

KRALJEVINA JUGOSLAVIJA

UPRAVA ZA ZAŠTITU



INDUSTRIJSKE SVOJINE

Razred 12 (8).

Izdan 1 decembra 1934.

PATENTNI SPIS ŠT. 11248

Glas Emil, inženjer, Wien, Avstrija.

Postopek za elektrokemično narisavanje vsakovrstnih električnih tokovih dogajanj.

Prijava z dne 2. maja 1933

Velja od 1. marca 1934.

Zahtevana prvenstvena pravica z dne 4. maja 1932. (Avstrija).

Vsvrhu narisavanja električnih tokovih dogajanj je dosedaj obstojala cela vrsta postopkov, kateri se morejo principijelno deliti v dve vrsti:

1.) Uporablja se neka reakcija, katere pri strujanju toka elektrolitično povzroči izločevanje toplijevega barvnega produkta; v splošnem se uporabljalo različne jod vsebujoče spojine, katere pod učinkom toka izločujejo jod. Ti postopki pa so imeli več nedostatkov, med katerimi je treba kot največjega navesti naknadno obleditev obarvanja pod vplivom luči in zraka, nadalje relativno majhno občutljivost reakcije in slednjič dejstvo, da ta reakcija odpove v vseh slučajih v katerih se zahteva večja risarska ostrost, kakor n. pr. pri narisavanju visokih frekvenc, ker topljivost barvastih končnih produktov povzroči zabrisanje linij.

2.) Ti nedostaki so se deloma preprečili z metodami, ki v bistvu bazirajo na tem, da se najprej vsled uvajanja kovinskih jonov iz pisalnika, izobličenege kot elektroda, v impregnacijsko substanco tvori netopljev reakcijski produkt — nosilna substanca —, in da se šele sekundarno vrši barvna reakcija. Nedostaki tega postopanja so: Da se dobijo nariski in slike, ki ostanejo kvalitativno vedno enaki, je potrebno držati konstantno ne samo koncentracijo prepojitve raztopine in način prepojitve, temveč tudi več ali manj strogo kontrolirati pogoje, ob katerih se vrši sekundarna barvna reakcija. Nadalje je

tudi potrebno, da ta primarno tvorjena substanca poseduje čim višjo adsorpcijsko sposobnost, kajti ona pač služi kot nosilec sekundarno potekajoče barvne reakcije, s katero se šele potem doseže zaželjeno narisavanje toka. Ta sama barvna reakcija daje topljive produkte, barvane substance se samo fiksirajo vsled adsorpcijskega učinkovanja nosilne substance, ker je ta adsorpcijska sposobnost nosilne substance znatno odvisna od stopnje osušenja in drugih vplivov, bo potrebno držati tudi vmesne pogoje od konca primarne reakcije do pričetka sekundarne barvne reakcije čimbolj konstantne, da se dosežejo obarvanja približno enake kakovosti. Celokupna izvedba narisavanja toka se s tem bistveno komplicira in napravi odvisna od pogojev, na katere deloma vpliva slučaj. Najtehtnejši nedostatek metod, katere delajo z nosilno substanco pa je naslednji: Vsled toka se primarno — kakor že omjenjeno — samo taloži nebarvana substanca (nosilna substanca), katera se bo posedla deloma na površini, deloma na risarskem traku. Nato nastopi barvna reakcija, katere končni produkti se fiksirajo po čisti adsorciji. Ta adsorpcijski učinek pa je odvisen samo od kakovosti površine nosilne substance; torej bo nastal samo narisek površinske kakovosti kot registracija množine toka, ne pa obarvanje, katero je proporcionalno jakosti toka, in to tembolj, ker sekundarna barvna reakcija potrebuje za svoj potek izvesten čas,

med katerim se adsorpcijska sposobnost nosisilne substance in zlasti onih delov, ki se niso taložili na, temčev v risarskem traku, in ki so že po sebi težko dostopni, — zmanjša, ker je ta adsorpcijska sposobnost v znatnejši meri lastna pač samo sveže izpadlim talogim. Zahteva po linearni odvisnosti barvne globine se torej na ta način ne more izpolniti. To je od posebnega pomena za sprejemanje zvočnih dogajanj na risarskem traku, ker se pri tem morajo brezhibno registrirati ne samo frekvence, temčev tudi jakost zvokov. Slednjič postane tudi izraba toka manjša, s tem da se samo ulomek vsled toka nastajajočih reakcijskih produktov uporablja za barvno reakcijo, dočim služi večji del za proizvodnjo nebarvane nosilne substance.

V nasprotju z vsemi temi dosedanjimi metodami pa temelji predmetni izum na misli, doseči z uporabo primernih prepojljnih raztopin, da se vsled elektrokemičnega učinkovanja elektrode, ki narisuje tok, neposredno povzroči barvna reakcija, katera — kar je smatrati za posebno važno — da je praktično popolnoma netopljiva istočasno barvan reakcijski produkt. Ako so ti pogoji izpolnjeni, rezultira obenem tudi praktično absolutna risarska ostoprost. Za izvolitev reakcije je bistvena ta okolnost, da morajo biti reakcije sposobne tudi za narisavanje visokih frekvenc, kakor na primer najvišjih muzikalnih tonskih frekvenc. Vsled tega se je moralo jemati ozir na najbolj občutljive reakcijske skupine, katere istočasno izpolnjujejo pogoje netopljivega barvastega taloga. Razven tega se je ob upoštevanju različnih smernic doseglo, da se barvna reakcija ne vrši in fiksira samo površinsko, kakor pri sub 2) navedenih postopkih, temveč, da se doseže tudi globinski učinek barvne reakcije istočasno z barvno globino (barvno tonanje), ki je linearno odvisno od poteka toka. To je pri sub 2) navedenih postopkih v dovoljni meri nemogoče iz že poprej omenjenih razlogov. Vsled globinskega učinka, ki se doseže pri predmetnem postopku, pa se tudi bistveno poveča odpornost proti mehanični obremenitvi. Tudi je obleditev obarvanja po polnoma izključena vsled rezistence dobljenih končnih produktov. Občutljivost reakcije se more izkoriščati z dveh vidikov, katera reakcija je — kakor že zgoraj omenjeno — v predmetnem slučaju od prav posebnega pomena, ker bobrez ozira na to, da-li se vsled električnega toka v prepojlno raztopino vnesejo reakcijski partnerji, ali se proizvajajo iz prisotnih komponent, oziroma da-li se inducirajo reakcije vsled katalitičnega učinkovanja — kvantitativna izraba na časovno enoto majhna in je tudi zvišanje prevodnosti prepojlne raztopine mogoče samo v

omejeni meri. Za predležeci namen je od posebne važnosti prijemna meja, t. j. ona najmanjša množina substance, katera se more najti vsled reakcije, ne glede na volumen. Nasprotno pa je od manjšega pomena mejna koncentracija. Vsled tega je potrebno upoštevati v prvi vrsti take reakcije, katerih prijemna meja leži čim nižje. Često je občutljivost postavljena meja po vidljivosti končnih produktov. Povečanje molekule vsled uvajanja otežujočih atomskih skupin in ojačitev barvnega učinka vsled taloženja skupin, katere poglobijo barvni učinek, povečajo te meje. Krog v pošten prihajajočih reakcij se tudi zmanjša vsled zahteve po netopljivosti in obstojnosti. Vse te zahteve so izpolnjene glasom izuma z uporabo reakcij, katere vodijo do tvoritve notranje — kompleksnih spojin. Pri razpravi o teh zveznih tipah naj služi kot osnova Bohrova zamisel atomovega modela, ker bi razprava s kvanto — teoretskega stališča pomenila nepotrebne komplikacije. Ako v organske spojine, katere razen koordinacije — sposobnih atomov posedujejo še soli — tvoreče skupine, uvajamo kovine, tedaj dobimo spojine, v katerih je kovinski atom po eni strani po načinu soli vezan na ostanek kisline in je po drugi strani zvezan vsled svojih stranskih valenc s koordinacije — sposobnimi atomi. V kolikor ta razporedba omogoča zaključek v obroč od pet ali šest členov, smemo pričakovati spoji ne, katere se odlikujejo po visoki obstojnosti. V tej skupini najdemo vrsto reakcij, katere brez nadaljnega in popolnoma ustrežajo vsem stavljenim pogojem.

Praktična izvedba je izredno enostavna. Risarski trak se prepoji z raztopino spojine, sposobne za reakcijo in se uporablja za narisavanje toka, bodisi takoj ali kasneje (v tem slučaju po, še enkratni namočitvi s primernim raztopilom), v danem slučaju ob dodatku reagensa, ki izboljšuje prevodnost in tudi more pospeševati reakcijo. Uvajanje kovinskih jonov se vrši prednostno na znan način ob uporabi pisalnika iz primerne kovine ali — predvsem iz razlogov trdnosti — iz primernih zlitin kot anode. Oblika pisalnika je pri tem odvisna od posebnih delovnih pogojev.

Narisavanje se more vršiti na neprozornih snoveh, n. pr. papirju in tudi na prozornih snoveh, kakor je celofan, želatina etc. Ako je tukaj govor o risarskem traku, je treba pod tem vedno razumeti razširjeno ploščino impregnirane substance v katerikoli, obliki, ne samo v obliki ozkega dolgega traku.

V pojasnilo navedenega postopka naj služijo naslednji primeri:

1.) Risarski trak se na primeren način prepoji z n. pr. alkoholično raztopino ru-

bean-vodikove kiseline. V svrhu poboljšanja provodnosti se more dodati neka sol, n. pr. natrijev acetat, ki istočasno tudi pospešuje reakcijo, ker premakne ravnotežje v raztopini v prid aci-oblike rubean-vodika. Kot anoda se uporablja bakren pisalnik ali konica iz silicijevega bronca ($\text{Cu} + 0.05\% \text{Si}$), ki se pod učinkovanjem toka topi. Nariski se izvršijo v črni barvi. Malenkostno lastno obarvanje rubean-vodikove kisline se more v onih slučajih, kjer bi vendarle morda motilo, zlahkoto odstraniti z naknadnim umivanjem, ne da bi se obarvanje črt s tem kakorkoli spremenilo. Visoka občutljivost omogoča največje brzine narisavanja.

2.) Prepojitev se izvrši s šibko očetno-kislo ali alkalično raztopino nitroze-naftola. Kot elektroda se uporablja kobaltova konica. Tudi v tem slučaju se more povišati provodnost z dodatkom soli. V ostalem je izvedba ista kakor pri rubean-ogljikovi kislini.

Potreba, da so se take reakcije poiskale in potreba za ustvaritev predmetnega izuma je z več vidikov podana. Predvsem trpijo dosedanje elektrokemične iskrne telegrafije in drugi s to stroko zvezani postopki vsled razmeroma majhne občutljivosti dosedaj uporabljanih reakcij in vsled majhne brzine pisanja. Ta se more s predmet-

nim izumom zvišati do desetkratnega iznosa; pa tudi narisavanje visokih tokovih frekvenc, brez ozira na to, da-li one odgovarjajo zvočnim nihanjem ali drugačnim visokofrekvetnim dogajanjem, dosedaj vsled nejasnosti in nizke občutljivosti skoro ni bilo mogoče. Ti nedostatki so s predmetnim izumom popolnoma odstranjeni.

Patentni zahtevi:

1.) Postopek za elektrokemično narisavanje vsakovrstnih električnih tokovih dogajanj na ali v impregniranih snoveh, označen s tem, da se vsled elektrokemičnega učinkovanja elektrode, katera narisuje tok, neposredno proizvaja netopljiva barvna substanca, in sicer na tak način da se kot reakcije sposobna inpregnacijska substanca uporabljajo spojine, katere dajejo s kovinskimi joni netopljive barvane notranje — kompleksne spojine.

2.) Postopek po zahtevu 1.), označen s tem, da obstojajo notranje — kompleksne spojine iz obroča od najmanj pet členov.

3.) Postopek po zahtevih 1.) in 2.), označen s tem, da je notranje — kompleksna spojina neka kovinska sol in sicer smotreno bakrena sol rubean-vodikove kiseline (ditio-oksamid, $\text{NH}_2 \text{C}_5 \text{C}_5 \text{N}_2$).

