KAISERLICHES PATENTAMT.

AUSGEGEBEN DEN 15. APRIL 1887.

PATENTSCHRIFT

— № 39162 —

KLASSE 26: Gasbereitung und -Beleuchtung.

Dr. CARL AUER von WELSBACH in WIEN.

Leuchtkörper für Incandescenzgasbrenner.

Patentirt im Deutschen Reiche vom 23. September 1885 ab.

Lanthanoxyd, Yttriumoxyd und andere seltene Erden vereinigen sich in den verschiedensten Verhältnissen mit Magnesia oder Zirkonoxyd, sobald sie im Zustande molecularer Mischung heftig geglüht werden, zu eigenartigen Körpern, deren Eigenschaften sich aus jenen der einzelnen Bestandtheile nicht mehr ableiten lassen. Es hat in diesen Fällen eine chemische Bindung der einzelnen Bestandtheile stattgefunden.

Diesen Körpern eigenthümlich ist ein enormes Licht-Emissionsvermögen und eine hohe Widerstandsfähigkeit beim Glühen in einer entleuchteten Flamme.

Diese Eigenschaften besitzen die Zirkonverbindungen der seltenen Erden in noch höherem Grade, als die ähnlichen Magnesiaverbindungen. An einer späteren Stelle der Beschreibung findet sich die Begründung, weshalb es sich empfiehlt, zur Herstellung eines derartigen Leuchtkörpers keine Combination unter obigen Substanzen solcherart zu treffen, dafs in derselben Magnesia und Zirkon vorkommen, und läfst es diese Begründung gerechtfertigt erscheinen, dafs ich in nachstehendem von »Zirkonverbindungen« und »Zirkonmänteln« und von »Magnesiaverbindungen« und »Magnesiamänteln« kurzweg spreche. Beide Gruppen aber eignen sich als Glühkörper für Leuchtzwecke vorzüglich; sie können beide in feinst vertheilter Form mehrstündiger Weifsglut ausgesetzt werden, ohne nennenswerth zu sintern, ohne beträchtlich von ihrem Emissionsvermögen einzubüfsen und ohne sich zu verflüchtigen.

Die Verbindungen von Lanthanoxyd, Yttriumoxyd, Zirkonoxyd und Magnesia haben obige Eigenschaften, die in ihrer Gesammtheit keinem bisher für Incandescenzzwecke in Anwendung gebrachten Material zukommen, ja sogar, die keinem der Bestandtheile für sich auch nur in vergleichbarem Mafse zukommen. Die Verbindungen von je zwei der obengenannten Körper haben jedoch theilweise ähnliche Eigenschaften, wie jene Verbindungen. Im Vergleich mit der Natur der einzelnen Bestandtheile hat es den Anschein, als würde sich deren an und für sich nicht unbedeutendes Emissionsvermögen in ihren Verbindungen geradezu potenzirt haben. Aehnliches gilt in den meisten Fällen bezüglich ihrer Widerstandsfähigkeit.

Wie schon oben angedeutet, ist die Zusammensetzung dieser Leuchtkörper an kein ganz bestimmtes Verhältnifs der einzelnen Componenten gebunden.

Nun mag das Mengenverhältnifs der wichtigsten dieser »Erdenlegirungen« im Folgenden Platz finden, wie es sich nach vielen Versuchen als am vortheilhaftesten erwies.

Von den Magnesiaverbindungen der seltenen Erden ergab ungefähr folgende Zusammensetzung das beste Resultat:

60 pCt. Magnesia *(Mg O)*,
20 - Lanthanoxyd *($La_2 O_3$)*,
20 - Yttriumoxyd *($Y_2 O_3$)*.

Von den Zirkonverbindungen die folgende:

60 pCt. Zirkonerde *($Zr O_2$)*,
30 - Lanthanoxyd *($La_2 O_3$)*,
10 - Yttriumoxyd *($Y_2 O_3$)*,

oder auch:

50 pCt. Zirkonerde *($Zr O_2$)*,
50 - Lanthanoxyd *($La_2 O_3$)*.

(3 Auflage, ausgegeben am 5. Juli 1898.)

Mit dem Steigen des Gehaltes an Yttriumoxyd wird das Licht mehr und mehr gelbweifs, ohne jedoch an Intensität zu verlieren.

In obigen Verbindungen kann wegen der Kostbarkeit der seltenen Erden der Gehalt an letzteren bis zu 20 pCt. sinken, ohne dafs die betonten Eigenthümlichkeiten erheblich leiden würden; das gilt auch in Bezug auf das Emissionsvermögen, welches in dieser Hinsicht vorerst tangirt wird.

Es mufs noch hervorgehoben werden, dafs das Yttriumoxyd in diesen Verbindungen durch ein Gemenge der sogenannten Ytteriterden, und das Lanthanoxyd durch ein Gemenge didymfreier, wenig Cer enthaltender Ceriterden ersetzt werden kann.

»Ytteriterden« wie »Ceriterden« sind Bezeichnungen, wie sie von deutschen Chemikern (R. W. Bunsen) gebraucht werden, und versteht man unter Ytteriterden die Oxyde der Elemente der Yttriumgruppe, wie z. B. Ytterbium u. s. w., und unter Ceriterden vornehmlich die Erden des Cers. Eine Reihe von Körpern steht in Betreff des chemischen Verhaltens inmitten dieser Gruppen und wird dann gewöhnlich entweder der einen oder der anderen beigezählt, so z. B. das Terbium. »Ytterit- und Ceriterden« umfassen sonach in meinem Sinne alle Körper dieser Klasse.

Bemerkenswerth sind noch die Zirkonverbindungen der Didymelemente. Das Neodymzirkon giebt höchst intensives, prachtvoll orangefarbenes Licht. Eine kleine Beimischung davon zu jenen obengenannten weifsleuchtenden Gemengen läfst das Licht in allen Farben von weifs zu gelb abtönen. Das Erbinzirkon giebt intensives grünes Licht. Es genügt ein sehr kleiner Zusatz von Erbin zu den obigen Mischungen, um das weifse Licht in grünliches zu verwandeln.

Es erübrigt noch, hervorzuheben, dafs die seltenen Erden mit Zirkonerden allem Anschein nach auch Verbindungen nach constantem Verhältnifs geben, deren Existenz von vornherein wahrscheinlich ist. Nach dem Obengesagten ist dies aber für das beschriebene Verfahren irrelevant. Es ist weiter noch anzuführen, dafs die seltenen Erden unter einander eine gewisse Verbindungsfähigkeit besitzen, und sind derartige Mischungen für die technische Verwendung zur Lichterzeugung ebenfalls geeignet.

Um alle diese angeführten Verhältnisse verständlicher zu machen, greife ich aus dem mir vorliegenden umfangreichen Material einige der markantesten Thatsachen heraus. Ich setze in den folgenden, möglichst leicht verständlich geschriebenen Ausführungen voraus, dafs die Erden in Form eines Gewebes in unten beschriebener Weise gewonnen vorliegen.

a) Lanthanoxyd für sich, in der gewöhnlichen entleuchteten Flamme (Bunsen-Brenner) erhitzt, giebt gelbes Licht. Es zerfällt aufserhalb der Flamme nach kurzer Zeit zu feinem, weifsem Pulver. Zirkonoxyd giebt unter gleichen Umständen mattweifses Licht; das Emissionsvermögen nimmt allmälig ab, das Gewebe ist beständig, doch ohne jede Festigkeit.

Aus der Vereinigung der beiden Körper in etwa gleichen Gewichtstheilen resultirt eine Substanz, die, unter gleichen Umständen erhitzt, in taghell weifsem Lichte strahlt, dessen Intensität so grofs ist, dafs das Emissionsvermögen der einzelnen Bestandtheile ungefähr um das Fünffache übertroffen wird; sie ist in selbst stark säurehaltiger Luft völlig beständig und sintert nach selbst vielhundertstündiger Erhitzung fast nicht, ebenso bleibt das Emissionsvermögen nahezu das gleiche, und ist die Widerstandsfähigkeit des Gewebes gegen jeden Einflufs bedeutend gröfser, als jene des Zirkongewebes.

b) Der durch Vereinigung von Lanthanoxyd und Magnesia entstehende Körper zeigt ein ähnliches, von der Art der Bestandtheile verschiedenes Verhalten. Ein Magnesiagewebe giebt nur in der äufsersten Zone der Flamme einiges, doch völlig weifses Licht. Im Innenraum der Flamme erhitzt, leuchtet sie fast nicht. Sie sintert sehr stark. Lanthanoxyd und Magnesia sind weifs. Durch die Verbindung der beiden resultirt ein tiefbrauner, nach tagelangem Erhitzen etwas heller werdender Körper, der in allen Theilen der Flamme mit intensivem weifsen Licht leuchtet. Er sintert wenig und ist völlig beständig.

c) Die durch Vereinigung der seltenen Erden unter einander gebildeten Körper seien gleichfalls flüchtig berührt; z. B. Ceroxyd hält einen kleinen Gehalt von Lanthanoxyd und von Oxyden der Didymelemente so fest zurück, dafs trotz der leichten Löslichkeit der letzteren in Salpetersäure kochende Salpetersäure wirkungslos ist.

Zum Schlufs dieser Ausführungen mag als allgemein geltend betont werden, dafs in den Magnesiaverbindungen Magnesia gewissermafsen die Base ist, in den Zirkonverbindungen aber die seltenen Erden die Rolle einer solchen spielen.

Von dieser wissenschaftlichen Anschauung aus ist es begreiflich, dafs eine Vermischung der Theile der beiden Gruppen Magnesia-Zirkon nicht zu denselben günstigen Resultaten führen wird, da Magnesia-Zirkon kein grofses Emissionsvermögen besitzt, und hat thatsächlich die Erfahrung dies bestätigt. Ein Gehalt an Magnesia bei den Zirkonerden trübt die geschilderten günstigen Verhältnisse wesentlich. Das Leuchtvermögen solcher Mischungen sinkt unter das der entsprechenden Magnesiaverbindung herab.

Da die oben bezeichneten Verbindungen in der Flamme sich nur nach vorangegangener

molecularer Mischung bilden können, andererseits der enthaltende Körper nur in sehr fein vertheilter Form von dem gewöhnlichen Gasbrenner in den Zustand des höchsten Weifsglühens versetzt werden kann, so werden die zur Anwendung kommenden Substanzen im richtigen Mengenverhältnifs als Salze, die beim Glühen unter Zurücklassung der Erde zerstörbar sind, gemeinsam in Lösung gebracht, und werden mit dieser Lösung Gewebe imprägnirt und diese direct in der Flamme verascht. Nach wenigen Minuten heftigen Glühens ist dieser Rückstand nahezu in seine bleibende Gestalt übergegangen. Er ist bei Weifsglut biegsam und schweifsbar.

Es ist nun sowohl für die Leuchtkraft des Incandescenzbrenners und die Ausnutzung der von der Flamme gelieferten Wärme, als auch für die Dauerhaftigkeit des glühenden Netzes und für die völlige Ruhe des Lichtes bei gelindem Luftzuge von Wichtigkeit, dem »Erdengewebe« eine die Flamme umhüllende, fast kegelförmige Gestalt zu geben. Um dies den praktischen Zwecken entsprechend ohne besondere manuelle Fertigkeit zu erreichen, dient folgendes Verfahren.

Ein vorher mit Salzsäure gereinigtes, gut ausgewaschenes Gewebe (am besten Pflanzenfaser), dessen Fäden etwa 0,2 mm Dicke haben, wird mit einer 30proc. wässerigen Lösung der Nitrate oder Acetate, welche gut durchgeschüttelt wurde, innig getränkt und hierauf gut ausgepreſst und getrocknet. Die folgenden Dimensionen gelten für einen mit scharf ausgeprägtem blauen Kegel brennenden Bunsen-Brenner von 1 cm Diameter Ausflufsöffnung und 70 l Gasverbrauch pro Stunde. (Bei gröfseren Brennern sind diese Dimensionen entsprechend zu vergröfsern.)

Das imprägnirte Gewebe wird in 10 cm lange und 10 cm breite Streifen geschnitten und der Breite nach in kleine Falten gelegt, so dafs die Länge des plissirten Gewebes etwa 4 cm beträgt. Nun wird durch die Maschen am oberen Rande des so gebildeten Netzes ein etwa 0,2 mm dicker Platindraht gezogen, dann ringförmig abgebogen, so dafs der Durchmesser ca. 1 bis $1^1/_2$ cm beträgt; die Enden werden zusammengedreht. Die zusammenstofsenden Kanten des nun röhrenförmigen Gewebes werden mit einem imprägnirten Baumwollfaden vernäht, hierauf wird das Platinringelchen an einem etwas stärkeren, einige Centimeter langen Platindraht befestigt. So vorbereitet, bleibt der Gewebemantel zum Gebrauch bereit. Bei Erzeugung im Grofsen empfiehlt es sich, gleich von der Maschine gewebte röhrenförmige Gewebe zu verwenden.

Zur Erzeugung des »Erdenmantels« wird der erwähnte dickere Platindraht seitlich vom Brennerrohr an einem Halter befestigt, das Gewebe über den Brenner herabgezogen und der Platindraht so fest gestellt, dafs das Platinringelchen etwa 3 cm über der Ausflufsöffnung des Brenners steht. Mit dem Entzünden der Flamme verascht der in derselben befindliche Theil des Gewebes rasch und die gebildete Erde zieht bei »Magnesiamänteln« allmälig die unverbrannten Theile des Gewebes in die Flamme nach. In einigen Minuten ist ohne irgend welches Zuthun der Erdenrückstand in die oben angegebene Gestalt übergegangen. Das Gewicht eines derartigen Mantels beträgt bei 3 cm Höhe und 1 cm Diameter wenig mehr als 0,05 g. In voller Weifsglut strahlt derselbe ein Licht von 15 bis 20 Kerzen aus.

Es ist wohl selbstverständlich, dafs auch Gewebe in anderen Formen oder einzelne Fäden oder zu Bündeln vereinigte Fäden u. dergl. ebensowohl als Träger der Leuchtsubstanzen verwendet werden können.

Zum Schutz der Gewebe, namentlich um ein Aufreifsen derselben durch die ausströmenden Flammengase zu verhindern, können stärkere Fäden vor dem Veraschen eingezogen werden.

Um zu demselben Behufe die dem ersten Anprall der Gase ausgesetzten Stellen des fertigen Mantels nachträglich noch zu verstärken, werden dieselben mit Hülfe eines kleinen Pinsels mit einer ziemlich concentrirten Lösung der erwähnten Salze bestrichen oder aber durch Eintauchen in dieselbe mit einer neuen Schicht versehen, worauf dann durch secundenlanges Glühen des ganzen Gewebes die Erden wieder abgeschieden werden.

Um den Erdenmantel in fertiger Form sehr fest an dem tragenden Platindraht haften zu machen, so dafs er jeder Erschütterung zu widerstehen vermag, werden die mit dem Platindraht in Berührung befindlichen Theile des Mantels in gleicher Weise behandelt; zu diesem Zwecke bedient man sich derselben Lösung oder besser einer Lösung von ungefähr gleichen Theilen Magnesium- und Aluminiumnitrat, welcher Phosphorsäure beigemischt wird. Auch Berylliumnitrat kann zur Fixirung in gleicher Weise verwendet werden.

Die Mäntel können vor oder nach dem Veraschen mit den erwähnten Lösungen bestrichen werden. Bei der Erzeugung der »Zirkonmäntel« ist, nachdem der obere Theil zu vollem Glühen gekommen ist, der Mantel allmälig zu heben.

Neben Nitraten lassen sich auch Sulfate, organische Verbindungen, wie Acetate u. s. w., zur Gewinnung der Imprägnirungsflüssigkeit verwenden.

Neben Nitraten lassen sich auch Sulfate, Chloride und eine grofse Anzahl anderer Salze zur Imprägnirung verwenden. Diese Zahl wird namentlich durch die Anwendung organischer Salze unabsehbar vermehrt, so dafs es kaum

möglich wäre, eine vollständige Zusammenstellung anzugeben, die, selbst wenn man es versuchen wollte, durch die unaufhaltsam weiter schreitende Forschung auf dem Gebiete der organischen Chemie mehr als problematisch wäre.

Zwei Momente sind es, welche genügen, um die Anwendbarkeit aller Verbindungen, die wir heute darstellen könnten und die in der Zukunft darstellbar sein würden, genau zu präcisiren:

1. Die Verbindungen müssen in der Glühhitze unter Zurücklassung des Oxydes zerstörbar sein.

2. Die Verbindungen müssen entweder lösliche Salze sein (in welchem das Gewebe nicht angreifenden Medium ist gleichgültig) oder aber amorphe, gelatinöse oder überaus fein krystallinische Niederschläge. Die Art der Imprägnirung ist in diesen Fällen die gleiche, wie die bereits beschriebene, da der gelatinöse, amorphe Niederschlag sich ebenso verhält wie eine dickflüssige Lösung, und ist hierzu nur nöthig, zu bemerken, dafs der Niederschlag durch wiederholtes Einpressen in den Zellen des Gewebes fein vertheilt werden mufs.

Zum Schlufs sei noch hervorgehoben, dafs es sich empfiehlt, wenigstens einen der Bestandtheile des Glühkörpers als lösliches Salz zur Anwendung zu bringen; die Gewebe werden dadurch leichter vor dem Zerreifsen während des Veraschens bewahrt.

PATENT-ANSPRÜCHE:

1. Glühkörper für Incandescenzgasbrenner, bestehend aus:
   - α) für weifses Licht:
     - a) Lanthanoxyd, Yttriumoxyd und Magnesia,
     - b) Lanthanoxyd und Magnesia,
     - c) Lanthanoxyd und Yttriumoxyd,
     - d) Yttriumoxyd und Magnesia,
     - e) Zirkonoxyd, Lanthanoxyd und Yttriumoxyd.
     - f) Zirkonoxyd und Lanthanoxyd oder
     - g) Zirkonoxyd und Yttriumoxyd;
   - β) für gelbes Licht ein Zusatz von Neodymzirkon zu den unter 1α) genannten weifsleuchtenden Körpern;
   - γ) für grünes oder grünliches Licht ein Zusatz von Erbin zu den unter 1α) genannten Körpern.
2. In den unter 1. genannten Körpern das Ersetzen des Yttriumoxyds durch ein Gemenge der sogenannten Ytteriterden und des Lanthanoxyds durch ein Gemenge didymfreier, wenig Cer enthaltender Ceriterden.
3. Verfahren zur Herstellung von Glühkörpern für Incandescenzgasbrenner durch Imprägniren von röhrenförmigen, am besten aus Pflanzenfasern hergestellten, event. plissirten verbrennlichen Geweben, mit Hülfe der Nitrate oder Sulfate, wie überhaupt mit Hülfe von in der Glühhitze unter Zurücklassung der Oxyde zerstörbaren Verbindungen der obengenannten Körper, gleichgültig, ob diese Körper einzeln oder in den unter 1. angeführten Combinationen zur Verwendung kommen, und gleichgültig, ob dieselben entweder lösliche Salze oder aber amorphe, gelatinöse oder endlich überaus fein krystallinische Niederschläge seien.
4. Verfahren des Imprägnirens von verbrennlichen Geweben auch in anderen als röhrenartigen Formen von einzelnen oder zu Bündeln vereinigten verbrennlichen Fäden zur Herstellung von Glühkörpern mit den in Anspruch 3 genannten Lösungen.
5. Verfahren zur Fixirung des »Erdenmantels« an dem tragenden Platindraht mittelst Bestreichens der mit dem Platindraht in Berührung befindlichen Theile des Mantels durch die in Anspruch 3 genannten Lösungen oder mit einer Lösung von Magnesiumnitrat und Aluminiumnitrat, welcher Phosphorsäure beigemischt werden kann, oder endlich mit Berylliumnitrat.

Durch Entscheidung des Reichsgerichts vom 14. Juli 1896 sind die Patent-Ansprüche abgeändert.

Die Entscheidung lautet:

1. Die Ansprüche 1 und 2 werden gestrichen.
2. Der Patent-Anspruch 3 ist dahin einzuschränken:

   Das in der Patentbeschreibung dargestellte Verfahren, um Glühkörper für Incandescenzbrenner aus den dort bezeichneten molecularen Mischungen von
   - a) Lanthanoxyd, Yttriumoxyd und Magnesia,
   - b) Lanthanoxyd und Magnesia,
   - c) Lanthanoxyd und Yttriumoxyd,
   - d) Yttriumoxyd und Magnesia,
   - e) Zirkonoxyd, Lanthanoxyd und Yttriumoxyd,
   - f) Zirkonoxyd und Lanthanoxyd,
   - g) Zirkonoxyd und Yttriumoxyd,

   wobei das Yttriumoxyd durch ein Gemenge der sogenannten Ytteriterden, das

Lanthanoxyd durch ein Gemenge didymfreier, wenig Cer enthaltender Ceriterden ersetzt werden kann,

für weifses Licht;

unter Zusatz von Neodymzirkon zu einer der Mischungen für gelbes Licht;

unter Zusatz von Erbin zu einer der Mischungen für grünes oder grünliches Licht;

durch Imprägnirung von röhrenförmigen, am besten aus Pflanzenfasern hergestellten eventuell plissirten Geweben mit Hülfe der Nitrate, Sulfate oder äquivalenter löslicher Verbindungen zu gewinnen.

BERLIN. GEDRUCKT IN DER REICHSDRUCKEREI.