

THERMODYNAMISCHE ANALYSE DES EINFLUSSES VON SAUERSTOFF AUF DIE REAKTIONSGLEICHGEWICHTE IM HOCHTEMPERATURBEREICH DES SYSTEMS WOLFRAM-FLUOR*

GERHARD M. NEUMANN

OSRAM-Studiengesellschaft, München (Bundesrepublik Deutschland)

(Eingegangen am 12. September 1972; durchgesehen am 22. Dezember 1972)

ZUSAMMENFASSUNG

Die Gasphasenzusammensetzung im heterogenen System $W/F_2/O_2$ wurde mit Hilfe von Computerprogrammen auf der Basis thermodynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenzfläche fest/gasförmig berechnet. Dabei wurde angenommen, daß die Gleichgewichte nicht durch kinetische Faktoren beeinflusst werden.

Die Partialdrucke der Komponenten WF , WF_2 , WF_4 , WF_5 , WF_6 , WO_2F_2 , WOF_4 , F_2 , F , O_2 , O und WO , WO_2 , WO_3 , W_2O_6 , W_3O_8 , W_3O_9 , W_4O_{12} wurden als Funktion der Temperatur und des Fluor- bzw. Sauerstoffdruckes berechnet.

Aus der Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des Wolframs läßt sich die Richtung der chemischen Transportreaktionen vorhersagen. Die Transportreaktionen werden stark durch die Gegenwart von Sauerstoff beeinflusst. Infolge der Bildung von WO_2F_2 wird das Maximum der Massenbilanzkurve bei mittleren Temperaturen, welches im reinen W/F_2 -System beobachtet wird, eingeebnet und der Wolframtransport im Tieftemperaturgebiet in Richtung von heiß nach kalt sehr stark vermindert. Im Hochtemperaturgebiet wird nur ein geringer Einfluß von Sauerstoff auf die Transporteigenschaften beobachtet.

Die Berechnungen werden durch einige experimentelle Beobachtungen an Halogenglühlampen unterstützt.

SUMMARY

The gas-phase composition in the heterogeneous system $W/F_2/O_2$ has been calculated using a digital computer on the basis that thermodynamic equilibrium is attained at the gas/solid interface and that the rate of reaction is not kinetically controlled.

* Vorgetragen auf dem 4. Europäischen Symposium über Fluor-Chemie, Ljubljana, Jugoslawien, 28.8.–1.9.1972.

The partial pressures of the various components, *i.e.* WF, WF₂, WF₄, WF₅, WF₆, WO₂F₂, WOF₄, F₂, F, O₂, O and WO, WO₂, WO₃, W₂O₆, W₃O₈, W₃O₉ and W₄O₁₂ have been evaluated as a function of the temperature and the relative concentrations of fluorine and oxygen in the input gas.

From the temperature dependence of the mass balance of tungsten, the direction of the chemical transport reactions may be predicted. The transport reactions are very much influenced by the presence of oxygen. Due to the formation of WO₂F₂ the maximum which occurs in the mass balance at moderate temperatures (as found in the pure W/F₂ system) is lowered and transport down the temperature gradient at low temperatures is very much reduced. In the high temperature region, oxygen only has a limited effect on the transport properties.

The calculations have been confirmed by some experimental observations on halogen incandescent lamps.

EINLEITUNG

Das System Wolfram-Fluor und seine chemischen Transporteigenschaften sind, wie schon in vorangegangenen Arbeiten^{1,2} beschrieben, von besonderem Interesse auf dem Gebiet der Halogenglühlampentechnologie. Die Korrosion der Stromzuführungen im Bereich mittlerer Temperaturen und der Angriff des Quarzglas des Lampenkolbens durch das Fluor haben jedoch bis heute die industrielle Verwirklichung einer Halogenglühlampe unter Ausnutzung der günstigen Eigenschaften des Wolfram-Fluor-Systems verhindert.

In den letzten Jahren ist in einer Reihe von experimentellen Arbeiten^{3,4} die Bedeutung des Sauerstoffs für das Transportgeschehen beim Wolfram-Jodkreisprozeß erkannt und beschrieben worden. Ferner sind in jüngster Zeit Beobachtungen gemacht worden, die auf eine Beteiligung des Sauerstoffs auch am Reaktionsablauf beim Wolfram-Bromkreisprozeß hinweisen⁵, worauf auch schon von Neumann⁶ hingewiesen wurde. Hauptträger des Reaktionsgeschehens sind dabei in den entsprechenden Systemen die Wolframoxihalogenide WO₂J₂ und WO₂Br₂.

Die Reaktionssysteme Wolfram-Halogen-Sauerstoff sind in einer früheren Arbeit^{7,8} auf thermodynamischer Grundlage vom Standpunkt der chemischen Energetik behandelt worden. Danach sollten infolge ihrer hohen thermodynamischen Stabilität die Wolframoxihalogenide auch im System Wolfram-Fluor eine dominierende Rolle im Transportgeschehen spielen. Die folgende thermodynamische Analyse wurde durchgeführt, um Aufschluß zu erhalten über das Eingreifen von Sauerstoff in die Reaktionen zwischen Wolfram und Fluor und um Aussagen über den Einfluß von Sauerstoff auf das Transportverhalten des Systems Wolfram-Fluor zu gewinnen.

Gleichzeitig wurde untersucht wie sich die Gegenwart von festem Quarzglas auf das Reaktionsgeschehen auswirkt.

GRUNDLAGEN DER THERMODYNAMISCHEN ANALYSE

Die Grundlagen der thermodynamischen Behandlung und die zur Lösung des Problems notwendigen Beziehungen sind kurz in der vorangegangenen Arbeit² beschrieben und angegeben worden. Einzelheiten sind früheren Arbeiten^{9,10} zu entnehmen.

Die in den Berechnungen berücksichtigten Reaktionskomponenten sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

TABELLE 1

KOMPONENTEN DER REAKTIONSSYSTEME

F₂, F
 O₂, O
 < W >, W
 WF, WF₂, WF₄, WF₅, WF₆
 WO, WO₂, WO₃, W₂O₆, W₃O₈, W₃O₉, W₄O₁₂
 WOF₄, WO₂F₂
 < C >, C, C₂, C₃, C₄, C₅
 CF, CF₂, CF₃, CF₄, C₂F₂, C₂F₄, C₂F₆
 CO, CO₂, COF₂, COF₄
 sowie
 < SiO₂ >, SiO₂, Si, SiF, SiF₂, SiF₃, SiF₄

Die Gleichgewichtskonstanten K_p für die Bildung der einzelnen Reaktionspartner aus den Elementen im Normalzustand wurden den JANAF-Tabellen¹¹ entnommen oder aus empirisch abgeschätzten Werten^{8,12} für die Reaktionsenthalpien und -entropien nach der dritten Ulichschen Näherung und der van't Hoff'schen Gleichung berechnet. Die entsprechenden zugrundeliegenden Daten der freien Bildungsenthalpien ΔG_B^0 sind — soweit sie nicht in der vorangehenden Arbeit tabelliert sind — in Temperaturschritten von 500°K in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Berechnungen wurden mit Hilfe von Algol-Programmen, die in den maßgeblichen Prozeduren analog aufgebaut sind, wie früher schon für einfache Systeme¹⁰ beschrieben, auf einer elektronischen Rechenmaschine Siemens 4004/45 durchgeführt.

ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Berechnungen wurden durchgeführt für Fluorkonzentrationen zwischen 10^{-1} und 10^{-6} atm im Temperaturbereich von 800°K bis 3600°K (Schrittweite 100°K). Das Verhältnis von Fluor zu Sauerstoff lag im Bereich von 10:1 bis 1:6; die Kohlenstoffkonzentration entsprach der Anwesenheit von Kohlenmonoxid CO bzw. Kohlendioxid CO₂.

Die Zuverlässigkeit der Berechnungsergebnisse und ihre Anwendbarkeit auf das Reaktionsgeschehen in Halogenglühlampen ist naturgemäß begrenzt durch die Genauigkeit der thermodynamischen Ausgangsdaten, jedoch hat sich gezeigt,

TABELLE 2

 THERMODYNAMISCHE DATEN DER SYSTEM-KOMPONENTEN¹¹
 (ΔG_B° IN kcal mol⁻¹)

Verbindung	Temperatur (°K)					
	1000	1500	2000	2500	3000	3500
O	44,88	37,03	29,08	21,07	13,03	4,91
WO	76,15	64,35	52,99	42,06	31,52	21,44
WO ₂	7,78	3,26	-0,88	-4,66	-8,03	-10,95
WO ₃	-56,85	-50,17	-43,37	-36,37	-29,10	-21,47
W ₂ O ₆	-217,79	-190,03	-162,79	-135,68	-108,47	-80,87
W ₃ O ₈	-310,80	-265,11	-220,19	-175,55	-130,80	-85,53
W ₃ O ₉	-364,99	-308,71	-254,08	-199,89	-145,72	-91,13
W ₄ O ₁₂	-496,18	-415,23	-335,91	-257,34	-178,94	-100,10
WOF ₄	-289,57	-265,60	-241,85	-218,18	-194,47	-170,59
WO ₂ F ₂	373,5	326,0	279,5	232,5	185,5	138,5
CO	-47,86	-58,24	-68,35	-78,25	-87,96	-97,51
CO ₂	-94,63	-94,73	-94,75	-94,71	-94,62	-94,46
COF ₂	-139,68	-132,83	-125,93	-118,98	-111,97	-104,89
COF ₄	-137,04	-114,51	-92,21	-70,07	-48,02	-26,01
SiO	-44,78	-54,37	-61,34	-66,72	-71,82	-76,85
SiO ₂	-73,73	-73,74	-71,34	-67,51	-63,56	-59,52
Si	72,23	54,89	40,01	26,73	13,50	0,38
SiF	-29,18	-40,72	-49,63	-56,96	-64,07	-71,01
SiF ₂	-148,04	-151,03	-151,41	-150,22	-148,82	-147,24
SiF ₃	-252,71	-247,18	-239,25	-229,08	-220,45	-210,92
SiF ₄	-351,55	-334,26	-314,79	-294,08	-273,44	-251,24

daß das allgemeine Transportverhalten des Wolframs in derart komplex zusammengesetzten Systemen mit einer Vielzahl von wolframhaltigen Komponenten durch kleinere Änderungen dieser Daten nur relativ wenig beeinflusst wird.

Gasphasenzusammensetzung

Die Gasphasenzusammensetzung des heterogenen Systems Wolfram-Fluor-Sauerstoff ist in Abhängigkeit von der Temperatur in den Abb. 1 und 2 für Fluor-anfangsdrucke $^{\circ}P_{F_2}$ von 10^{-2} und 10^{-4} atm und ein Mischungsverhältnis von Fluor zu Sauerstoff von 1:1 graphisch dargestellt.

Wesentliches Merkmal des Wolfram-Fluor-Sauerstoff-Systems ist das Auftreten des überaus beständigen Wolframoxifluorids WO₂F₂, welches im Bereich niedriger und mittlerer Temperaturen Hauptbestandteil der Gasphase ist. Diese Verbindung erscheint derart stabil, daß die zweite Wolframoxifluoridverbindung WOF₄ daneben überhaupt nicht in Erscheinung tritt. Die Konzentration der reinen Wolframfluoride wird durch die Anwesenheit von Sauerstoff um einige Zehnerpotenzen erniedrigt. Mit dem beginnenden Zerfall des Wolframoxifluorids gewinnt dann allmählich neben dem Wolframdifluorid WF₂ das System Wolfram-Sauerstoff an Bedeutung, wobei hauptsächlich die monomeren Wolframoxide auftreten.

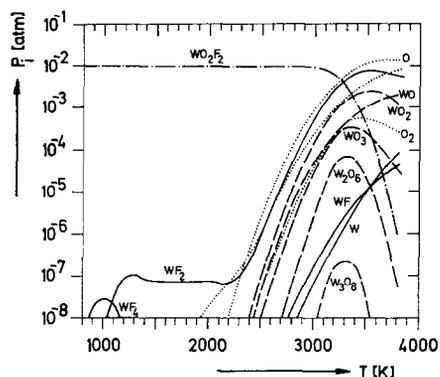


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Fluor-Sauerstoff ($^{\circ}P_{F_2} = 10^{-2}$ atm).

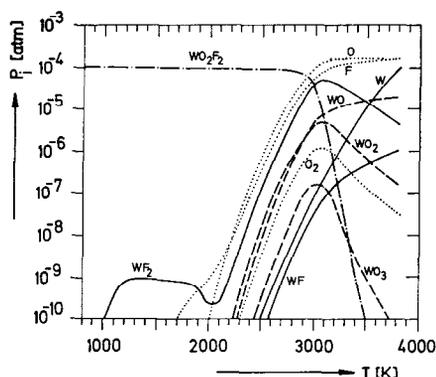


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Fluor-Sauerstoff ($^{\circ}P_{F_2} = 10^{-4}$ atm).

Der Einfluß von Kohlenstoff auf die Reaktionen im System Wolfram-Fluor-Sauerstoff ist deutlich anhand der Abb. 3 und 4 ersichtlich, in denen die Partialdruckverteilungen der Reaktionskomponenten für einen Fluor-Anfangsdruck von $^{\circ}P_{F_2} = 10^{-3}$ atm und einen Kohlenstoff- bzw. Sauerstoffanteil entsprechend der Gegenwart von Kohlenmonoxid bzw. Kohlendioxid dargestellt sind. In diesen Systemen wirkt der Tendenz zur Bildung des sehr stabilen Wolframoxifluorids die Affinität des Sauerstoffs zum Kohlenstoff entgegen. Im Bereich hoher Temperaturen (etwa ab 2000°K) wird dabei dem Wolframoxifluorid der Sauerstoff zur Bildung des hier stabileren Kohlenmonoxids entzogen, welches dann im Hochtemperaturbereich als Inertgas wirkt. Darüberhinaus anwesender Sauerstoff dient zum Aufbau des bekannten Systems Wolfram-Fluor-Sauerstoff, so daß dann zunächst Wolframoxifluorid und Wolframdifluorid in gleichen Konzentrationen nebeneinander vorliegen, bis mit beginnendem Zerfall des Wolframoxifluorids das System der monomeren Wolframoxide aufgebaut wird. Ist dagegen im Reaktionssystem der Sauerstoff nur im stöchiometrischen Verhältnis des Kohlenmonoxids vorhanden, so unterbleibt im Hochtemperaturbereich die Bildung von Wolframoxiden völlig und neben dem als Inertgas wirkenden Kohlenmonoxid baut sich das bekannte System Wolfram-Fluor auf. Unterhalb des Stabilitätsbereiches des Kohlenmonoxids kommt es zur Bildung von Wolframoxifluorid neben den Verbindungen des reinen Wolfram-Fluor-Systems. Dabei wird stets die Abscheidung von festem Kohlenstoff beobachtet.

Chemische Transportreaktionen

Die thermodynamische Analyse ergibt allgemein mehr oder weniger starke Gradienten der einzelnen Reaktionskomponenten mit der Temperatur, die zu Diffusionsströmen der Komponenten Anlaß gehen. Solange die Massenbilanz des heterogenen Konstituenten konstant bleibt, erzeugen und vernichten sich diese

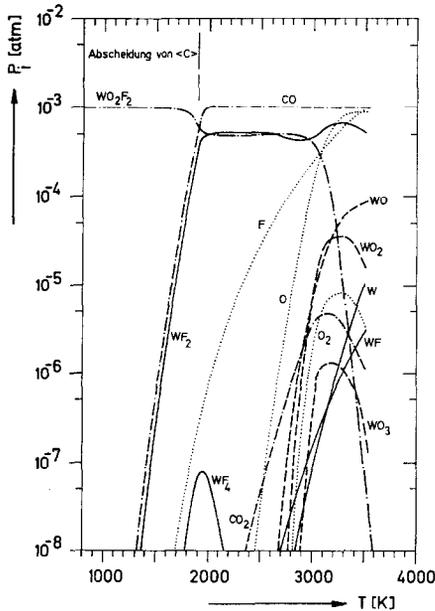


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Fluor-Kohlendioxid ($^{\circ}P_{F_2} = 10^{-3}$ atm).

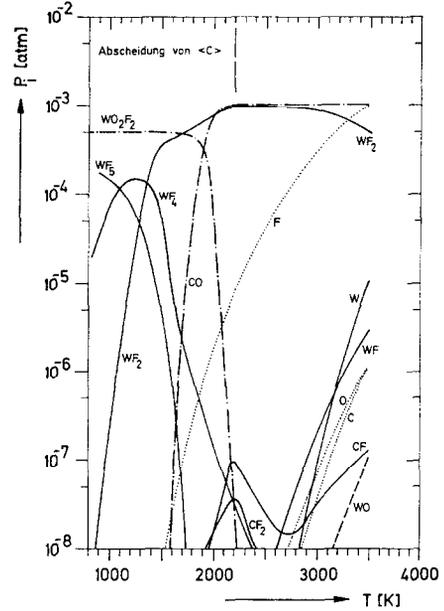


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Fluor-Kohlenmonoxid ($^{\circ}P_{F_2} = 10^{-3}$ atm).

Massenströme gegenseitig durch Dissoziation oder Rekombination. Treten jedoch Unterschiede in der Massenbilanz mit der Temperatur auf, so findet ein Massentransport in Richtung des negativen Temperaturgradienten der Massenbilanz statt.

Die Möglichkeit einer chemischen Transportreaktion läßt sich daher leicht aus der Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des heterogenen Reaktionskonstituenten entnehmen.

Die Richtung der chemischen Transportreaktion wird dabei gegeben durch den Gradienten der Massenbilanz: negativer Gradient: Wolfram-Transport von heiß nach kalt; positiver Gradient: Wolfram-Transport von kalt nach heiß.

In der Abb. 5 ist die Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des Wolframs im System Wolfram-Fluor-Sauerstoff dargestellt für Fluor-Anfangsdrucke von 10^{-1} bis 10^{-6} atm bei einem Mischungsverhältnis von Fluor zu Sauerstoff von 1:1. Zur leichteren Vergleichbarkeit der Ergebnisse ist dabei nicht die Massenbilanz des Wolframs selbst, sondern das Verhältnis der Massenbilanzen von Wolfram zur Summe von Fluor und Sauerstoff dargestellt. Diese Größe läßt sich auch anschaulich auffassen als «Löslichkeit» des Wolframs in der Gasphase. Die Kurven zeigen einen interessanten, charakteristischen Verlauf mit der Temperatur. Durch Bildung des Wolframoxifluorids WO_2F_2 anstelle der Wolframfluoride WF_4 , WF_5 und WF_6 wird die Löslichkeit des Wolframs in der Gasphase im Bereich niedriger Temperaturen derart erhöht, daß das Maximum der Massen-

bilanzkurve, wie es aus dem reinen Wolfram-Fluor-System bekannt ist, nicht mehr auftritt. Die «Löslichkeit» des Wolframs in der Gasphase bleibt über weite Temperaturbereiche bis zu Temperaturen zwischen 2500°K und 3000°K konstant, d.h. im System Wolfram-Fluor-Sauerstoff läßt sich Wolfram in diesem Gebiet nicht mehr chemisch transportieren. Erst bei höheren Temperaturen ist ein chemischer Transport des Wolframs zu erwarten, der zunächst von kalt nach heiß verläuft, um, nach Durchlaufen eines Minimums in der Massenbilanzkurve, in einen Transport von heiß nach kalt überzugehen. Bei höheren Fluorkonzentrationen wird ein Maximum in der Massenbilanzkurve beobachtet, wodurch den geschilderten Transportrichtungen eine Zone mit einem Transport in Richtung von heiß nach kalt vorgeschaltet wird.

Das Ausmaß, in dem das Transportgeschehen des Systems Wolfram-Fluor durch die Gegenwart von Sauerstoff beeinflusst wird, ist aus der Abb. 6 zu entnehmen, in der die entsprechenden Massenbilanzkurven in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur für einen Fluor-Anfangsdruck von 10⁻⁴ atm und Mischungsverhältnisse von Fluor zu Sauerstoff von 10:1 bis 1:6 dargestellt sind. Deutlich ist die allmähliche Einebnung des «Löslichkeits»-Maximums des Wolframs im Bereich mittlerer Temperaturen mit steigendem Sauerstoffanteil zu erkennen. Übersteigt die Sauerstoffkonzentration diejenige des Fluors, so wird bei Temperaturen unterhalb von 1500°K das Auftreten von festen Wolframoxiden beobachtet.

In den Abb. 7 und 8 ist die Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des Wolframs in den Systemen Wolfram-Fluor-Kohlendioxid bzw. Wolfram-Fluor-Kohlenmonoxid für Fluoranfangsdrücke von 10⁻¹ bis 10⁻⁶ atm dargestellt. Die Kurvenzüge zeigen — je nach dem Anteil des «wirksamen», nicht an Kohlenstoff gebundenen Sauerstoffs — eine Form, die dem System Wolfram-Fluor-Sauerstoff oder dem reinen System Wolfram-Fluor entspricht. Im Bereich niedriger Temperaturen kommt es jedoch gegenüber dem reinen System Wolfram-Fluor stets zu einem

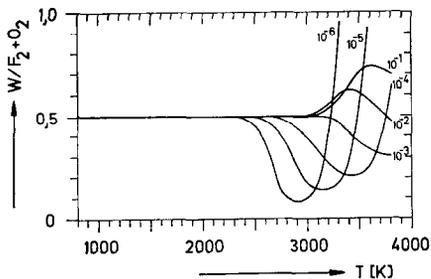


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Sauerstoff im System Wolfram-Fluor-Sauerstoff ($F_2:O_2 = 1:1$).

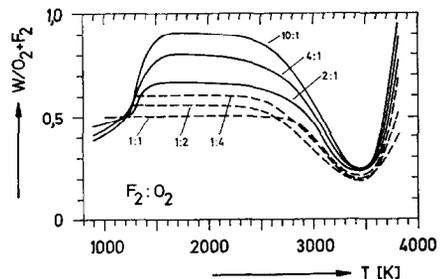


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Sauerstoff im System Wolfram-Fluor-Sauerstoff ($P_{F_2} = 10^{-4}$ atm) für verschiedene Mischungsverhältnisse von Fluor zu Sauerstoff.

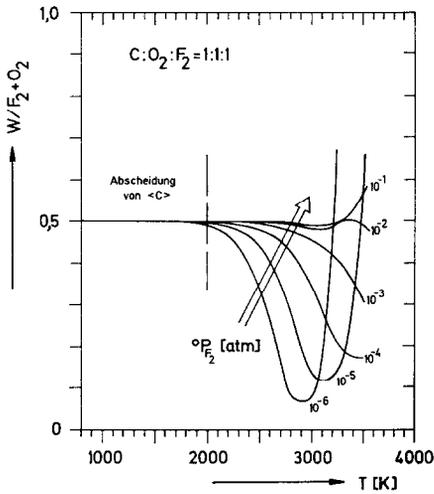


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Sauerstoff im System Wolfram-Fluor-Kohlendioxid ($^{\circ}P_{F_2} = 10^{-3}$ atm; $F_2:CO_2 = 1:1$).

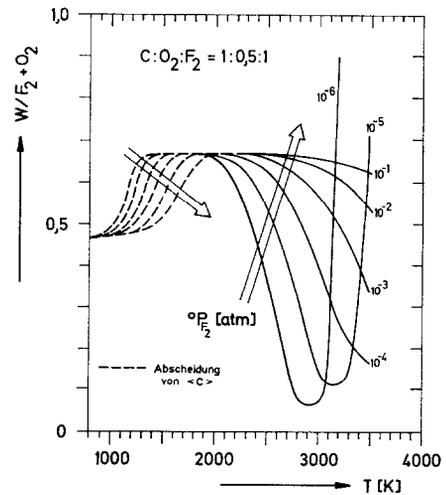


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Sauerstoff im System Wolfram-Fluor-Kohlenmonoxid ($^{\circ}P_{F_2} = 10^{-3}$ atm; $F_2:CO = 1:1$).

Anstieg der Massenbilanz, der auf der Bildung des Wolframoxifluorids beruht.

Für das chemische Transportgeschehen in aktuellen Wolfram-Fluor-Lampen bedeutet die Gegenwart von Sauerstoff eine teilweise oder sogar völlige Unterdrückung der Korrosion der Stromzuführungen im Bereich mittlerer Temperaturen, da die «Löslichkeit» des Wolframs in der Gasphase bei diesen Temperaturen infolge der Bildung des Wolframoxifluorids WO_2F_2 einen konstanten Wert aufweist und nicht mehr über ein Maximum verläuft. Dadurch wird jeder Wolframtransport in diesem Gebiet unterbunden. Im Gebiet hoher Temperaturen wird dagegen der Wolframtransport in Richtung von kalt nach heiß durch die Gegenwart von Sauerstoff nicht beeinflusst. Die günstigen Eigenschaften des Wolfram-Fluor-Systems zur Egalisierung von sog. «hot-spots» bleiben somit erhalten, während die ungünstigen Eigenschaften der Korrosion an den kälteren Stromzuführungen ausgeschaltet werden.

Damit wären wir der technologischen Verwirklichung einer Wolfram-Fluor-Lampe einen erheblichen Schritt nähergekommen. Wie weit sich diese Erkenntnisse realisieren lassen oder wie weit sie modifiziert werden müssen bleibt dem Experiment überlassen. Eine besondere Bedeutung erreicht dabei auch die Frage der Realisierung einer Egalisierung des Wendeldurchmessers über längere Zeitdauern hinweg.

Einfluß der Gegenwart von Quarzglas auf das System Wolfram-Fluor

Die experimentelle Erfahrung hat gezeigt, daß in Lampen mit einem Fluor-

zusatz zum Füllgas ein Angriff des Lampenkolbens zu beobachten ist. Die vorliegenden Berechnungen wurden daher auf eine Analyse des Systems Wolfram-Fluor in Gegenwart von festem Siliziumdioxid (Quarzglas) ausgedehnt.

In den Abb. 9 und 10 ist die Partialdampfdruckverteilung der Reaktionskomponenten des Systems Wolfram-Fluor in Anwesenheit von festem Quarzglas in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Fluoranfangsdruck von 10^{-3} atm wiedergegeben. Dabei wurde angenommen, daß im ersten Fall Quarzglas bis zu einer Temperatur von 1000°K , im zweiten Fall bis zu einer Temperatur von 1500°K vorliegt. Die Berechnungen zeigen, daß das Quarzglas mit dem Fluor bzw. dem

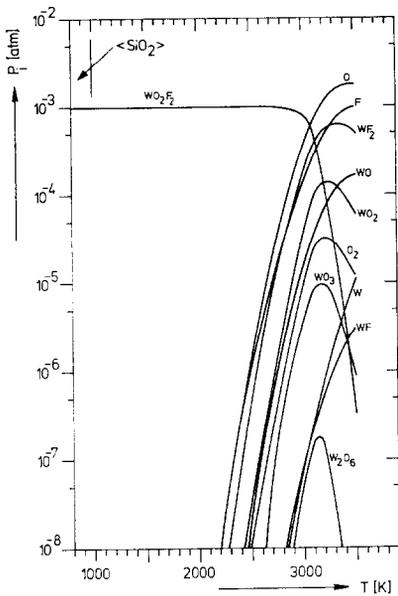


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Fluor in Gegenwart von festem Quarzglas bis zu Temperaturen von 1000°K ($P_{\text{F}_2} = 10^{-3}$ atm).

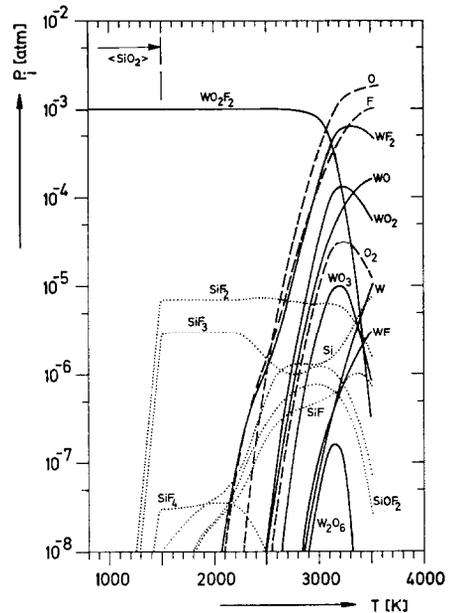


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Fluor in Gegenwart von festem Quarzglas bis zu Temperaturen von 1500°K ($P_{\text{F}_2} = 10^{-3}$ atm).

Wolframfluorid eine beträchtliche Reaktion eingeht, in deren Verlauf es zur Bildung des stabilen Wolframoxifluorids WO_2F_2 kommt. Hauptkomponente des Reaktionssystems ist bis zu Temperaturen von etwa 3000°K das Wolframoxifluorid. Bei höheren Temperaturen wird diese Verbindung instabil und es entsteht Wolframdifluorid und atomares Fluor und atomarer Sauerstoff, sowie in geringerem Masse das System der monomeren Wolframoxide. Merkbliche Mengen von gasförmigen Siliziumverbindungen werden erst beobachtet, wenn das Quarzglas bis zu Temperaturen von 1500°K vorliegt. Liegt das Quarzglas bei tieferen Temperaturen vor, so findet zwar auch ein Angriff des Quarzglases statt, in der

Gasphase werden jedoch keine flüchtigen Siliziumverbindungen beobachtet. Im Bereich niedriger Temperaturen kommt es dabei zur Abscheidung von metallischem Silizium.

In der Abb. 11 ist die Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des Wolframs im System Wolfram-Fluor in Gegenwart von Quarzglas dargestellt. Wie schon anhand der Partialdampfdruckverteilung zu ersehen war, weist das System Wolfram-Fluor-Quarzglas die Eigenschaften des Systems Wolfram-Fluor-Sauerstoff auf, in dem ein Mischungsverhältnis von Fluor zu Sauerstoff von 1:1 vorliegt.

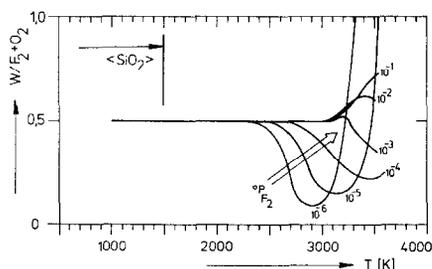


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Sauerstoff im System Wolfram-Fluor in Gegenwart von festem Quarzglas bis zu Temperaturen von 1500°K.

An dieser Stelle sei kurz daraufhingewiesen, daß eine Aussage über den Einfluß kinetischer Faktoren auf das Reaktionsgeschehen anhand der thermodynamischen Analyse nicht möglich ist, sondern das nur die prinzipielle Möglichkeit des Reaktionsablaufes betrachtet wird.

EXPERIMENTELLE BEOBACHTUNGEN

Die Ergebnisse der thermodynamischen Analyse werden durch einige experimentelle Beobachtungen teilweise bestätigt.

Hierzu wurde ebenfalls das Brennverhalten von Halogenglühlampen 12 V/100 W mit fluorhaltigen Füllgaszusätzen als Indikator für das Transportverhalten des Wolframs herangezogen. Die Lampen wurden zum Entfernen von unkontrollierten Sauerstoff- und Wasser-Adsorptionsschichten mehrfach unter abwechselndem Spülen mit Formiergas (80% Stickstoff, 20% Wasserstoff) und Evakuieren sorgfältig ausgeheizt. Danach wurden sie mit einem Zusatz von Wolframhexafluorid von etwa 1–10 Torr sowie einem Inertgasanteil von 3000 Torr Krypton gefüllt, abgeschmolzen und mit einer Wendeltemperatur von 3200 bis 3400°K gebrannt. Zum Vergleich wurde stets eine Anzahl von entsprechenden Lampen mit einem Zusatz von Dibrommethan herangezogen.

In Abb. 12 sind die Stromzuführungen von entsprechenden Halogenglühlampen mit einem Zusatz von Fluor bzw. einem Zusatz von Fluor und Sauerstoff

abgebildet. In Lampen mit einem reinen Fluorzusatz ist ein Angriff der Stromzuführungen im Bereich mittlerer Temperaturen und eine Abscheidung von Wolfram in Form von nadelförmigen Aufwachsungen im Bereich niedriger Temperaturen zu beobachten. In Übereinstimmung mit den Berechnungsergebnissen (Abb. 6) wird ein Wolframtransport von etwa 2200°K nach 1000°K beobachtet. In Lampen mit einem Zusatz von Fluor und Sauerstoff dagegen wird im betreffenden Temperaturbereich kein Angriff des Wolframs durch das Fluor beobachtet. Die Stromzuführungen zeigen weder Abbau von Wolfram noch Abscheidung von Wolfram im Bereich niedriger und mittlerer Temperaturen.

Auf der anderen Seite zeigen sich aber auch die Grenzen der thermodynamischen Behandlungsmethode. Nach den Berechnungsergebnissen sollte nämlich kein Unterschied im Transportverhalten zu erwarten sein, da durch die Reaktionen mit der Quarzwandung der notwendige Sauerstoff dem System zugeführt werden sollte. In Gegenwart von festem SiO₂ sollte die Bildung der Wolframoxifluoride analog zum System Wolfram-Fluor-Sauerstoff erfolgen. Wie die experimentellen Beobachtungen zeigen, ist dies jedoch nicht der Fall. Die Reaktionen zwischen Quarzglas und Fluor bzw. Wolframfluoriden sind offensichtlich gehemmt oder verlaufen selbst bei den Temperaturen des Kolbens noch nicht ausreichend schnell um eine Gleichgewichtseinstellung zu erreichen.

Die prinzipielle Richtigkeit der Modellvorstellungen von der Einstellung der thermodynamischen Transportgleichgewichte an der Grenzfläche Gasphase/metallisches Wolfram und der Ergebnisse für die Auswirkungen von Sauerstoff auf das heterogene System Wolfram-Fluor wird durch die experimentellen Beobachtungen gut bestätigt.

DANK

Für die Hilfe bei der Programmierung und Berechnung der Systeme danke ich Herrn J. Eger.

LITERATUR

- 1 G. M. NEUMANN, *J. Fluorine Chem.*, 1 (1971/72) 473.
- 2 G. M. NEUMANN, *J. Fluorine Chem.*, 3 (1973/74) 209.
- 3 J. H. DETTINGMEIJER, J. TILLACK UND H. SCHÄFER, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 369 (1969) 161 und dortige Literaturzitate.
- 4 S. K. GUPTA, *J. Phys. Chem.*, 73 (1969) 4086.
- 5 E. G. ZUBLER, *J. Phys. Chem.*, 74 (1970) 2479.
- 6 G. M. NEUMANN, *Techn. Wiss. Abhandl. OSRAM GmbH*, 10 (1969) 49.
- 7 G. M. NEUMANN, *Z. Metallk.*, 64 (1973) 26.
- 8 G. M. NEUMANN UND W. KNATZ, *Z. Naturforsch.*, 26a (1971) 1046.
- 9 G. M. NEUMANN UND G. GOTTSCHALK, *Z. Naturforsch.*, 26a (1971) 870.
- 10 G. GOTTSCHALK UND G. M. NEUMANN, *Z. Metallk.*, 62 (1971) 910.
- 11 *JANAF-Thermochemical Tables and Addenda I-III*, Dow Chem. Corp., Midland, Michigan, 1965-68.
- 12 G. M. NEUMANN UND W. KNATZ, *Z. Naturforsch.*, 26a (1971) 863.

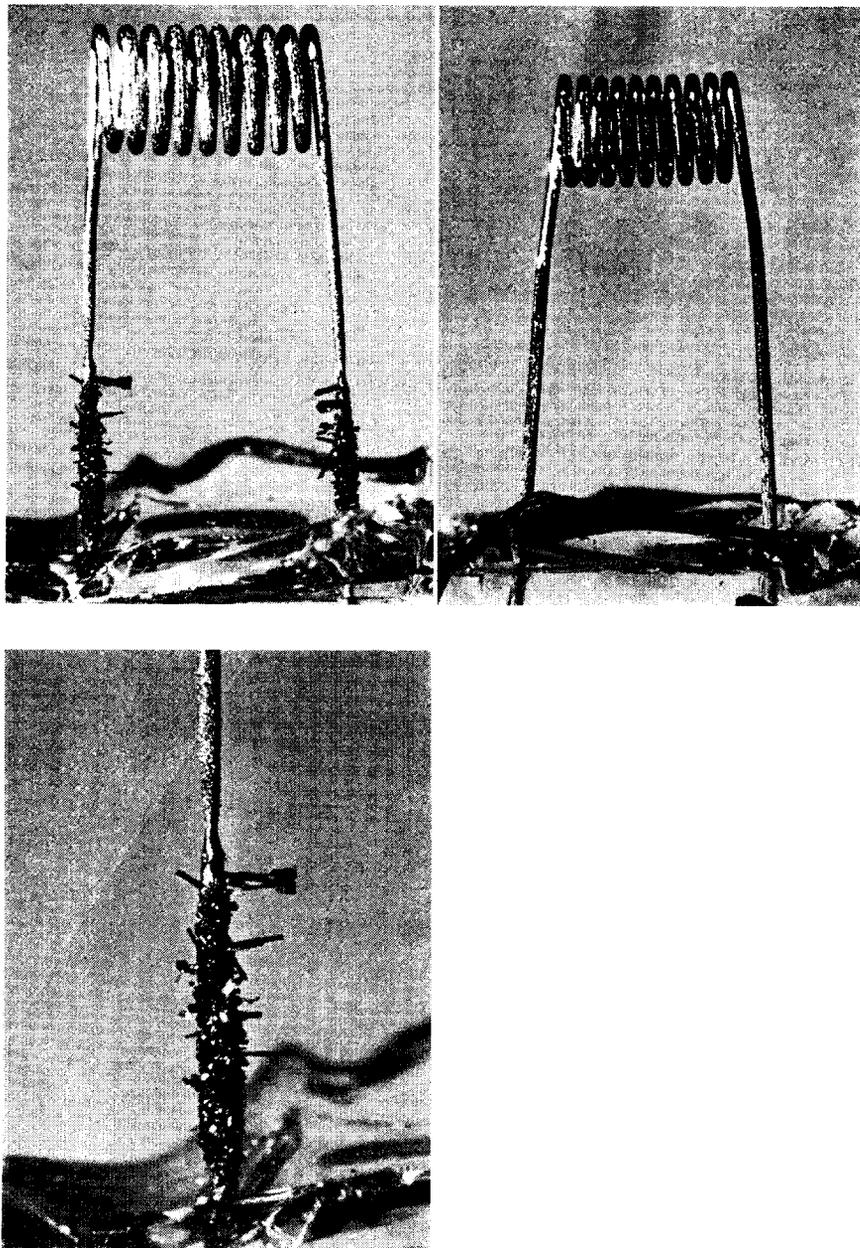


Abb. 12. Photographie von Stromzuführungen in 12 V/100 W Halogenglühlampen mit einem Zusatz von Fluor und einem Zusatz von Fluor und Sauerstoff nach einer Brenndauer von etwa 80 Stunden.