

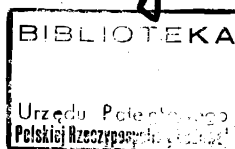
2

URZĄD PATENTOWY



10 lipca 1932 r.

HO4j 19/06



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

HO4j 9/00

Nr 16240.

Kl. 21 g 13.

Westinghouse Lamp Company
(Bloomfield, New - Jersey, Stany Zjednoczone Ameryki).

**Sposób otrzymywania mieszanin węglanów wapniowców, stosowanych
do wyrobu katod tlenkowych.**

Zgłoszono 10 lipca 1929 r.

Udzielono 13 kwietnia 1932 r.

Pierwszeństwo: 11 lipca 1928 r. (Stany Zjednoczone Ameryki).

Niniejszy wynalazek dotyczy sposobu otrzymywania mieszanin węglanów wapniowców, stosowanych do wyrobu katod tlenkowych.

Katody tlenkowe wyrabia się przez nałożenie na drut, tworzący rdzeń katody, warstewki węglanów wapniowców, zawieszonych w odpowiednim ośrodku, np. w wodzie, i najkorzystniej w obecności odpowiedniego spoiwa. Przez ogrzanie tej warstwy w atmosferze, zawierającej dwutlenek węgla, można usunąć ciecz, przyczem węglany przylegają dobrze do drutu, tworząc rdzeń katody. Przez następujące potem ogrzanie węglanów wapniowców w próżni lub w środowisku obojętnym można

je zamienić w tlenki tych metali, przyczem uwalnia się tlenek węgla.

Przedmiotem niniejszego wynalazku jest sposób otrzymywania mieszaniny węglanów wapniowców, które stosuje się do wyrobu katod tlenkowych.

Sposób, będący przedmiotem niniejszego wynalazku, polega na jednoczesnym strącaniu węglanów wapniowców z mieszaniny roztworów soli kilku wapniowców, między którymi znajduje się sól wapniowa. Roztwór, z którego strąca się węglany, ogrzany jest powyżej 85°C, a najlepiej do temperatury, zawartej pomiędzy 90° i 100°C. Okazało się, że węglan wapnia strąca się w specjalnej krystalicznej budo-

wie, zwanej aragonitem; należy on do rombowego układu krystalograficznego. Stwierdzono, że ta krystaliczna budowa węglanu wapnia działa sprzyjająco na budowę krystaliczną innych strąconych węglanów wapniowców, które strącają się jako kryształy izomorficzne; węglany strontu i baru strącają się odpowiednio jako stroncjanit i witeryt; oba te węglany należą również do rombowego układu krystalograficznego. Węglany wapniowców, strącane w tych samych warunkach bez obecności soli wapniowych, nie posiadają tej formy krystalicznej.

Okazało się, że zawartość procentowa soli wapniowej w roztworze wpływa na wielkość strąconych kryształów. Tę wielkość można zmieniać w dość szerokich granicach przez odpowiedni dobór składu procentowego roztworu. Najkorzystniej jest używać roztworu, zawierającego taką ilość soli wapniowej, by strącony osad zawierał co najmniej $\frac{1}{2}\%$, a najlepiej od 10 do 20% węglanu wapnia.

Korzystnie jest stosować roztwór, zawierający wraz z solą wapnia sole baru i strontu; osad zawiera przytem węglany baru, strontu i wapnia. Okazało się, że katody tlenkowe, otrzymane przez pokrycie tą mieszaniną, posiadają własności, które bardzo sprzyjają emisji elektronów oraz trwałości katody.

Często korzystnie jest stosować roztwór azotanów wapniowców. W tym przypadku osad zawiera niewiele zanieczyszczeń. Im większa jest zawartość procentowa składników w roztworze, z którego strąca się węglany wapniowców, tem bardziej należy się obawiać, by osad nie zawierał zanieczyszczeń. Stwierdzono, że można uzyskać dobre wyniki, jeśli stosować roztwór, zawierający około 15% stałych składników.

Węglany wapniowców można strącać z roztworu zapomocą rozmaitych materiałów. Szczególnie czysty osad otrzymać można, dodając do roztworu węglanów wapniow-

ców gorący roztwór węglanu amonu. Część azotanu amonu, który powstaje w przypadku stosowania azotanów wapniowców, pozostająca w mieszaninie węglanów wapniowców, rozkłada się łatwo na ciała lotne podczas przejścia węglanów w tlenki, dzięki czemu azotan amonu nie pozostaje w katodzie tlenkowej.

Szybkość, z jaką strąca się węglany metali ziem alkalicznych, wpływa na wielkość strąconych kryształów. Strącanie węglanów wapniowców zachodzi szybko, a osad strącony jest jednostajny, jeżeli materiał, zapomocą którego strąca się węglany wapniowców z roztworu, dodawać do tegoż roztworu w przeciągu dość krótkiego czasu.

Poniższy opis dotyczy przykładu zastosowania sposobu, będącego przedmiotem niniejszego wynalazku, co ułatwia zrozumienie wykonania tego sposobu.

Stosuje się roztwór prawie 15%, otrzymany przez rozpuszczenie 66,2 g azotanu baru, 43 g azotanu strontu i 47,2 g azotanu wapnia w 960 cm sześciennych wody destylowanej. Sole te rozpuszczają się łatwo w wodzie, ogrzanej do temperatury około 80°C. Roztwór przesącza się następnie jeden lub kilka razy. W ten sposób otrzymany roztwór oznaczono poniżej nazwą „roztwór I”.

Następnie rozpuszcza się węglan amonu (ciężar właściwy 1,30 w temp. 25°C). W tym celu można dodać 1100 g węglanu amonu i 470 cm sześciennych wodorotlenku amonowego do 1987 cm sześciennych wody destylowanej. Roztwór ten można ogrzać do temperatury np. 40°C i przesączyć jeden lub kilka razy. Przesączony roztwór oznaczono nazwą „roztwór II”.

Roztwór I ogrzewa się do temperatury wyższej od 85°C, np. do temperatury zawartej między 90° i 100°C. Do ogrzanego roztworu I dodaje się część roztworu II, ogrzanego najkorzystniej do temperatury około 30°C. Dolewanie roztworu II odbywa

się ze stałą szybkością, która najkorzystniej winna być taka, by 200 cm sześciennych roztworu II dodać do dwóch litrów roztworu I w ciągu jednej minuty. Podczas dolewania należy roztwór dobrze poruszać.

Otrzymany osad przemywa się gorącą wodą, by możliwie obniżyć zawartość procentową azotanów w osadzie, poczem suszy się mieszaninę przez ogrzanie w temperaturze około 110°C. Stosując wyżej wspomniane roztwory, otrzymuje się mieszaninę, zawierającą 50% węglanów baru, 30% węglanów strontu i 20% węglanów wapnia, przyczem sole te są doskonale zmieszane. Węglan wapnia ma postać krystaliczną, zwaną aragonitem, węglany zaś baru i strontu są izomorficzne.

Wysuszoną mieszaninę węglanów wapniowców stosuje się do wyrobu katod tlenkowych. Stwierdzono, że sposób, będący przedmiotem niniejszego wynalazku, pozwala otrzymywać węglany wapniowców o budowie krystalicznej, która wpływa dodatnio na emisję elektronów przez katodę. Poza tem okazało się, że katody wyrabiane z powyżej opisanej mieszaniny, bardzo mało różnią się między sobą, dzięki czemu otrzymuje się wyrób jednostajny.

Można np. 95 g wyżej wzmiankowanych węglanów zmieszać z 50 cm sześciennymi wody destylowanej, a następnie dodać odpowiednie spoiwo, którem może być azotan lub azotyn baru; ilość spoiwa wynosi 5% mieszaniny. W ten sposób otrzymaną mieszaniną powleka się drut, tworzący rdzeń katody, np. przez zanurzenie go w mieszaninie, poczem ów drut, pokryty mieszaniną, suszy się w atmosferze kwasu węglowego w temperaturze, wynoszącej od 700° do 800°C. Jeśli zachodzi tego potrzeba, powtarza się wielokrotnie zanurzanie rdzenia w mieszaninie.

Rdzeń, pokryty węglanami wapniow-

ców, umieszcza się w lampie katodowej, w której wytwarza się próżnię. Jeśli w czasie tej czynności ogrzewać rdzeń, to węglany rozkładają się w ten sposób, że tlenki pozostają na drucie, tworzącym rdzeń katody, w stanie dokładnie rozmieszczonym i zmieszanym i w postaci dobrze przylegającej warstwy.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób otrzymywania mieszanin węglanów wapniowców, stosowanych do wyrobu katod tlenkowych, znamieny tem, że węglany wapniowców strąca się jednocześnie z mieszaniny roztworów soli kilku wapniowców, między którymi znajduje się sól wapniowa, przyczem w czasie strącania węglanów ogrzewa się roztwór do temperatury wyższej od 85°C, najkorzystniej zawartej między 90 i 100°C.

2. Sposób według zastrz. 1, znamieny tem, że roztwór zawiera dość znaczną ilość soli wapniowej, by strącany osad zawierał co najmniej 1/2%, a najlepiej od 10 do 20% węglanu wapnia.

3. Sposób według zastrz. 1 i 2, znamieny tem, że roztwór zawiera sole baru, strontu i wapnia.

4. Sposób według zastrz. 1 — 3, znamieny tem, że roztwór zawiera azotany wapniowców.

5. Sposób według zastrz. 1—4, znamieny tem, że roztwór zawiera około 15% ciał stałych.

6. Sposób według zastrz. 4 i 5, znamieny tem, że węglany strąca się z roztworu przez dodanie gorącego roztworu węglanu amonu.

Westinghouse Lamp Company.

Zastępca: M. Skrzykowski,
rzecznik patentowy.