

30 sierpnia 1926 r.

URZĄD PATENTOWY

C 23 f, 7/00
BIBLIOTEKAUrząd Patentowy
Polskiej Republiki

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 3722.

Kl. 12-1-29.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken
(Eindhoven, Niderlandy).

48 d1, 7/00
C 23 f, 7/00

**Sposób osadzania związków chemicznych na ciele żarzącym się i sposób
wydzielania tych związków.**

Zgłoszono 20 sierpnia 1924 r.

Udzielono 15 grudnia 1925 r.

Pierwszeństwo: 11 października 1923 r. (Niderlandy).

Wynalazek dotyczy sposobu osadzania związków chemicznych na ciele żarzącym się i wydzielania tych związków.

Postępując według wynalazku, rozróża się ciało żarzące się w atmosferze, składającej się: z jednej lub kilku lotnych chlorowcopochodnych dodatkowo części składowej związków chemicznych, mających być osadzaniem, z gazów lub par, składających się z ujemnych części składowych związków chemicznych lub zawierających te ujemne części składowe, a w danym razie z gazu redukującego lub pary redukującej, albo w atmosferze, składającej się z jednego lub kilku lotnych związków chemicznych wspomnianych chlorowcopochodnych z materjami, zawierającymi ujemne

części składowe, a w danym razie z gazu redukującego lub pary redukującej. Dalej związki chemiczne, mające być osadzane, przy temperaturze reakcyjnej winny mieć szybkość wytwarzania większą od szybkości wyparowania z ciała żarzącego się.

Celem wykonania tego sposobu można, np. prąd gazu, składającego się z mieszaniny gazu redukującego i gazu, składającego się z ujemnej części składowej związku chemicznego, mającego być osadzonym, prowadzić ponad lotną chlorowcopochodną dodatkowo części składowej związku chemicznego przy temperaturze, przy której chlorowcopochodna ma znaczne ciśnienie pary, i potem prąd gazu, zawierającego

także tę chlorowcopochodną, przepuścić ponad żarzącym się drutem metalowym. Jeśli temperatura drutu metalowego jest dosyć wysoka, to chlorowcopochodna ulega przemianie i dodatnia część składowa chlorowcopochodnej łączy się z gazem, składającym się z ujemnej części składowej związku, mającego być osadzonym, podczas gdy chlorowiec reaguje z gazem redukującym, w danym razie obecnym. Ponieważ reakcje te mogą mieć miejsce tylko przy wysokiej temperaturze, odbywają się one szczególnie na powierzchni ciała żarzącego się, i ciało żarzące się więc w ten sposób powleka się warstwą pożądanego związku chemicznego.

Można zamiast gazu lub pary, składającej się z ujemnej części składowej mającego być utworzonym związku chemicznego, użyć związku, zawierającego tę ujemną część składową. Chce się np. osadzić fosforek na cieple żarzącym się, można użyć w tym celu pięciochlorku fosforu.

Zamiast rozgrzewać ciało żarzące się w atmosferze, składającej się z mieszaniny jednej lub kilku lotnych chlorowcopochodnych, z jednego lub kilku gazów lub par, zawierających ujemne części składowe mających być utworzonymi związków chemicznych, i w danym razie z gazu redukującego, można, jako produkt wyjściowy, użyć środowiska, składającego się z jednego lub kilku związków chemicznych, lotnych chlorowcopochodnych z materiałami, zawierającymi ujemne części składowe związków chemicznych, mających być utworzonymi, jako też znów w danym razie z gazu redukującego lub pary redukującej.

Nie zawsze potrzeba użyć gazu redukującego. Wypadek ten ma miejsce przy tych chlorowcopochodnych, które ulegają dysocjacji już pod wpływem temperatury żarzącego się ciała. Wiele chlorowcopochodnych potrzebuje jednak do reagowania obecności gazu redukującego. Może również mieć miejsce wypadek, że materiał,

zawierający ujemną część składową, ma właściwości redukujące, i użycie więc gazu redukującego staje się niepotrzebne. Wypadek ten ma, np. miejsce, o ile przy wytwarzaniu karbidu używa się, jako materiału zawierającego węgiel węglowodoru. Wodór węglowodoru działa wtedy redukująco i powoduje przemianę chlorowcopochodnej na węglík.

Bardzo dobre wyniki osiąga się dzięki temu, że używa się podług wynalazku, jako gazu redukującego, wodoru, można jednakże także pracować zapomocą innych środków redukujących, jak np. par metali alkalicznych. Metale alkaliczne są jednak wskutek swego niskiego ciśnienia pary przy niskich temperaturach nie we wszystkich wypadkach używalne.

Podług sposobu tu opisanego może każdy związek chemiczny być osadzany na żarzącym się cieple, jeśli tylko jego dodatnia część składowa ma lotną chlorowcopochodną i związki chemiczne, mające być osadzonymi, mają przy temperaturze reakcji szybkość wytwarzania większą od szybkości wyparowania z żarzącego się ciała. Można w ten sposób osadzać, np. azotki, fosforki, węgliki, borki, tlenki na cieple żarzącym się, lecz można podać jeszcze wiele innych przykładów związków, które, jak krzemki, selenki i t. d. również zapomocą sposobu według niniejszego wynalazku mogą być osadzane na żarzącym się cieple.

Celowo dobiera się dla ciał, na których chce się osadzić w żarze związki chemiczne, ciało wyciągnięte w postaci drutów, taśm, prętów i t. d. Sposób ten nadaje się zwłaszcza przy osadzaniu związków chemicznych na ciałach żarowych.

Ciała żarowe, na których osadzone są związki chemiczne zapomocą sposobu niniejszego wynalazku, mogą znaleźć zastosowanie, jako druty żarowe np. jako katody żarowe dla urządzeń termicznych, jak prostowniki, rury Roentgena, lampy odbierające, lampy wysyłające i wzmacniacze

dla telegrafii lub telefonii i dla celów podobnych.

Sposób według wynalazku obszernie objaśniony jest na rysunkach, przedstawiających schematycznie przyrządy zdadne do wykonywania sposobu.

Fig. 1 przedstawia przekrój podłużny przez przyrząd, zapomocą którego metoda niniejsza może być wykonywana w wypadkach, w których powstaje tylko jeden lotny związek.

Fig. 2 przedstawia przekrój perspektywiczny przyrządu, mogącego być używanym w wypadkach, w których powstają dwa związki lotne.

Fig. 3 przedstawia widok perspektywiczny przyrządu dla tych wypadków, gdzie używanie gazu redukującego jest zbędne.

Przyrząd podług fig. 1 nadaje się bardzo np. do wytwarzania azotków. W wypadku tym prowadzi się przez rurę 1 mieszaninę azotu i wodoru. Zawartość azotu może np. wahać się pomiędzy 30% i 50%, chociaż reakcja pożądana odbywa się także już, choć z mniejszą szybkością, jeśli zawartość azotu jest daleko mniejsza, np. 1%.

Mieszanina gazów płynie przez naczynie 2, gdzie się bardzo ochładza dzięki temu, że jest otoczona naczyniem 3, napelnionem powietrzem płynnem. Mieszanina uwolniona w ten sposób od pary wodnej i innych zanieczyszczeń płynie teraz przez rurę 4 do naczynia 5, w którym znajduje się materiał 6.

Jeśli się chce osadzić azotek cyrkonowy, bierze się jako materiał wyjściowy chlorek cyrkonowy, i naczynie 5 winno być utrzymane w takiej temperaturze, żeby chlorek wyparował w wystarczającej ilości.

Z naczynia 5 płynie mieszanina gazów, zawierająca parę chlorku cyrkonowego, przez rurę 7 do naczynia 8, wewnątrz którego rura 7 zaopatrzona jest w pewną ilość dziur, tak że mieszanina płynie z rury 7

ponad ciałem zarzucanem się, np. drutem 12, do odpowiednich otworów w rurze 13.

Rura 7, jak również naczynie 8, winny być utrzymywane w takiej temperaturze, żeby chlorek cyrkonowy pozostał w stanie pary. Naczynia 5 i 8 i rura 7 mogą, np. być ogrzewane do temperatury w przybliżeniu 150°—300° C.

Naczynie 8 zamyka się u góry szczelnie od powietrza korkiem 9, np. ze szkła, w którym wtopione są druty, doprowadzające prąd 10 i 11. Drut 12 jest np. zapomocą małych śrubek połączony z drutami 10 i 11, może więc elektrycznie być doprowadzony do odpowiedniej temperatury.

Celowo temperatura ta wynosić może około 1800° C. Już przy 1000° C tworzy się jednak na drucie warstwa azotku cyrkonowego, chociaż daleko wolniej, niż przy wyższej temperaturze.

W ogólności znaleziono, że szybkość reakcji podnosi się wraz z rosnącą temperaturą. Za wysoko nie winno się jej podnosić, gdyż osadzanie azotku na drucie odbywa się wtedy tak szybko, że nie otrzymuje się warstwy dobrze złączonej. W ogólności nie jest pożądanem, aby temperatura podnosiła się ponad 2000° C.

Rodzaj materiału, z którego wytwarza się drut 12, zależy, oprócz od późniejszego przeznaczenia drutu przyrządzonego, od temperatury, którą chce się podtrzymywać dla reakcji. Jeśli reakcja odbywać się ma poniżej 1000° C, może np. być użyty nikiel. Korzystniej jest użyć np. wolframu, molibdenu lub platyny.

W naczyniu 8 łączy się, wskutek panującej w pobliżu drutu 12 wysokiej temperatury, wodór mieszaniny gazów z chlorem chlorku cyrkonowego na kwas solny, podczas gdy obecny azot łączy się z cyrkonem na azotek cyrkonowy, osadzający się na drucie. Mieszanina gazów, zanieczyszczona kwasem solnym, płynie przez rurę 13 do naczynia 14, gdzie ochładza się bardzo dzięki temu, że naczynie 14 otoczone jest naczyniem 15, zawierającym powietrze płyn-

ne. Chlorek cyrkonowy nie przemieniony i kwas solny pozostają w naczyniu 14, podczas gdy azot pozostały i wodór opuszczają przyrząd rurą 16. Chlorek cyrkonowy, nagromadzony w naczyniu 14, może, po uwolnieniu go od kwasu solnego, być zużyty na nowo.

Reakcję tak długo się powtarza, aż osad na drucie 12 ma pożądaną grubość, co łatwo stwierdzić można, mierząc np. zmianę oporu drutu 12.

Ponieważ azotek cyrkonowy jest dobrym przewodnikiem elektryczności można dopuścić, aby osad wrósł do bardzo grubej warstwy.

W ogólności dopuszcza się w wypadkach, gdzie związek, mający być osadzony, jest dobrym przewodnikiem elektryczności, wzrost osadu na cieple żarzącym się do bardzo grubej warstwy.

Przez usunięcie warstwy z ciała, na którym związek chemiczny został osadzony, można otrzymać związek w czystej formie, i niniejszy sposób przedstawia metodę wytwarzania rozmaitych związków chemicznych.

W podobny sposób, jak azotkiem cyrkonowym, może ciało żarowe być powlezione warstwą azotku tytanowego.

Jako związku dysocjującego używa się w tym wypadku chlorku tytanowego ($TiCl_4$), wrzącego już przy mniej więcej $140^\circ C$, tak że ciśnienie pary przy temperaturze pokojowej jest dosyć wysokie, aby spowodować reakcję, wobec czego zbędnem jest ogrzewanie naczyń 5 i 8. Druk 12 winien być ogrzany do temperatury wahającej się pomiędzy 1000° i $2000^\circ C$. $TiCl_4$ redukuje się za pomocą wodoru na $TiCl_3$, mało lotny i osadzający się na ścianie naczynia 8.

W podobny sposób udaje się osadzać podług niniejszego sposobu azotek niobowy, azotek wanadynowy lub azotek borowy na cieple żarowym dzięki temu, że przepuszcza się mieszaninę azotu i wodoru nad chlorkiem niobowym ($NbCl_5$) przy tempe-

raturze mniej więcej $200^\circ C$ lub nad oksy-chlorkiem wanadynowym ($VOCl_3$) przy temperaturze pokojowej, lub nad bromkiem borowym, lekko chłodzonym, i prowadzi mieszaninę gazów, tak powstałą, ponad żarzącym się ciałem. Temperatury wspomniane w obrębie pewnych granic oznaczone są dlatego, że chlorowcopochodna metalowa winna mieć dostateczne ciśnienie pary.

Podczas gdy w powyższych przykładach ujemna część składowa związku metalowego, mającego być osadzonym, obecna jest jako taka w mieszaninie gazów, którą się prowadzi ponad ciałem żarzącym się, w następnych będą opisane niektóre przykłady sposobu, w którym w mieszaninie gazów, uprzednio wspomnianej, jest gaz lub para, zawierająca ujemną część składową.

Jeśli się chce np. osadzić fosforek cyrkonowy na cieple żarzącym się, można użyć przyrządu, przedstawionego na fig. 2. Przyrząd ten odmienny jest od przyrządu, przedstawionego na fig. 1 o tyle, że przewidziane są dwa naczynia 5' i 5'', dwie rury 4' i 4'' i dwie rury 7' i 7''. Podczas kiedy wprowadza się do naczynia 5' chlorek cyrkonowy, naczynie 5'' zawiera trójschlorok fosforu. Prąd wodoru prowadzi się przez rurę 1' i doprowadza się naczynie z chlorkiem cyrkonowym do mniej więcej $230^\circ C$, naczynie zaś z trójschlorkiem fosforu pozostaje w temperaturze pokojowej; przez rurę 7' płynie mieszanina chlorku cyrkonowego i wodoru, przez rurę 7'' mieszanina trójschlorku fosforu i wodoru do naczynia 8', a więc i przez nitkę żarową 12'. Tak chlorek cyrkonowy, jak trójschlorok fosforu przemieniają się pod wpływem wysokiej temperatury drutu żarzącego się przez wodór, a na powierzchni nitki żarowej osadza się fosforek cyrkonowy. Wodór łączy się znów z uwalniającym się chlorem na gazowy chlorowódor.

Można jednak także do osadzania fosforu cyrkonowego na nitce żarowej użyć przyrządu podług fig. 1. W tym wypadku wprowadza się do naczynia 5. związek che-

miczny chlorku cyrkonowego, np. pięciochlorku fosforowego $2 \text{ZrCl}_4 \cdot \text{PCl}_5$, związek, który rozgrzany do mniej więcej 230°C , wyparowuje dostatecznie i zabierany jest przez wodór płynący przez 1 i 4 do naczynia 8, gdzie odbywa się przemiana. Osadza się wtedy znów fosforek cyrkonowy na żarzącym się drucie, podczas gdy tworzy się poza tem gazowy chlorowodór.

Zanieczyszczenia utworzonego fosorku cyrkonowego przez fosfor-pierwiastek nie należy się obawiać przy opisanym sposobie, gdyż zanieczyszczenie, gdyby się tworzyło, natychmiast wyparowałoby wskutek wysokiej temperatury nitki żarowej. Zależnie od stosunków temperatury nitki żarowej i składu atmosfery gazowej powstają gładkie połączone błony z fosorku cyrkonowego lub nieregularnie rozdzielone kryształy.

W podobny sposób, jak fosforek cyrkonowy, można osadzać zapomocą niniejszej metody węglík tantalowy na ciele żarzącym się. W wypadku węglika tantalowego ogrzewa się w naczyniu 5' przyrządu podług fig. 2 pięciochlorek tantalowy do mniej więcej 200°C , podczas gdy do naczynia 5'' wprowadza się sześciochloroetan. Ponieważ ciśnienie pary ostatniego jest już znaczne także przy temperaturze pokojowej, nie potrzeba ogrzewać naczynia 5'. Temperatury, przy których pięciochlorek tantalowy i sześciochloroetan wyparowują, są tak dobrane, że w naczyniu 8' pięciochlorek tantalowy w stosunku do sześciochloroetanu znajduje się w nadmiarze. Nadmiary te szczególnie są pożądane w celu zapobieżenia zanieczyszczeniu węglika tantalowego przez węgiel.

Można jako produktów wyjściowych zamiast lotnych związków węglowodorowych, jak sześciochloroetan, użyć także gazowych, np. tlenku węgla. Można w tym wypadku użyć przyrządu podług fig. 1, wprowadzając wtedy do naczynia 5 pięciochlorek tantalowy i przeprowadzając przez rurę 1 mieszaninę wodoru i tlenku węgla. Pod-

czas gdy przy stosowaniu sześciochloroetanu często utworzony węglík tantalowy cokolwiek jest zanieczyszczony przez węgiel, przy użyciu tlenku węgla można otrzymać węglík tantalowy, całkowicie wolny od węgla.

Węglík tantalowy tworzy na drucie żarowym, zależnie od stosunków temperatury drutu żarowego i składu atmosfery gazowej, błony połączone lub pojedyncze kryształy.

Jako przykład osadzania tlenku na ciele żarzącym się, wspomnieć należy o tlenku cynowym. Można go osadzić przez używanie przyrządu, przedstawionego na fig. 1, wprowadzając wtedy prąd powietrza przez chlorek cynowy, wprowadzony do naczynia 5; użycie w tym wypadku gazu redukującego jest zbyt znaczne. Drut żarowy 12, dla którego bierze się w tym wypadku celowo platynę, rozgrzewa się wtedy w atmosferze zawierającej chlorek cynowy i tlen, aż do mniej więcej 1000°C i powleka się on przytem warstwą tlenku cynowego. Ponieważ chlorek cynowy w temperaturze pokojowej ma dostatecznie wysokie ciśnienie pary, staje się zbyt znaczne ogrzewanie naczynia 5.

W końcu wspomnieć należy, jako o drugim przykładzie o związku chemicznym, do osadzenia którego zbędna jest obecność gazu redukującego, o węgliku molibdenu. Do osadzania tego związku na ciele żarzącym się można użyć przyrządu, przedstawionego na fig. 3. W naczyniu 17 wprowadza się pięciochlorek molibdenowy i ogrzewa do mniej więcej 250°C . W naczyniu 18 wprowadza się czterochlorek węgla, którego ciśnienie pary przy temperaturze pokojowej już stosunkowo jest wysokie, tak że poleca się naczynie 18 cokolwiek chłodzić. Mieszanina pięciochlorku molibdenowego i czterochlorku węgla płynie teraz dziurami w rurze 19 do naczynia 20, gdzie pod wpływem wysokiej temperatury drutu żarowego 21 obydwa związki dysocjują się spontanicznie i w ten sposób bez gazu redukującego

osadza się węglík molibdenowy na drucie. Zamiast używać przyrządu przedstawionego na fig. 3, można naturalnie węglík molibdenowy osadzić na cieie żarzącem się także zapomocą przyrządu przedstawionego na fig. 2. Przepuszcza się wtedy przez rurę 1' gaz pomocniczy (wodór, argon), który w tym wypadku wyłącznie ma jako cel wprowadzić pary lotnych związków, znajdujących się w naczyniach 5' i 5" do naczynia 8'.

Należy zwrócić uwagę na to, że węglík molibdenowy, osadzony na drucie żarowym, może być zmieszany z molibdenem lub węglem, zależnie od tego, czy stężenie pięciochlorku molibdenowego lub czterochlorku węgla w atmosferze gazowej, obecnej w naczyniu 20, jest za duże.

Ciśnienie pary pięciochlorku molibdenowego w stosunku do czterochlorku węgla winno w tym celu tak być regulowane, żeby węglík molibdenowy powstawał w czystej formie. W wielu wypadkach natomiast nie potrzeba będzie regulować ciśnienia pary lotnych związków. Będzie to mianowicie miało miejsce w tym wypadku, gdy te dwa związki, każdy oddzielnie, nie mogą być rozłożone, ani przez termiczną dysocjację, ani przez redukcję pod wpływem temperatury ciała żarowego lub, o ile składniki związków tych są bardzo lotne, jak np. fosfor, które i tak przy ewentualnem wytwarzaniu się natychmiast znów ulatniają się.

Można także mieszaniny związków chemicznych lub związki chemiczne, które uważać można, jako złożone z dwóch lub więcej związków, osadzić na cieie żarzącem się. Można wtedy np. jako produkty wyjściowe uważać kilka chlorowcopochodnych i kilka materiałów, zawierających pożądane ujemne części składowe i wszystkie te chlorowcopochodne i inne związki ogrzać do temperatury, w której ich ciśnienie pary jest znaczne. Można w takim wypadku użyć również związków, zawierających więcej, niż jedną ujemną część składową, jak np. cyjanu. Za pośrednictwem tych

części składowych można wtedy mieszaninę węglików i azotków lub węgloazotków osadzić na cieie żarzącem się. W zależności od właściwości dodatnich i ujemnych części składowych można w tym celu użyć przyrządów, przedstawionych na fig. 1, 2 lub 3 lub takich, w których przewidzianych jest jeszcze więcej naczyń w rodzaju 5,5', 5" lub 17 i 18.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób osadzania związków chemicznych na cieie żarzącem się, znamienny tem, że rozgrzewa się ciało żarzące się w atmosferze składającej się:

1. z jednego lub kilku lotnych chlorowcopochodnych dodatniej części składowej związku lub związków chemicznych, mających być osadzonemi,

2. a. z gazu lub pary lub kilku gazów lub par, składających się z ujemnych części składowych związków chemicznych, lub

b. z gazu lub pary lub kilku gazów lub par, zawierających te ujemne części składowe,

3. w danym razie z gazu lub pary redukującej lub z atmosfery składającej się z jednego lub kilku lotnych związków chemicznych substancyj wspomnianych pod 1 i 2b i w danym razie z gazu lub pary redukującej, przyczem związki chemiczne, mające być osadzanemi, mają przy temperaturze reakcji szybkość wytwarzania większą od szybkości wyparowywania z ciała żarzącego się.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tem, że związki chemiczne, które osadza się na ciałach żarzących się, są związkami metalowemi.

3. Sposób według zastrz. 1 lub 2, znamienny tem, że jako gazu redukującego używa się wodoru.

4. Sposób według zastrz. 1, 2 lub 3, znamienny tem, że związki chemiczne, mające być osadzanemi, składają się z jednego lub kilku azotków, węglików, fosforków, borków lub ich tlenków lub mieszanin.

5. Ciała formy wzdłuż wyciągniętej, znamienne tem, że na nich osadzone są jeden lub kilka związków chemicznych zapomocą sposobu według zastrz. 1, 2, 3 lub 4.

6. Katoda żarowa, znamienna tem, że na niej osadzonych jest jeden lub kilka związków chemicznych zapomocą sposobu według zastrzeżeń 1, 2, 3 lub 4.

7. Sposób wytwarzania związków che-

micznych, znamienny tem, że związki chemiczne, osadzane zapomocą sposobu według zastrz. 1, 2, 3 lub 4 na ciele żarzącem się, usuwa się z tego ciała.

N. V. Philips' Gloeilampenfabrieken.

Zastępca: M. Zoch,
rzecznik patentowy

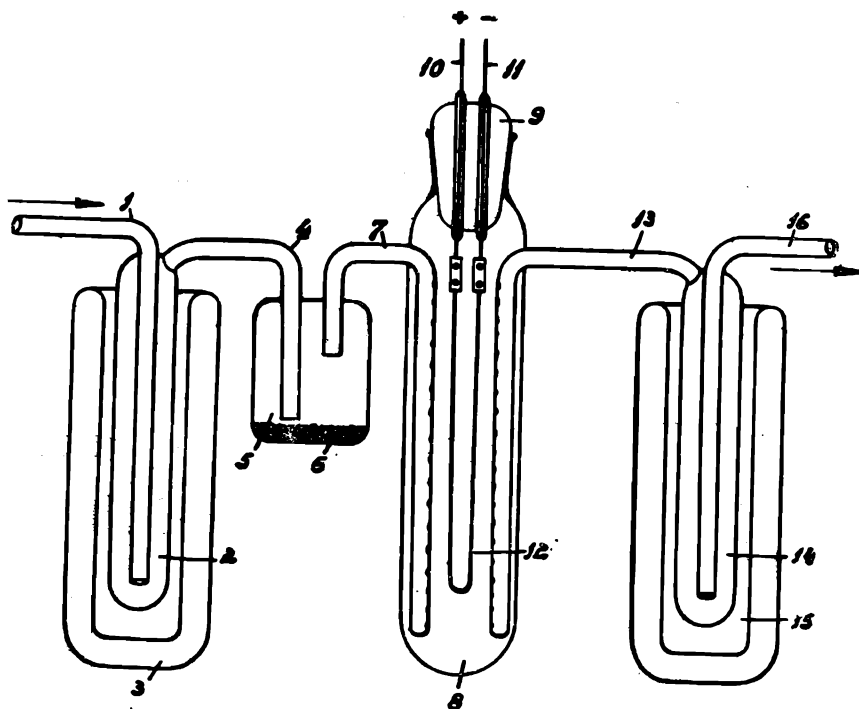


Fig. 1.

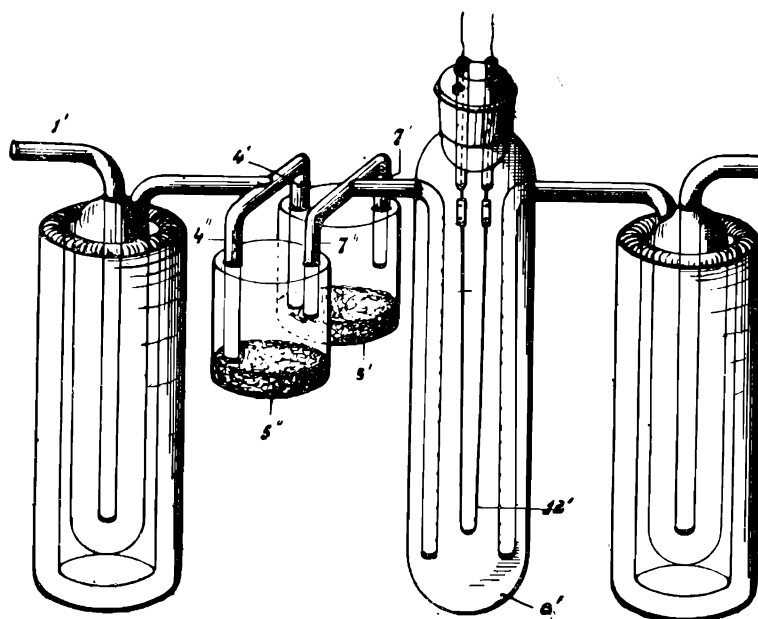


Fig. 2.

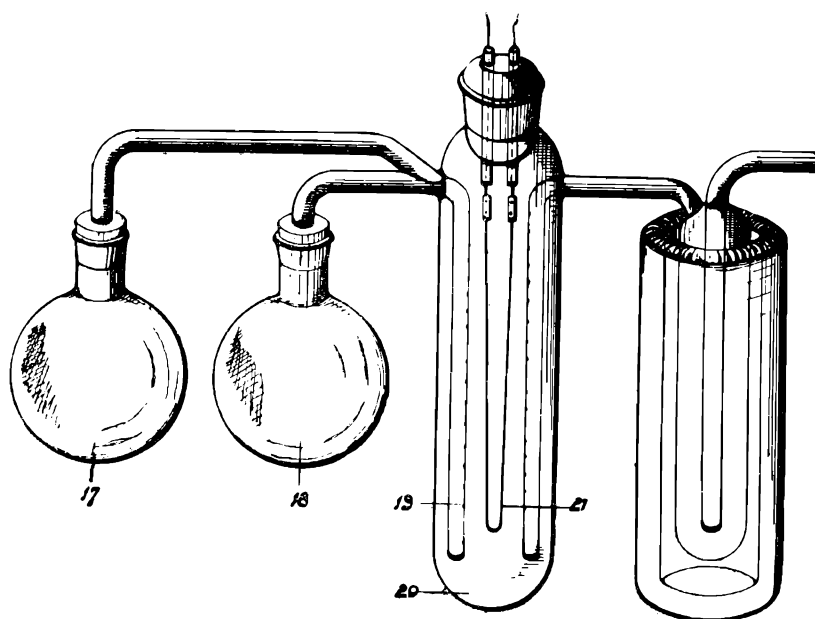


Fig. 3.