode. Dans ce procédé et cet appareil connus, le courant électrique d'électrolyse doit présenter une intensité suffisamment faible pour que l'on évite la sulfuration de l'argent. En raison du fait que le courant d'électrolyse doit être faible, la récupération de l'argent est loin d'être complète et il arrive parfois que plus de 2 grammes/litre d'argent soient perdus dans les bains de fixage envoyés à l'égout après leur électrolyse. Ceci se traduit évidemment par une perte d'argent importante sur le plan économique.

De plus, les législations des pays industrialisés ne tolèrent plus l'évacuation à l'égout de bains de fixateurs photographiques contenant des sels d'argent. Bien que les législations diffèrent d'un pays à l'autre, on peut affirmer que la quantité maximale que peuvent contenir les bains de fixateurs photographiques est de l'ordre de 0,1 mg d'argent par litre d'eaux usées. En pratique, on se trouve donc dans l'obligation de n'envoyer à l'égout que des bains sensiblement exempts d'argent, la mesure de la teneur en argent de ces bains devant s'effectuer à la sortie de l'appareil de développement photographique.

Dans un procédé connu de traitement d'un bain de fixateur photographique en vue d'en extraire l'argent sous forme métallique, on soumet le bain de fixateur photographique contenant un excès d'un agent antioxydant à une électrolyse de manière à assurer le dépôt d'argent métallique sur au moins une cathode disposée entre deux anodes dans le bain électrolytique, soumis à une turbulence, le pH étant maintenu à environ 3,5 à 4,5 et le courant d'électrolyse étant soumis dans ce bain à une régulation en fonction de sa teneur en argent, l'intensité du courant étant amenée à diminuer à mesure que la teneur en argent du bain décroît. Le bain électrolysé peut être utilisé à nouveau comme bain de fixateur photographique.

La différence de potentiel à appliquer aux électrodes au cours de l'électrolyse doit comprendre au moins la différence de potentiel pour vaincre la résistance ohmique de la cellule d'électrolyse, la polarisation de concentration due aux gradients de concentration dans l'électrolyte et la surtension inhérente à la vitesse des réactions se produisant aux électrodes.

Si on applique une différence de potentiel trop élevée aux électrodes lors de l'électrolyse, il se produit à l'endroit des électrodes des réactions secondaires qui nuisent à la pureté et à la qualité du dépôt d'argent sur la cathode. Il peut éventuellement se former un précipité indésirable de sulfure d'argent dans le bain de fixateur photographique.

La vitesse d'électrolyse est liée au courant d'électrolyse et par conséquent à la différence de potentiel appliquée aux électrodes. Pour effectuer l'électrolyse assez rapidement, tout en évitant des réactions secondaires dans le bain de fixateur photographique à de faibles concentrations d'argent, on modifie le courant d'électrolyse au cours de l'opération.

On connaît des appareils de traitement de bains de fixateurs photographiques dans lesquels le courant électrique d'électrolyse est réglé au cours de l'électrolyse, soit en fonction de la concentration en argent du bain de fixateur photographique, soit en fonction de la résistivité de la cellule d'électrolyse, soit encore en fonction de la surtension à la cathode. L'état de la technique antérieure est illustré par exemple par la publication DE-B-1 187 806. Ces appareils connus ont les inconvénients suivants.

Les appareils connus basés sur la mesure de la concentration en argent sont coûteux et complexes.

Les appareils connus basés sur la mesure de la variation de la résistivité du bain au cours de l'électrolyse ne donnent qu'une mesure relative de l'épuisement du bain. La résistivité de la cellule d'électrolyse varie la composition du bain. Il est donc nécessaire de régler l'appareil avant chaque traitement en fonction de la quantité exacte d'antioxydant et autres produits ajoutés au bain de fixateur photographique. De plus, il est indispensable de maintenir le bain à une température constante, d'où la nécessité d'un thermostat.

Les appareils connus basés sur la mesure de la surtension à la cathode utilisent une électrode de référence reliée par un pont de nitrate d'argent placé au voisinage de la cathode et permettent de contrôler l'électrolyse jusqu'à des concentrations en argent très faibles. Ce système implique cependant l'obligation d'utiliser un ensemble de jonctions liquides d'électrolytes différents, tels que nitrate d'argent et par exemple du chlorure de mercure, lorsqu'on fait usage d'une électrode de référence au calomel. La migration d'ions différents provoque, lors de l'électrolyse, des phénomènes irréversibles qui modifient la valeur de la surtension aux jonctions d'électrolytes.

La présente invention vise à remédier aux inconvénients décrits ci-dessus par un procédé de traitement d'un bain de fixateur photographique en vue d'en extraire l'argent sous forme métallique, dans lequel on soumet le bain de fixateur photographique agité contenant un antioxydant à une électrolyse de manière à assurer le dépôt d'argent métallique sur au moins une cathode disposée entre des anodes, une électrode de contrôle étant disposée à proximité de la cathode, caractérisé en ce qu'on règle l'intensité

du courant d'électrolyse en mesurant à la fois la résistivité de la cellule d'électrolyse et la surtension aux électrodes par la différence de potentiel entre une cathode servant d'électrode de travail et l'électrode de contrôle. L'invention concerne également un appareil de traitement d'un bain de fixateur photographique en vue d'en extraire l'argent sous forme métallique, cet appareil comprenant une cellule d'électrolyse comportant, comme électrodes, au moins une cathode et des anodes ainsi qu'une électrode de contrôle, caractérisé en ce que l'électrode de contrôle est composée de carbone pur et est plongée dans le bain électrolytique agité à proximité de ladite ou d'une cathode servant d'électrode de travail, et en ce qu'il comprend un dispositif de régulation connecté à l'électrode de contrôle et à ladite cathode et agencé pour régler le courant d'électrolyse en mesurant la résistivité en réponse à la différence de potentiel entre ladite électrode de contrôle et ladite cathode.

En particulier, le dispositif de régulation du courant d'électrolyse comprend un montage additionneur connecté pour additionner le potentiel de l'électrode de contrôle et un potentiel de référence prédéterminé ; un montage comparateur/intégrateur ayant une entrée connectée à la sortie du montage additionneur et une seconde entrée connectée pour recevoir le potentiel de ladite cathode, ledit montage étant agencé pour intégrer la différence de potentiel entre ladite électrode de contrôle et le potentiel de référence et pour comparer la valeur intégrée au potentiel de la cathode en sorte de produire un signal de commande, et un générateur de courant connecté pour fournir le courant d'électrolyse en réponse audit signal de commande du montage comparateur/intégrateur.

Le procédé et l'appareil de traitement de bains de fixateurs photographiques suivant l'invention présentent les avantages suivants :

1. La différence de potentiel entre l'électrode de contrôle et la cathode de travail est une mesure précise et continue à la fois de la résistivité du bain électrolytique, d'habitude assez faible, et de la surtension à la cathode de travail, ce qui n'est pas le cas dans les procédés qui font parfois intervenir deux électrodes de contrôle ;

2. L'absence de jonctions liquides d'électrolytes supprime les réglages de l'appareil avant chaque traitement de bain de fixateur photographique en fonction des phénomènes irréversibles qui modifient la valeur de la surtension des jonctions ;

3. L'appareil ne nécessite aucun réglage même si la composition des bains de fixateurs photographiques à traiter varie ;

4. L'appareil ne nécessite pas le maintien d'une température constante au cours de l'électrolyse.

D'autres particularités et détails de l'invention ressortiront de la description qui suit dans laquelle il est fait référence aux dessins schématiques ci-annexés, dans lesquels :

la figure 1 est une vue en perspective avec brisures partielles d'une cellule d'électrolyse utilisée suivant l'invention ;

la figure 2 est une vue schématique du dispositif régulation du courant d'électrolyse suivant l'invention.

Dans ces différentes figures, les mêmes notations de référence désignent des éléments identiques.

Le procédé et l'appareil suivant l'invention visent à extraire l'argent contenu dans un bain de fixateur photographique au fur et à mesure de la saturation de ce bain en argent, en vue de prolonger la durée d'utilisation de ce bain. L'appareil de traitement d'un bain de fixateur photographique suivant l'invention, représenté à la figure 1, comprend, de manière connue, une cellule d'électrolyse 1 montée en aval d'une enceinte (non représentée) dans laquelle s'effectue le fixage d'un film photographique et dont le trop plein est envoyé par une conduite 2 dans la cellule d'électrolyse 1.

Comme le montre la figure 1, la cellule d'électrolyse 1 suivant l'invention contient au moins une cathode 3 sous forme d'une plaque, par exemple en acier inoxydable, disposée entre deux anodes 4 constituées, par exemple, par des plaques en graphite de densité élevée et de grande pureté. La cathode 3 et les anodes 4 sont maintenues en place et guidées dans la cellule d'électrolyse 1 par des moyens connus (non montrés).

Dans chacun des intervalles entre la cathode 3 et les anodes 4 est prévu un dispositif d'agitation de l'électrolyte pouvant être constitué par un tube plongeant 5 dont l'extrémité supérieure est recourbée comme montré en 6. A ce tube plongeant dont l'extrémité inférieure est trouée pour permettre l'entrée d'électrolyte dans le tube, est relié un tuyau 7 alimentant ce tube 5 en air comprimé provenant d'une source d'air comprimé, non montrée. L'air comprimé amené à la partie inférieure du tube plongeant 5 est expulsé en mélange avec du fixateur liquide par l'extrémité libre 6, en créant une agitation ou turbulence permanente dans les intervalles entre la cathode 3 et les anodes 4, de telle sorte que les ions argent se trouvant dans le bain électrolytique soient amenés à proximité de la ou des cathodes 3 afin de s'y fixer. Entre la cathode 3 et une des anodes 4 est placée une électrode de contrôle 8, composée de carbone pur, plongeant dans le bain électrolytique. Cette électrode qui a un potentiel déterminé par rapport à la cathode, joue un rôle qui sera expliqué plus loin.

La cathode 3, les deux anodes 4 et l'électrode de contrôle 8 sont reliées par des conducteurs électriques à un dispositif de commande monté dans un boîtier (non représenté) dans lequel est également monté le dispositif d'alimentation en air comprimé.

Le bain de fixateur photographique utilisé dans le procédé suivant l'invention est avantageusement une solution aqueuse contenant environ 100 à 200 g/l de thiosulfate d'ammonium ou de sodium et de 0 à 50 g/l de thiocyanate d'ammo-

nium, ainsi qu'un excès de sulfite de sodium pouvant atteindre une concentration de 60 g/l. Ce bain contient également un agent tannant connu, à une concentration de départ qui peut atteindre 15 g/litre, cette concentration étant habituellement comprise entre environ 5 et 15 g/litre. Le pH du bain de fixage photographique est maintenu à une valeur d'environ 3,5 à 4,5 en y ajoutant, le cas échéant, une petite quantité d'un acide, tel que l'acide acétique.

Il est évident qu'au lieu de comporter une cathode 3 et deux anodes 4, la cellule d'électrolyse 1 pourrait contenir un plus grand nombre de cathodes et d'anodes, le nombre d'anodes étant toujours supérieur d'une unité au nombre de cathodes.

Comme on l'a signalé plus haut, le courant d'électrolyse dans la cellule d'électrolyse 1 est soumis à une régulation en fonction de la teneur en argent du bain électrolytique en sorte que le courant diminue lorsque la teneur en argent du bain électrolytique devient inférieure à une valeur faible prédéterminée, par exemple 0,5-2 g/l. Cette régulation est assurée à partir du potentiel de l'électrode de contrôle 8 par l'intermédiaire d'un dispositif de régulation 10 illustré schématiquement à la figure 2. Ce dispositif est organisé pour maintenir le potentiel Uec de l'électrode de contrôle 8 à une valeur de consigne prédéterminée et pour comparer ce potentiel au potentiel de la cathode 3 afin de régler le courant d'électrolyse. A cet effet, le potentiel Uec de l'électrode de contrôle 8 est appliqué par la ligne 103 à une borne 101 du dispositif de régulation 10. A une seconde borne 102 est appliqué le potentiel de référence ou de consigne prédéterminé Uref. Les potentiels Uec et Uref sont de polarités opposées et sont additionnés par un montage de résistances ou montage additionneur 11 : la somme de ces potentiels est appliquée à une première entrée 104 d'un amplificateur opérationnel 12. Une seconde entrée 105 de cet amplificateur reçoit le potentiel Uc de la cathode 3 par la ligne 106 à travers la résistance 13. Un condensateur d'intégration 14 se trouve connecté en parallèle avec l'amplificateur 12 (montage comparateur/intégrateur).

Lorsque le potentiel Uec est égal au potentiel de consigne Uref en valeur absolue (ces potentiels sont de polarités opposés), le courant sur la ligne d'entrée 104 est nul et la tension aux bornes de condensateur 14 se trouve à une valeur constante. La tension sur la ligne de sortie 107 de l'amplificateur 12 commande un générateur de courant 15 pour engendrer un courant qui, après amplification dans l'amplificateur 16, alimente les anodes 4 pour fournir le courant d'électrolyse.

Lorsque le potentiel Uec devient inférieur en valeur absolue au potentiel de consigne Uref, il apparaît sur la ligne d'entrée 104 un courant qui charge le condensateur 14 et la tension de commande sur la ligne de sortie 107 varie ; cette variation de tension a pour effet de faire varier le courant engendré par le générateur 15 et partant de réduire le courant d'électrolyse. Cette variation de courant tend à rétablir le potentiel de l'électrode de contrôle 8 et la différence de potentiel entre cette électrode et la cathode 3.

La loi qui régit la valeur de la différence de potentiel entre l'électrode de contrôle 8 et la ou les cathodes 3 revêtue(s) d'argent est exprimée par la relation suivante :

$$U_{ec} = U_{ec_o} - 59\ mv \times \log\ ([Ag]/[Ag]_{t_o})$$

dans laquelle

U_{ec} est le potentiel de l'électrode de contrôle,

U_{ec_o} est le potentiel de l'électrode de contrôle au temps zéro,

[Ag] est la concentration en argent du bain au temps considéré

$[Ag]_{t_o}$ est la concentration en argent du bain au temps zéro.

Avantageusement, le potentiel de référence Uref est choisi égal au potentiel que prendrait l'électrode de contrôle 8 pour une concentration du bain électrolytique de l'ordre de 0,5 à 2 g/l avec un courant d'électrolyse nul. Le potentiel de référence Uref est par exemple de 300 à 600 millivolts.

L'électrode de contrôle 8 est avantageusement polarisée par un faible courant, de 1 mA par exemple, pour assurer une protection de cette électrode contre une altération qui serait provoquée en surface. Cette disposition avantageuse est illustrée à la figure 2 sur laquelle on voit que l'électrode 8 est connectée à un générateur de tension 17 à travers une résistance 18.

L'électrode de contrôle 8 est protégée par une gaine 9, par exemple en mousse, pour éviter une turbulence du bain électrolytique au voisinage immédiat de cette électrode, une telle turbulence pouvant avoir pour effet de provoquer une variation indésirable du potentiel de cette électrode.

Il est évident que l'invention n'est pas limitée aux détails décrits plus haut à titre d'exemple.

Revendications

1. Procédé de traitement d'un bain de fixateur photographique en vue d'en extraire l'argent sous forme métallique, dans lequel on soumet le bain de fixateur photographique agité contenant un antioxydant à une électrolyse de manière à assurer le dépôt d'argent métallique sur au moins une cathode (3) disposée entre des anodes (4), une électrode de contrôle étant disposée à proximité de la cathode, caractérisé en ce qu'on règle l'intensité du courant d'électrolyse en mesurant à la fois la résistivité de la cellule d'électrolyse et la surtension aux électrodes par la différence de potentiel entre la cathode (3) servant d'électrode de travail et l'électrode de contrôle (8).

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on maintient le potentiel de l'électrode de contrôle (8) à une valeur (Uref) égale à celle qu'elle prendrait dans le cas où la teneur en argent du bain électrolytique serait descendue à

environ 0,5 à 2 g/l, lorsque le courant d'électrolyse est nul.

3. Procédé suivant la revendication 2, caractérisé en ce qu'on maintient le potentiel de l'électrode de contrôle (8) à une valeur de référence d'environ 300 à 600 millivolts.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'on inhibe l'agitation du bain électrolytique au voisinage de l'électrode de contrôle.

5. Appareil de traitement d'un bain de fixateur photographique en vue d'en extraire l'argent sous forme métallique par le procédé suivant l'une quelconque des revendications précédentes, cet appareil comprenant une cellule d'électrolyse (1) comportant, comme électrodes, au moins une cathode (3) et des anodes (4) ainsi qu'une électrode de contrôle, caractérisé en ce que l'électrode de contrôle (8) est composée de carbone pur et est plongée dans le bain électrolytique agité à proximité de ladite ou d'une cathode (3) servant d'électrode de travail, et en ce qu'il comprend un dispositif de régulation (10) connecté à l'électrode de contrôle et à ladite cathode et agencé pour régler le courant d'électrolyse en mesurant la résistivité en réponse à la différence de potentiel entre ladite électrode de contrôle et ladite cathode.

6. Appareil suivant la revendication 5, caractérisé en ce que le dispositif de régulation (10) comprend un circuit (11-14) pour mesurer l'écart entre le potentiel (Uec) de l'électrode de contrôle (8) et un potentiel de référence prédéterminé (Uref) et pour produire un signal de commande proportionnel audit écart de potentiel de manière à réduire ledit écart à zéro et à maintenir à une valeur constante la différence de potentiel entre l'électrode de contrôle (8) et la cathode (3).

7. Appareil suivant l'une quelconque des revendications 5 et 6, caractérisé en ce que le dispositif de régulation (10) comprend un montage additionneur (11) connecté pour additionner le potentiel (Uec) de l'électrode de contrôle (8) et un potentiel de référence prédéterminé (Uref) ; un montage comparateur/intégrateur (12, 14) ayant une entrée (104) connectée à la sortie du montage additionneur (11) et une seconde entrée (105) connectée pour recevoir le potentiel de ladite cathode (3), ledit montage étant agencé pour intégrer la différence de potentiel entre ladite électrode de contrôle et le potentiel de référence et pour comparer la valeur intégrée au potentiel de la cathode en sorte de produire un signal de commande, et un générateur de courant (15) connecté pour fournir le courant d'électrolyse en réponse audit signal de commande du montage comparateur/intégrateur (12, 14).

8. Appareil suivant l'une quelconque des revendications 6 et 7, caractérisé en ce qu'il comprend un dispositif générateur de tension/résistance (17, 18) pour polariser l'électrode de contrôle (8).

9. Appareil suivant l'une quelconque des revendications 5 à 8, caractérisé en ce que l'électrode de contrôle (8) est munie d'une gaine de protection (9) évitant l'agitation du bain électrolytique au voisinage de cette électrode.

Claims

1. A process for treating a photographic fixing bath in order to remove therefrom silver in a metallic form, comprising stirring a photographic fixing bath and electrolyzing said bath so as to cause metallic silver to be deposited onto at least one cathode (3) placed between anodes (4), with a control electrode being placed near the cathode, characterized in that the electrolysis current intensity is regulated due to variations encountered, said regulating being effected by measuring both the resistivity of the electrolysis cell and the overvoltage at that electrodes by the potential difference between the cathode (3) used as working electrode and the control electrode (8).

2. A process according to claim 1, in which the potential on the control electrode (8) is maintained at a value (Uref) equal to that which it would have if the silver content of the electrolysis bath would have decreased to a value between about 0.5 and 2 g/l, when the electrolysis current has an intensity of zero.

3. A process according to claim 2, in which the potential on the control electrode (8) is maintained at a reference value of about 300 to 600 millivolts.

4. A process according to any of claims 1 to 3, in which a quiescent electrolyte zone is maintained in the vicinity of the control electrode.

5. An apparatus for treating a photographic fixing bath in order to remove therefrom the silver in metallic form by the process according to any of the preceding claims, said apparatus comprising an electrolysis cell (1) having as electrodes, at least one cathode (3) and anodes (4) as well as a control electrode, characterized in that the control electrode (8) is made of pure carbon and is immersed in the stirred electrolyte bath near said or one cathode (3) serving as working electrode, and in that it comprises a regulating device (10) connected to the control electrode and said cathode, the regulating device being arranged to regulate the electrolysis current by measuring the resistivity in response to the potentiel difference between said control electrode and said cathode.

6. An apparatus according to claim 5, wherein the regulating device comprises a circuit (11-14) for measuring the difference between the potential (Uec) on the control electrode (8) and a predetermined reference potential (Uref) and producing a control signal proportional to said potential difference thereby to reduce the potential difference to zero and maintain the potential on the control electrode (8) at a substantially constant value relative to the potential on said cathode (3).

7. An apparatus according to any one of claims 5 and 6, wherein the regulating device (10) comprises a circuit (11) connected to add the poten-

tial (Uec) on the control electrode (8) and a predetermined reference potential (Uref); comparator/integrator means (12, 14) having an input (104) connected to the output of the adder circuit (11) and a second input (105) connected to accept the potential on said cathode (3) and arranged to integrate the potential difference between the control electrode and said reference potential and to compare the integrated potential value with the cathode potential in order to produce a control signal, and a current generator (15) connected to be responsive to said control signal for generating the electrolysis current.

8. An apparatus according to any of claims 6 and 7, comprising a voltage generator/resistor device (17, 18) for polarizing the control electrode (8).

9. An apparatus according to any of claims 5 to 8, wherein the control electrode (8) is provided with a protective sheath (9) for inhibiting the stirring of the electrolyte bath in the vicinity of the control electrode.

Ansprüche

1. Verfahren zur Behandlung eines photographischen Fixierbades zwecks Rückgewinnung von Silber als Metall, bei dem man das bewegte photographische Fixierbad, das einen Oxidationsinhibitor enthält, einer Elektrolyse derart unterwirft, daß die Silberabscheidung als Metall auf mindestens einer zwischen Anoden (4) angeordneten Kathode (3) erfolgt, wobei eine Kontrollelektrode in der Nähe der Kathode angeordnet ist, dadurch gekennzeichnet, daß man die Stärke des Elektrolysestromes einstellt, indem sowohl der Widerstand der Elektrolysezelle als auch die Überspannung an den Elektroden durch die Potentialdifferenz zwischen der als Arbeitselektrode dienenden Kathode (3) und der Kontrollelektrode (8) gemessen wird.

2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man das Potential der Kontrollelektrode (8) auf demjenigen Wert (Uref) hält, den die Elektrode hätte, falls der Silbergehalt des Elektrolysebades auf etwa 0,5 bis 2 g/l gefallen wäre, wenn der Elektrolysestrom Null beträgt.

3. Verfahren gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß man das Potential der Kontrollelektrode (8) auf einen Referenzwert von etwa 300 bis 600 Millivolt hält.

4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man die Bewegung des elektrolytischen Bades in der Nähe der Kontrollelektrode verhindert.

5. Vorrichtung zur Behandlung eines photographischen Fixierbades zwecks Rückgewinnung von Silber als Metall mit dem Verfahren gemäß einem der vorangehenden Ansprüche, wobei diese Vorrichtung eine Elektrolysezelle (1) enthält, welche als Elektroden mindestens eine Kathode (3) und Anoden (4) sowie eine Kontrollelektrode aufweist, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontrollelektrode (8) aus reinem Kohlenstoff besteht und in das elektrolytische Bad getaucht ist, das in der Nähe der genannten Elektrode oder einer als Arbeitselektrode dienenden Kathode (3) bewegt ist und daß eine Einstelleinrichtung (10) vorgesehen ist, die an die Kontrollelektrode und die genannten Kathode angeschlossen und betätigt wird, um den Elektrolysestrom zu regeln, wobei der Widerstand in Abhängigkeit von der Potentialdifferenz zwischen der genannten Kontrollelektrode und der Kathode gemessen wird.

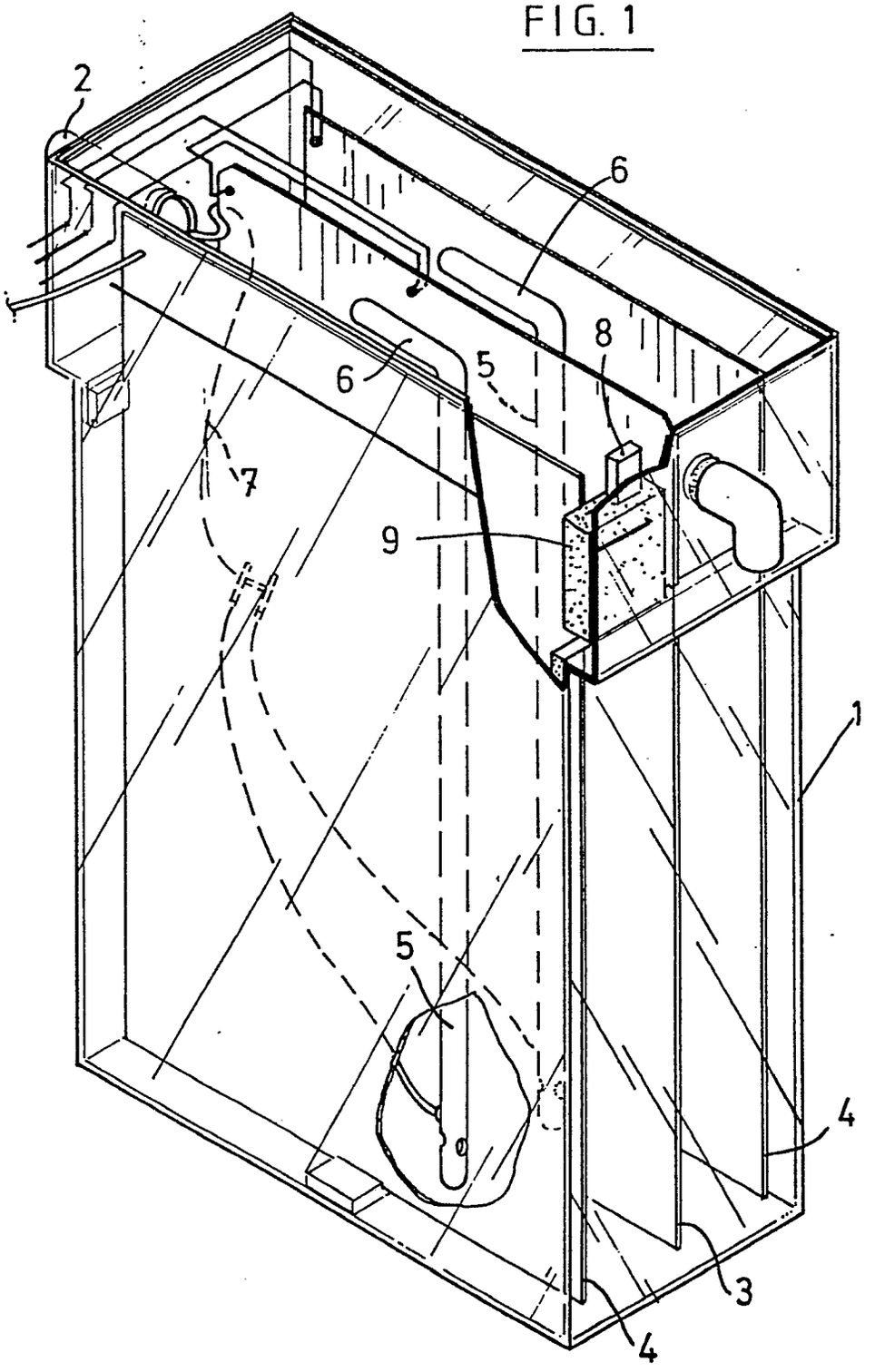
6. Vorrichtung gemäß Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellvorrichtung (10) eine Schaltung (11-14) enthält, die die Abweichung zwischen dem Potential (Uec) der Kontrollelektrode (8) und einem vorbestimmten Referenzpotential (Uref) mißt und ein der genannten Potentialabweichung proportionales Steuersignal erzeugt derart, daß diese Abweichung auf Null reduziert und ein konstanter Wert der Potentialdifferenz zwischen der Kontrollelektrode (8) und der Kathode (3) eingehalten wird.

7. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 5 und 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Einstellvorrichtung (10) eine Additionsschaltung (11) zum Addieren des Potentials (Uec) der Kontrollelektrode (8) und eines vorbestimmten Referenzpotentials (Uref), eine Komparator/Integrator-Schaltung (12, 14) mit einem an den Ausgang der Additionsschaltung (11) angeschlossenen Eingang (104) und einem zweiten angeschlossenen Eingang (105) enthält, um das Potential der genannten Kathode (3) zu empfangen, wobei die Schaltung derart betrieben wird, daß sie die Potentialdifferenz zwischen der Kontrollelektrode und dem Referenzpotential integriert und den integrierten Wert mit dem Potential der Kathode vergleicht, so daß ein Steuersignal erzeugt wird, und daß sie einen Stromgenerator (15) umfaßt, der derart geschaltet ist, daß er den Elektrolysestrom in Abhängigkeit von dem Steuersignal der Komparator/Integrator-Schaltung (12-14) liefert.

8. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 6 und 7, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine Spannungs/Widerstands-Generatoreinrichtung (17, 18) zur Polarisierung der Kontrollelektrode (8) enthält.

9. Vorrichtung gemäß einem der Ansprüche 5 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß die Kontrollelektrode (8) mit einer Schutzhülle (9) versehen ist, um die Bewegung des elektrolytischen Bades in der Nähe dieser Elektrode zu vermeiden.

FIG. 1



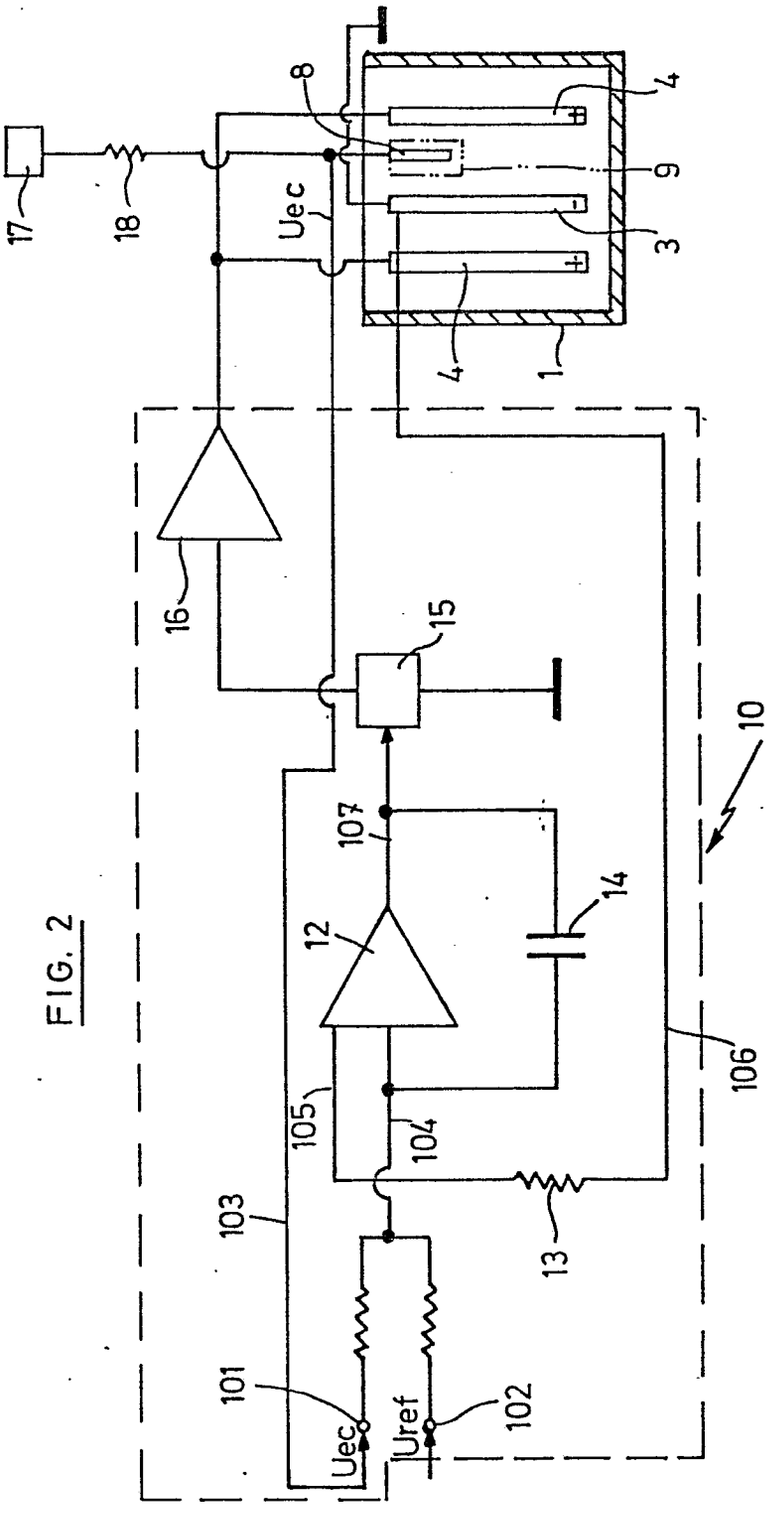

17
18
8
Uec
4
9
3
4
1
16
15
10
107
14
12
106
105
104
103
13
101
102
Uec
Uref

FIG. 2