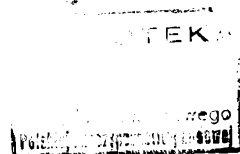


Warszawa, 24 lutego 1937 r.

URZĄD PATENTOWY



2

RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIS PATENTOWY

Nr 24302.

Kl. 21 g, 29.

The M-O Valve Company Limited
(Londyn, Wielka Brytania).

Sposób wytwarzania w naczyniu szczelnie zamkniętym osadu jednego lub kilku metali wysoce elektrododatnich.

Zgłoszono 3 kwietnia 1935 r.

Udzielono 19 grudnia 1936 r.

Pierwszeństwo: 12 kwietnia 1934 r. dla zastrz. 1—4, 18 stycznia 1935 r. dla zastrz. 5—7 (Wielka Brytania).

Wynalazek niniejszy dotyczy sposobów wytwarzania osadów metali elektrododatnich (t. j. metali grupy potasowców i wapniowców) wewnątrz naczyń szczelnie zamkniętych. Naczynie jest szczelnie zamknięte, gdy otaczająca je atmosfera nie może przedostać się do jego wnętrza. Nie potrzeba go uszczelniać od pompy, za pomocą której wytwarzana jest w nim próżnia. Zwłaszcza zaś wynalazek dotyczy mniej lotnych z wymienionych metali, a mianowicie: litu, sodu, wapnia, strontu i baru.

Wysoce elektrododatnie metale są osadzane w zamkniętych naczyniach w celu powleczenia metalem pochłaniającym gazy

części wewnątrz naczynia, albo w celu wytworzenia katody fotoelektrycznej. W obu tych przypadkach wymagane jest, żeby metal został osadzony wewnątrz naczynia w postaci warstewki o czystej powierzchni. Wywiązywanie się gazów podczas osadzania jest zwykle niepożądane.

Dotychczas stosowane są następujące sposoby osadzania metali w naczyniach szczelnie zamkniętych: 1) niezwiązany metal ewentualnie pokryty warstewką ochronną zostaje umieszczony w naczyniu oraz rozpylony przez nagrzanie; 2) w naczyniu zostaje umieszczony mało utleniający się stop odpowiedniego metalu, po czym metal zostaje rozpylony za pomocą podgrzania;

3) w naczyniu zostaje umieszczony związek metalu (zwykle azotek), następnie poddany rozkładowi, po czym następuje rozpylenie metalu; 4) w naczyniu zostaje umieszczony związek metalu, zmieszany z czynnikiem redukującym (zwykle innym metalem), następnie związek ten zostaje uwolniony od czynnika redukującego, po czym zostaje rozpylony.

W większości spośród wymienionych sposobów substancja służąca do osadzania metalu w naczyniu jest mniej lub więcej nietrwała w zetknięciu z atmosferą i dlatego należy ją przechowywać bez dostępu powietrza. Przy użyciu azotków według sposobu 3 uwalnianiu metalu towarzyszy nieuniknione wywiązywanie się gazu, co zresztą może również występować przy stosowaniu innych wymienionych sposobów. Wykryto, że wywiązywanie się gazów można usunąć, uwalniając metal z produktu pewnych reakcji, prowadzonych na zewnątrz uszczelnionego naczynia.

Według wynalazku wysoce elektrododatni metal zostaje wewnątrz szczelnie zamkniętego naczynia rozpylony z odpowiedniego glinku (aluminitu), wytworzonego na zewnątrz naczynia. Gliniek oznacza tutaj i w dalszym ciągu opisu związek, zawierający jako zasadnicze składniki wysoce elektrododatni metal i glin oraz pochodzący z chemicznej reakcji między odpowiednimi, zawierającymi tlen związkami metalu oraz glinem lub tlenkiem glinu. Najodpowiedniejszymi tlenowymi związkami są tlenki lub związki łatwo przekształcające się w tlenki, np. węglany. Ścisły skład produktów pochodzących z tych reakcji nie został całkowicie ustalony, lecz za pomocą analizy promieniami X stwierdzono, że reakcje opisane bardziej szczegółowo poniżej prowadzą do wytworzenia budowy krystalicznej różnej od budowy substancji początkowych, i dlatego reakcję nazwano reakcją chemiczną.

Jeśli pożądane jest jednoczesne osa-

dzanie kilku metali, to można użyć do rozpylania glinku, wytworzonego z mieszaniny tlenowych związków kilku metali.

Uszczelnione naczynie nie powinno oczywiście zawierać takiej ilości czynnego gazu, któraby wiązała wszystek uwolniony metal. Najlepiej naczynie całkowicie opróżnić lub wypełnić gazem obojętnym pod ciśnieniem, nie przekraczającym kilku mm słupa rtęci.

Jeśli metalem przeznaczonym do osadzenia jest bar, stront, wapń albo lit, to odpowiednie tlenki i glin miało sproszkowane zostają według wynalazku zmieszane w stosunku równocząsteczkowym, to znaczy takim, żeby liczba atomów tlenu w tlenku równała się liczbie atomów glinu. Mieszanina ta zostaje następnie ogrzana w wodrze pod ciśnieniem atmosferycznym w ciągu godziny do 1000°C . Wytworzony gliniek, który jest szary lub czarny, jest trwały w temperaturze pokojowej, a nawet wyższej. Porcja tego glinku zostaje wprowadzona do szczelnie zamkniętego naczynia, które następnie zostaje opróżnione do ciśnienia znacznie niższego od 1 mm słupa rtęci, po czym gliniek zostaje ogrzany do temperatury w przybliżeniu 1000°C np. zapomocą prądów wirowych indukowanych w części metalowej, z którą gliniek styka się. Metal wtedy uwalnia się z szybkością wzrastającą wraz z temperaturą, przy czym gazu wywiązuje się bardzo mało.

Kiedy do osadzania stosowany jest sól, to ponieważ tlenek jego jest bardzo nietrwały w powietrzu, zamiast tlenku można stosować węglan, który zostaje zmieszany z równocząsteczkową ilością glinu (to znaczy, że liczba rodników CO_3 w węglanie równa się liczbie atomów glinu) i ogrzany w wodrze do 1000°C . Produkt zawiera wówczas węgiel. Węgiel ten może być nieszkodliwy, lecz w razie potrzeby można go usunąć ogrzewając produkt w powietrzu do temperatury dostatecznie wysokiej do spalania węgla.

Węglanami można również zastąpić tlenki przy osadzaniu baru, strontu, wapnia i litu, lecz przez zastąpienie to nic się nie zyskuje, gdyż wolny węgiel może przeskadzać.

Jeśli metalem jest sól, to glin można zastąpić tlenkiem glinu zawierającym tę samą liczbę atomów glinu. Analiza za pomocą promieni X wykazuje, że otrzymany zostaje wówczas taki sam produkt, jak z glinem. Wytworzony gliniek nie jest identyczny pod względem swej budowy krystalicznej lub swych właściwości, ważnych dla sposobu według wynalazku, ze znanym glinianem sodu. Przeciwnie, zastąpienie go glinianem nie jest korzystne.

Przy użyciu tlenków, a nie węglanów metali, glinek można wytworzyć przez ogrzewanie w piecu próżniowym zamiast w wodorze. Lepiej jest wtedy stosować krótszy czas ogrzewania i niższą temperaturę, np. 700° przez 15 minut. Jeśli temperatura jest zbyt wysoka lub ogrzewanie zbyt długie, następuje strata metalu wskutek przedwczesnego rozkładu na atomy. Podczas reakcji wywiązuje się zwykle znaczna ilość gazu i dlatego należy bez przerwy piec wypompowywać; i właśnie wskutek wywiązania gazu niezbędne się staje wytwarzanie glinku raczej na zewnątrz szczelnie zamkniętego naczynia, niż jednoczesne wytwarzanie glinku i uwalnianie metalu wewnątrz naczynia.

Wodór prawdopodobnie nie gra zasadniczej roli w reakcji, lecz redukuje ślady węglanu, zawartego zawsze w handlowych tlenkach, oraz zapobiega parowaniu metalu, któryby w przeciwnym razie ulatniał się z wytworzonego glinku. To jest powodem, dla którego stosowanie sposobu według wynalazku do metali mniej lotnych jest szczególnie odpowiednie. Zawodzi ono w przypadku bardzo lotnego cezu, ponieważ ten metal, o ile wogóle wydziela się, natychmiast ulatnia się z glinku po jego wytworzeniu. Nawet dla potasu stosowanie

tego sposobu nie jest na ogół wygodne, chociaż wykonalne w praktyce. Z drugiej strony należy zaznaczyć, że temperatury potrzebne do uwolnienia metalu w opróżnionym szczelnie zamkniętym naczyniu są znacznie wyższe od temperatur, jakie byłyby potrzebne, gdyby metale znajdowały się w postaci wolnej. Tak więc sól paruje swobodnie w temperaturze 200°C, lecz z glinku uwalnia się dopiero przy 1 000°C.

Jeśli celem stosowania sposobu według wynalazku jest osadzenie substancji pochłaniającej gazy wewnątrz naczynia, to glinek wytwarzany jest zwykle w kształcie kulek, które następnie są stosowane w znany sposób. Glin stanowi wtedy odpowiednie spoiwo dla kulek. Można go dodać w ilości 5% do sproszkowanego glinku po wytworzeniu sproszkowanego glinku, albo też można go dodać w nadmiarze powyżej proporcji równocząsteczkowej przy wytwarzaniu glinku. Obecność glinu w tak małej ilości nie ma żadnego znaczenia dla uwalniania metalu elektrododatniego. Nieraz jednakże glin zwiększa szybkość uwalniania się metalu w danej temperaturze, dzięki czemu temperatura, do jakiej należy ogrzać glinek w szczelnie zamkniętym naczyniu, może być obniżona.

Jeśli celem stosowania sposobu według wynalazku jest wytworzenie katody fotoelektrycznej (np. z litu) w ten sposób, aby metal został osadzony tylko na ograniczonej powierzchni, to glinek można umieścić w rurce niklowej z małym otworkiem, przez który pary metalu mogą uchodzić w pożądanym kierunku. Rurkę można ogrzewać zapomocą nawiniętego na nią uzwojenia, wskutek czego można regulować temperaturę, a tym samym szybkość uwalniania się metalu.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Sposób wytwarzania w naczyniu szczelnie zamkniętym osadu jednego lub

kilku metali wysoce elektrododatnich, znamienny tym, że wewnątrz szczelnie zamkniętego naczynia ogrzane zostają w przybliżeniu do 1000°C jeden lub kilka glinków wytworzonych na zewnątrz wymienionego naczynia.

2. Sposób według zastrz. 1, znamienny tym, że glinki są wytwarzane przez ogrzewanie mieszaniny tlenków metali wysoce elektrododatnich z glinem, przy czym ilość glinu jest równa lub nieco przewyższa ilość tlenku, odpowiadającą stosunkowi równocząsteczkowemu glinu do tlenku.

3. Sposób według zastrz. 2, znamienny tym, że mieszanina tlenków metali z glinem zostaje ogrzana w wodorze w przybliżeniu pod ciśnieniem atmosferycznym do temperatury około 1000°C .

4. Odmiana sposobu według zastrz. 2, znamienna tym, że mieszanina tlenków metali z glinem zostaje ogrzana w piecu próżniowym do temperatury nie przekraczającej 1000°C .

5. Odmiana sposobu według zastrz. 1 — 3, znamienna tym, że glinki są wytwarzane przez ogrzewanie mieszaniny wę-

glanów metali elektrododatnich z glinem, przy czym ilość glinu jest równa lub nieco przewyższa ilość odpowiadającą stosunkowi cząsteczkowemu glinu do węglanu, ogrzewanie zaś zachodzi w temperaturze około 1000°C w wodorze w przybliżeniu pod ciśnieniem atmosferycznym.

6. Odmiana sposobu według zastrz. 5, znamienna tym, że glinek metalu wysoce elektrododatniego jest wytwarzany przez ogrzewanie mieszaniny węglanu sodowego z tlenkiem glinu do temperatury około 1000°C w wodorze, przy czym stosunek ilości węglanu do tlenku glinu jest w przybliżeniu równy ich stosunkowi cząsteczkowemu.

7. Sposób według zastrz. 1 — 6, znamienny tym, że glinki przed umieszczeniem ich w naczyniu zostają zmieszane w przybliżeniu z 5% glinu i uformowane w kształcie kulek.

The M - O Valve
Company Limited.
Zastępca: M. Skrzypkowski,
rzecznik patentowy.

