

## THERMODYNAMISCHE ANALYSE DER REAKTIONSGLEICH- GEWICHTE IM HOCHTEMPERATURBEREICH DER SYSTEME KOHLENSTOFF-FLUOR-CHLOR/BROM UND WOLFRAM- KOHLENSTOFF-FLUOR-CHLOR/BROM\*

GERHARD M. NEUMANN

*OSRAM-Studiengesellschaft, München (Bundesrepublik Deutschland)*

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

---

### ZUSAMMENFASSUNG

Die Gasphasenzusammensetzung in den Systemen  $C/F_2/Y_2$  und  $W/C/F_2/Y_2$  ( $Y = Cl, Br$ ) wurde mit Hilfe von Computerprogrammen auf der Basis thermodynamischen Gleichgewichts an der Phasengrenzfläche fest/gasförmig des Wolframs berechnet. Ferner wurde angenommen, daß die Gleichgewichte nicht durch kinetische Faktoren beeinflußt werden.

Die Partialdrucke der Komponenten  $CX$ ,  $CX_2$ ,  $CX_3$ ,  $CX_4$ ,  $C_2X_2$ ,  $C_2X_6$  und  $WX$ ,  $WX_2$ ,  $WX_4$ ,  $WX_5$ ,  $WX_6$ , bzw.  $W$ ,  $X_2$ ,  $X$  ( $X = F, Cl, Br$ ) wurden als Funktion der Temperatur und der Halogenkonzentration berechnet. Während die  $C_nX_m$ -Verbindungen in den  $C/F_2/Y_2$ -Systemen recht stabil sind, sind sie in Gegenwart von Wolfram relativ instabil, da hier die entsprechenden Wolframverbindungen gebildet werden. Aus der Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des Wolframs läßt sich die Richtung der chemischen Transportreaktionen in diesen Systemen vorhersagen. In den  $W/C/F_2/Y_2$ -Systemen treten ähnlich wie im  $W/F_2$ -System zwei Inversionspunkte auf. Bei niedrigen Temperaturen verläuft der Transport in Richtung des Temperaturgradienten von heiß nach kalt, um die Richtung im Bereich mittlerer Temperaturen umzukehren und schließlich bei hohen Temperaturen wieder in Richtung von heiß nach kalt zu verlaufen.

### SUMMARY

The gas-phase composition of the systems  $C/F_2/Y_2$  and  $W/C/F_2/Y_2$  ( $Y = Cl, Br$ ) has been calculated using a digital computer on the basis that thermodynamic equilibrium is attained at the gas/solid interface with tungsten 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.*  $CX$ ,  $CX_2$ ,  $CX_3$ ,  $CX_4$ ,  $C_2X_2$ ,  $C_2X_4$ ,  $C_2X_6$  and  $WX$ ,  $WX_2$ ,  $WX_4$ ,  $WX_5$ ,  $WX_6$ , together with those of  $W$ ,  $X_2$  and  $X$  (where  $X = F, Cl, Br$ ) have been evaluated as a function of the temperature and of the halogen concentration in the input gas. While compounds of the type  $C_nX_m$  are quite stable in  $C/F_2/Y_2$  systems, they are relatively unstable in the presence of solid tungsten where the corresponding tungsten compounds are formed.

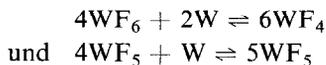
From the temperature dependence of the mass balance of tungsten, the direction of the chemical transport reactions in these systems may be predicted. In  $W/C/F_2/Y_2$  systems, two points of inversion exist as in the tungsten-fluorine system. At low temperatures, transport proceeds down the temperature gradient, reversing its direction at moderate temperatures and proceeding down the temperature gradient once more at high temperatures.

---

#### EINLEITUNG

Das System Wolfram-Fluor und seine chemischen Transportreaktionen sind von besonderem Interesse auf dem Gebiet der Halogenglühlampentechnologie. Wie von Schröder<sup>1,2</sup> gezeigt werden konnte, lassen sich Ungleichmäßigkeiten des Wolframdrahtes an Glühlampenwendeln, die als sog. «hot-spots» bekannt sind, mit Hilfe der Transportreaktionen des Systems Wolfram-Fluor ausheilen. Diese «hot-spots» sind Inhomogenitäten des Wolframdrahtes, die eine höhere Temperatur als die benachbarten Regionen des Drahtes aufweisen und daher auch eine höhere Verdampfungsgeschwindigkeit des Wolframs zeigen. Dadurch wird allmählich die Temperatur dieser Bereiche immer weiter gesteigert, bis der Wolframdraht an einer dieser Stellen schmilzt und die Lampe ausfällt. Durch die Verwendung von Fluor als Regenerativgetter wird nun das verdampfende Wolfram vom Lampenkolben auf die Wendel zurücktransportiert und zwar hauptsächlich zu den Stellen des Drahtes, die die höchsten Temperaturen aufweisen, so daß schließlich die «hot-spots» egalisiert werden. Ein Wolfram-Fluorkreisprozeß sollte daher in der Glühlampentechnologie die Möglichkeit zur Erreichung höherer Lichtausbeuten und längerer Lebensdauern eröffnen.

Die experimentelle Erfahrung hat nun gezeigt, daß derartige Lampen einen starken Angriff des Wolframs durch das Fluor im Bereich niedriger und mittlerer Temperaturen an den Stromzuführungen und kalten Wendelenden aufweisen. Darüberhinaus wird gleichfalls ein Angriff des Lampenkolbens beobachtet. Diese Korrosion hat bis heute die industrielle Verwirklichung einer Halogenglühlampe unter Ausnutzung der erwünschten Egalisierungseigenschaften des Wolfram-Fluor-Systems im Hochtemperaturbereich verhindert. Wie Neumann<sup>3</sup> mit einer thermodynamischen Analyse des Systems Wolfram-Fluor zeigen konnte, sind diese Erscheinungen bedingt durch die Reaktionen



sowie die Folgereaktion



wodurch schließlich eine hohe «Löslichkeit» des Wolframs in der Gasphase im Bereich mittlerer Temperaturen resultiert.

In der Patentliteratur<sup>4,5</sup> sind zur Verhinderung dieser Effekte an Stromzuführungen und Lampenkolben die verschiedensten Schutzschichten und -maßnahmen vorgeschlagen worden. Sie sind jedoch technologisch recht aufwendig. In den perhalogenierten Methan- und Äthanabkömmlingen der allgemeinen Formel C<sub>k</sub>F<sub>m</sub>X<sub>n</sub> (X = Cl, Br)\* steht nun eine Gruppe von Verbindungen zur Verfügung, die eine Reihe technologisch günstiger Eigenschaften aufweist. Diese Verbindungen sind thermisch recht stabil (Verwendung als Feuerschutzmittel), sind nicht aggressiv (Verwendung als Kühlmittel in Kühlschränken), sind ungiftig (Verwendung als Treibgas für Spraymittel) und sind schließlich infolge ihrer hohen Flüchtigkeit einfach über die Gasphase in die Lampen einzubringen. Die folgende thermodynamische Analyse wurde durchgeführt, um Aufschluß über die thermische Stabilität dieser Verbindungen in Gegenwart von Wolfram zu erhalten und um Aussagen über die Brauchbarkeit dieser Substanzen als Regenerativgetterzusatz zu Halogenleuchtampen zu gewinnen.

#### GRUNDLAGEN DER THERMODYNAMISCHEN ANALYSE

##### *Thermodynamische Grundlagen*

Die Berechnungen wurden unter der Voraussetzung durchgeführt, daß die heterogene chemische Reaktion reversibel verläuft und daß sich an der Grenzfläche von Gasphase und Feststoff thermodynamisches Gleichgewicht einstellt. Ferner wurde angenommen, daß die Reaktionen nicht durch kinetische Faktoren beeinflußt werden. Unter diesen Bedingungen lassen sich die von Schäfer<sup>6</sup> entwickelten Grundlagen chemischer Transportreaktionen auf die Reaktionsgleichgewichte in Halogenleuchtampen übertragen. Einzelheiten der thermodynamischen Behandlung sind bereits mehrfach früher beschrieben worden und sind u.a. der thermodynamischen Analyse des Systems Wolfram-Fluor<sup>3,7</sup> zu entnehmen. Die zur Lösung des Problems benötigten Beziehungen sind in allgemeiner Form in Tabelle 1 zusammengestellt. An dieser Stelle soll nur erwähnt werden, daß, während die Massenbilanz der gasförmigen Konstituenten stets einen konstanten Wert aufweist, die Massenbilanz des heterogenen Konstituenten einen von Temperatur zu Temperatur unterschiedlichen Wert erreichen kann.

\* Diese speziellen Kohlenwasserstoffverbindungen sind unter den verschiedensten Handelsnamen bekannt: Halon®, Kaltron® (Kali-Chemie), Frigen® (Hoechst), Freon® (DuPont) u.a.

TABELLE 1

## ALLGEMEINE LÖSUNGSBEZIEHUNGEN

(a) Gleichgewichtsbeziehungen nach dem Massenwirkungsgesetz

$$\prod_{i=1}^k P_i^{\nu_{ij}} = K_{p_j}(T) \quad (i = 1, 2, \dots, k; j = 1, 2, \dots, n)$$

mit  $P_i$  = Partialdruck der  $i$ -ten Komponente (Dimension: atm),  $\nu_{ij}$  = Reaktionskoeffizient der  $i$ -ten Komponente für die  $j$ -te Gleichgewichtsbeziehung,  $K_{p_j}$  = temperaturabhängige Gleichgewichtskonstante der  $j$ -ten Reaktion.

(b) Gesamtdruck

$$P_{\text{ges.}} = \sum_{i=1}^k P_i + P_{\text{IN}} \quad (\text{atm})$$

mit  $P_{\text{IN}}$  = Inertgasdruck (Annahme:  $P_{\text{IN}} \geq 90\% P_{\text{ges.}}$ ).

(c) Massenbilanzbeziehungen

$${}^{\circ}P_a = \sum_{i=1}^k \gamma_a \cdot P_i$$

mit  ${}^{\circ}P_a$  = Anfangsdruck des Konstituenten  $a$ ,  $\gamma_a$  = Konstituentenkoeffizient des Konstituenten  $a$  in der  $i$ -ten Komponente.

Die in den Berechnungen berücksichtigten Reaktionskomponenten sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Zwar sind auch gemischte Wolframhalogenide —  $\text{WF}_3\text{Cl}_3$ <sup>8</sup>,  $\text{WF}_4\text{Cl}_2$ <sup>9</sup>,  $\text{WF}_5\text{Cl}$ <sup>10,11</sup> — bekannt geworden, doch darf man mit gutem Recht annehmen, daß diese Verbindungen im betrachteten Temperaturbereich nicht mehr stabil sind. Sie wurden daher auch nicht in die Überlegungen mit einbezogen.

TABELLE 2

## KOMPONENTEN DER REAKTIONSSYSTEME

F<sub>2</sub>, F  
 Y<sub>2</sub>, Y (Y = Cl, Br)  
 <C>, C, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub>  
 CF, CF<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>, CF<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>F<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>  
 CY, CY<sub>2</sub>, CY<sub>3</sub>, CY<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>Y<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>Y<sub>6</sub>  
 CFY<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>Y  
 <W>, W  
 WF, WF<sub>2</sub>, WF<sub>4</sub>, WF<sub>5</sub>, WF<sub>6</sub>  
 WY, WY<sub>2</sub>, WY<sub>4</sub>, WY<sub>5</sub>, WY<sub>6</sub>

Wird in einem Temperaturbereich die Abscheidung von festem Kohlenstoff gefunden, so wird für diesen Bereich die Berechnung erneut durchgeführt, wobei diesmal Kohlenstoff als weiterer heterogener Bestandteil des Systems behandelt

wird. Durch die Gegenwart von Kohlenstoff als Bodenkörper liegen in diesen Temperaturbereichen damit die Partialdampfdrücke des Kohlenstoffs — C, C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, C<sub>4</sub>, C<sub>5</sub> — fest und sind nicht mehr variabel sondern nur noch von der jeweiligen Temperatur abhängig.

### Thermodynamische Daten

Die Gleichgewichtskonstanten  $K_p$  wurden den JANAF-Tabellen<sup>12</sup> entnommen oder aus empirisch abgeschätzten Werten für die Reaktionsenthalpien und -entropien<sup>13</sup> nach der dritten Ulichschen Näherung und der van't Hoff'schen Gleichung berechnet. In Tabelle 3 sind die entsprechenden zugrundeliegenden Daten der freien Bildungsenthalpien  $\Delta G_B^0$  in Temperaturschritten von 500°K zusammengestellt.

TABELLE 3

THERMODYNAMISCHE DATEN DER SYSTEM-KOMPONENTEN  
( $\Delta G_B^0$  IN kcal mole<sup>-1</sup>)

Verbindung	Temperatur (°K)						Lit.
	1000	1500	2000	2500	3000	3500	
F	4,52	-3,06	-10,73	-18,45	-26,19	-33,95	12
Cl	15,55	8,42	1,17	-6,13	-13,49	-20,87	12
Br	10,27	3,62	-3,16	-10,05	-17,03	-24,07	12
C	133,62	114,69	95,88	77,17	58,55	40,00	12
C <sub>2</sub>	153,94	130,73	107,92	85,43	63,18	41,11	12
C <sub>3</sub>	143,69	118,91	95,03	71,83	49,17	26,95	12
C <sub>4</sub>	182,14	157,50	133,37	109,66	86,31	63,27	12
C <sub>5</sub>	182,02	156,26	131,03	106,24	81,83	57,73	12
CF	35,53	23,00	10,72	-1,38	-13,31	-25,10	12
CF <sub>2</sub>	-50,95	-54,28	-57,38	-60,30	-63,06	-65,67	12
CF <sub>3</sub>	-101,28	-95,50	-89,68	-83,81	-77,90	-71,92	12
CF <sub>4</sub>	-186,75	-168,59	-150,58	-132,68	-114,83	-97,02	12
C <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	-2,75	-6,81	-10,80	-14,70	-18,52	-22,24	12
C <sub>2</sub> F <sub>4</sub>	-129,72	-116,17	-102,76	-89,42	-76,14	-62,87	12
C <sub>2</sub> F <sub>6</sub>	-253,04	-219,92	-187,27	-154,91	-122,76	-90,74	12
CCl	94,04	81,15	68,46	55,94	43,57	31,32	12
CCl <sub>2</sub>	48,00	43,40	38,70	33,89	29,04	24,18	12
CCl <sub>3</sub>	28,84	33,39	37,88	42,36	46,84	51,35	12
CCl <sub>4</sub>	9,88	25,34	40,50	55,48	70,33	85,10	12
C <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	40,03	34,56	29,13	23,77	18,47	13,24	12
C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub>	23,01	35,02	46,77	58,35	69,82	81,23	12
C <sub>2</sub> Cl <sub>6</sub>	32,59	62,39	91,37	119,80	147,85	175,64	12
CBr	92,60	79,65	66,89	54,29	41,84	29,50	12
CBr <sub>2</sub>	77,83	71,25	64,66	58,90	51,50	44,91	—
CBr <sub>3</sub>	46,97	43,35	39,73	36,12	32,50	28,89	—
CBr <sub>4</sub>	28,95	43,71	58,16	72,41	86,52	100,53	12
C <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	52,13	45,40	38,67	31,93	25,20	18,47	—
C <sub>2</sub> Br <sub>4</sub>	68,73	77,10	85,47	93,84	102,21	110,57	—

(Fortsetzung)

TABELLE 3 (Fortsetzung)

Verbindung	Temperatur (°K)						Lit.
	1000	1500	2000	2500	3000	3500	
C <sub>2</sub> Br <sub>6</sub>	115,67	136,80	157,93	179,07	200,20	221,34	—
CFCl <sub>3</sub>	-38,22	-23,57	-9,17	5,05	19,17	33,21	12
CFBr <sub>3</sub>	-9,58	-1,89	13,35	24,82	36,29	47,74	—
CF <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	-86,65	-71,74	-57,04	-42,50	-28,05	-13,65	12
CF <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	-64,19	-51,61	-39,04	-26,46	-13,88	-1,30	—
CF <sub>3</sub> Cl	-136,64	-120,62	-104,79	-89,09	-73,46	-57,88	12
CF <sub>3</sub> Br	-126,65	-110,90	-95,34	-79,91	-64,57	-49,27	12
W	169,51	151,75	133,65	115,53	97,51	79,72	12
WF	65,35	52,78	40,65	28,89	17,48	6,46	12
WF <sub>2</sub>	-89,23	-94,06	-98,68	-103,04	-107,22	-111,10	13
WF <sub>4</sub>	-219,56	-205,49	-191,44	-177,30	-163,07	-148,55	13
WF <sub>5</sub>	-280,62	-256,76	-233,14	-209,58	-186,05	-162,35	13
WF <sub>6</sub>	-340,99	-307,09	-273,65	-240,45	-207,35	-174,17	12
WCl	105,03	92,25	79,90	67,90	56,23	44,94	12
WCl <sub>2</sub>	-15,74	-21,96	-27,94	-23,89	-39,76	-45,45	12
WCl <sub>4</sub>	-57,36	-46,51	-35,74	-24,96	-14,10	-3,03	12
WCl <sub>5</sub>	-55,97	-35,89	-16,15	3,40	22,87	42,40	12
WCl <sub>6</sub>	-52,74	-22,04	8,11	37,92	67,58	97,26	12
WBr	109,24	96,51	84,21	72,25	60,61	49,36	12
WBr <sub>2</sub>	0,75	-6,87	-14,31	-21,59	-28,68	-35,49	13
WBr <sub>4</sub>	-29,78	-19,66	-9,64	0,35	10,44	20,61	13
WBr <sub>5</sub>	-23,44	-3,41	16,28	35,77	55,16	74,58	13
WBr <sub>6</sub>	-14,14	16,97	47,52	77,74	107,77	137,80	12

### Mathematische Grundlagen

Die Partialdrücke der einzelnen Reaktionskomponenten lassen sich mit Hilfe der entsprechenden Massenwirkungsgleichungen als Funktion von drei Veränderlichen, den Halogendruck (Fluor, Chlor oder Brom) und dem Kohlenstoffdruck, formulieren. Durch Einsetzen dieser Größen in die Beziehungen für den Gesamtdruck des Systems und die einzelnen Massenbilanzen ergeben sich dann die rechnerischen Lösungsfunktionen des Systems. Wegen der hohen Potenzen der Variablen sind diese Beziehungen nicht streng lösbar, so daß die jeweiligen Gleichgewichtspartialdampfdrücke der Halogene und des Kohlenstoffs über mehrere iterative Rechenschritte ermittelt werden müssen. Die Berechnungen wurden mit Hilfe von Algol-Programmen, die in den maßgeblichen Prozeduren analog aufgebaut sind wie früher für einfache Systeme<sup>14</sup> beschrieben, auf einer elektronischen Rechenmaschine Siemens 4004/45 durchgeführt.

### ERGEBNISSE UND DISKUSSION

Die Berechnungen wurden durchgeführt für Halogenkonzentrationen zwischen  $10^{-1}$  und  $10^{-6}$  atm, entsprechend Systemen mit einem Zusatz der Verbindungen

CFX<sub>3</sub>, CF<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, CF<sub>3</sub>X und CF<sub>4</sub>. 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, daß das allgemeine Transportverhalten des Wolframs in derart komplex zusammengesetzten Systemen durch kleine Änderungen dieser Daten nur relativ wenig beeinflusst wird.

### Gasphasenzusammensetzung

#### System Kohlenstoff-Fluor-Chlor/Brom

Die Berechnungen wurden zunächst für die reinen «Halon»-Systeme ohne Gegenwart von festem Wolfram durchgeführt, um einen Überblick über die thermische Stabilität dieser Verbindungen zu erhalten. In Abb. 1-7 ist die Gasphasenzusammensetzung der entsprechenden Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur für einen Halogen-Anfangsdruck (Fluor + Chlor bzw. Fluor + Brom) von  $2 \times 10^{-3}$  atm graphisch dargestellt. Es zeigt sich, daß im wesentlichen die Verbindungen des Systems Kohlenstoff-Fluor stabil sind, während die Stabilität der gemischten Verbindungen (CF<sub>3</sub>X, CF<sub>2</sub>X<sub>2</sub>, CFX<sub>3</sub>) nur zu einem geringen Grad ausgebildet ist. Hauptbestandteil der Gasphase sind im Bereich niedriger Temperaturen neben elementarem Halogen (Cl<sub>2</sub> oder Br<sub>2</sub>) die Verbindung Tetrafluorkohlenstoff CF<sub>4</sub> sowie im Bereich höherer Temperaturen die Radikale CF<sub>2</sub> und

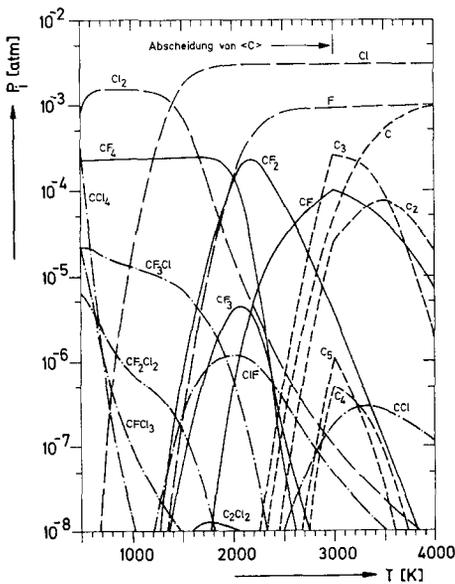


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Fluorotrichloromethan-Inertgas ( $P_{\text{CFCl}_3} = 10^{-3}$  atm).

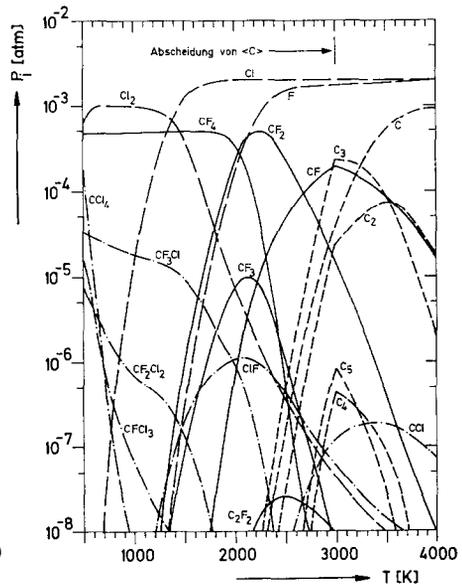


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Difluordichloromethan-Inertgas ( $P_{\text{CF}_2\text{Cl}_2} = 10^{-3}$  atm).

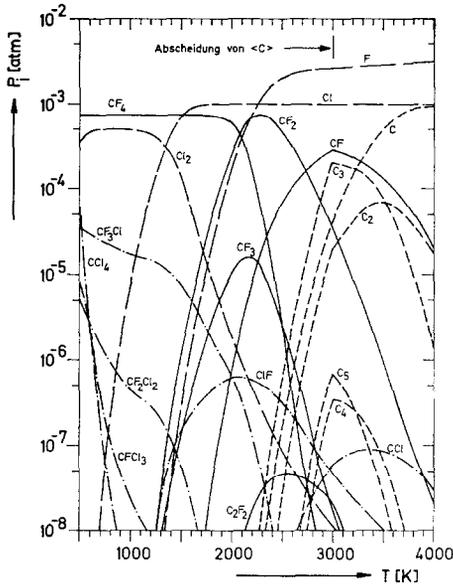


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Trifluorchloromethan-Inertgas ( $\bar{P}_{CF_3Cl} = 10^{-3}$  atm).

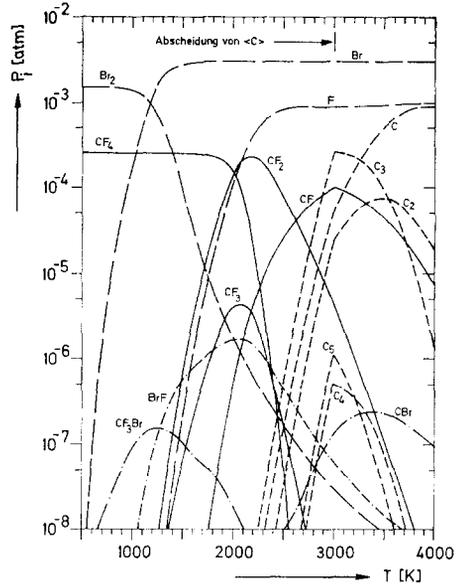


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Fluorotribrommethan-Inertgas ( $\bar{P}_{CFBr_3} = 10^{-3}$  atm).

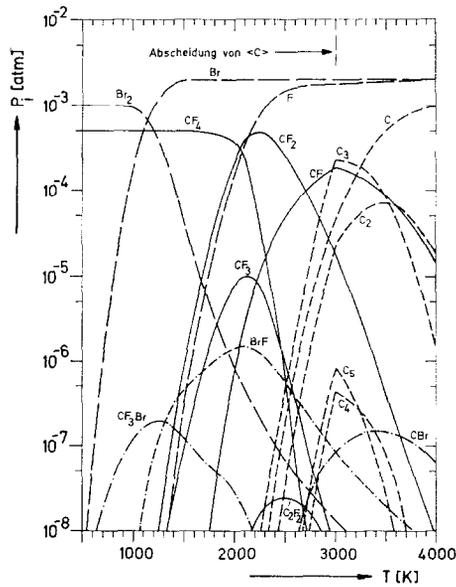


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Difluordibrommethan-Inertgas ( $\bar{P}_{CF_2Br_2} = 10^{-3}$  atm).

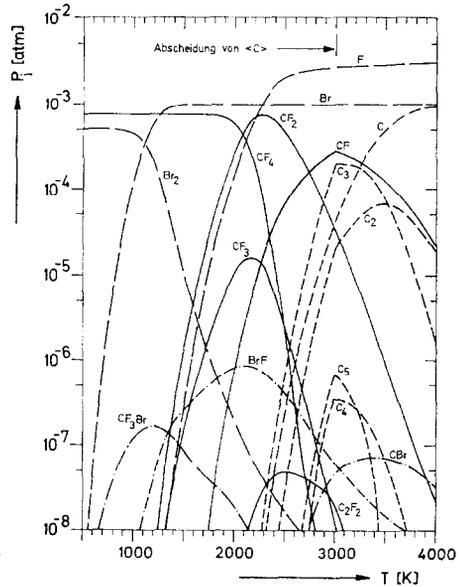


Abb. 6. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Trifluorbrommethan-Inertgas ( $\bar{P}_{CF_3Br} = 10^{-3}$  atm).

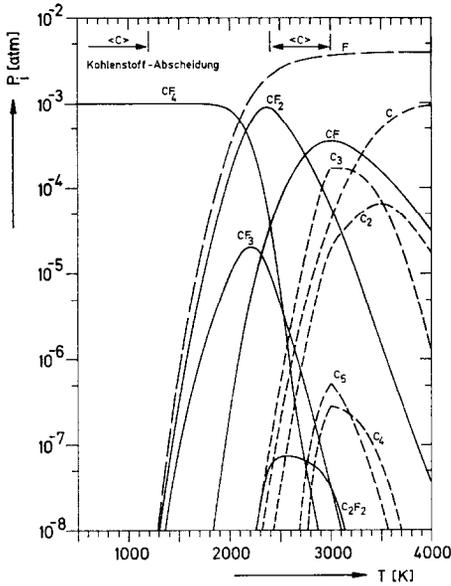


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Tetrafluorkohlenstoff-Inertgas ( $^{\circ}P_{CF_4} = 10^{-3}$  atm).

CF neben atomarem Halogen und Kohlenstoff. Während daneben in den chlorhaltigen Systemen bei niedriger Temperatur die Verbindungen Tetrachlorkohlenstoff  $CCl_4$  und die gemischten Halogenkohlenwasserstoffe  $CF_3Cl$ ,  $CF_2Cl_2$  und  $CFCl_3$  eine gewisse Stabilität besitzen, tritt in den entsprechenden bromhaltigen Systemen nur die gemischte Verbindung  $CF_3Br$  auf. Bemerkenswert ist im Bereich mittlerer Temperaturen das Auftreten von Interhalogenverbindungen  $ClF$  und  $BrF$ . Ferner kommt es bei Temperaturen bis zu  $3000^{\circ}K$  zur Abscheidung von festem Kohlenstoff.

Die Berechnungsergebnisse sind dabei insofern etwas überraschend, als die einzelnen «Halon»-Verbindungen, insbesondere die Fluorbromkohlenwasserstoffe, bei normalen Temperaturen und auch bei erhöhten Temperaturen durchaus recht stabile Verbindungen sind. Offensichtlich sind diese Verbindungen gegenüber ihrem thermischen Zerfall gehemmt, wie es auch von anderen Systemen her bekannt ist.

#### System Wolfram-«Halon»

Die Gasphasenzusammensetzung der heterogenen Systeme Wolfram-«Halon» (Chlor/Brom-Fluor-Kohlenwasserstoffe) ist in den Abb. 8–14 in Abhängigkeit von der Temperatur für Halogen-Anfangsdrucke ( $F_2 + X_2$ ) von  $2 \times 10^{-3}$  atm graphisch dargestellt.

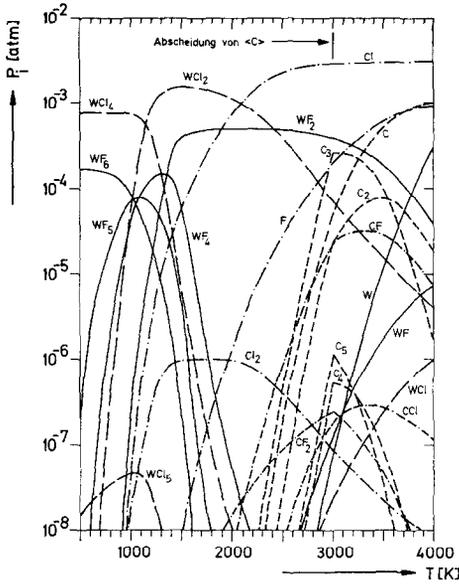


Abb. 8. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Fluortrichlormethan-Inertgas ( $\circ P_{CF_3Cl} = 10^{-3}$  atm).

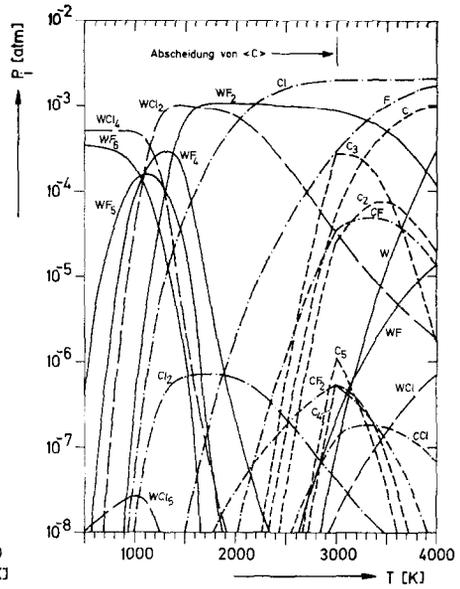


Abb. 9. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Difluordichlormethan-Inertgas ( $\circ P_{CF_2Cl_2} = 10^{-3}$  atm).

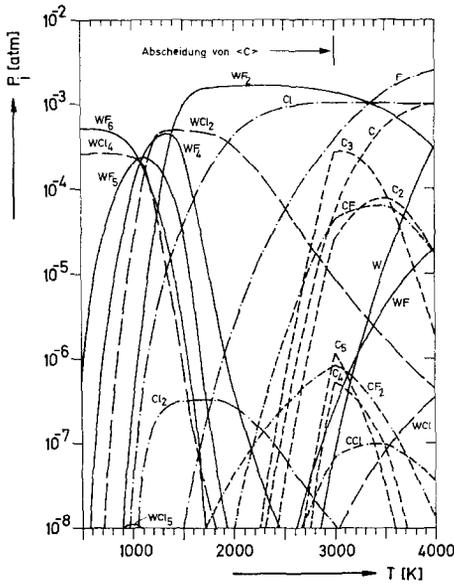


Abb. 10. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Trifluorchlormethan-Inertgas ( $\circ P_{CF_3Cl} = 10^{-3}$  atm).

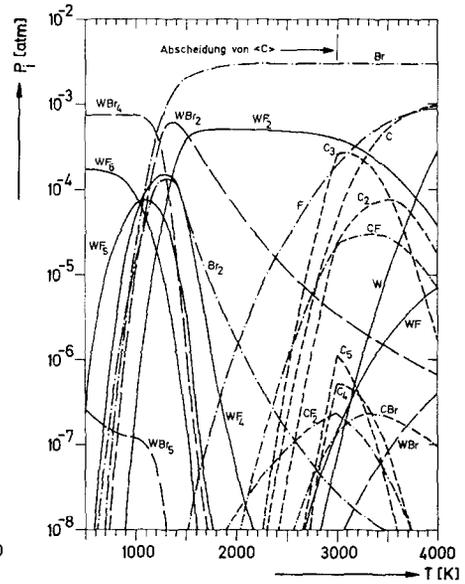


Abb. 11. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Fluortribrommethan-Inertgas ( $\circ P_{CFBr_3} = 10^{-3}$  atm).

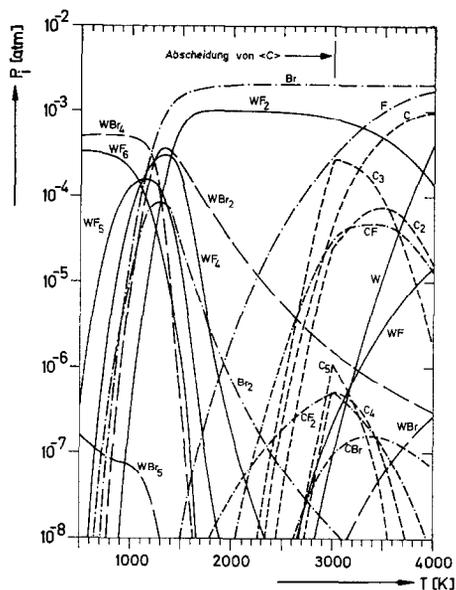


Abb. 12. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Difluorbrommethan-Inertgas ( $^{\circ}P_{CF_3Br_2} = 10^{-3}$  atm).

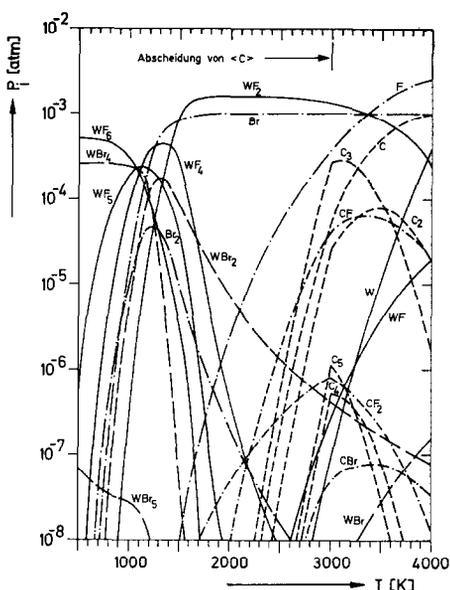


Abb. 13. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Trifluorbrommethan-Inertgas ( $^{\circ}P_{CF_3Br} = 10^{-3}$  atm).

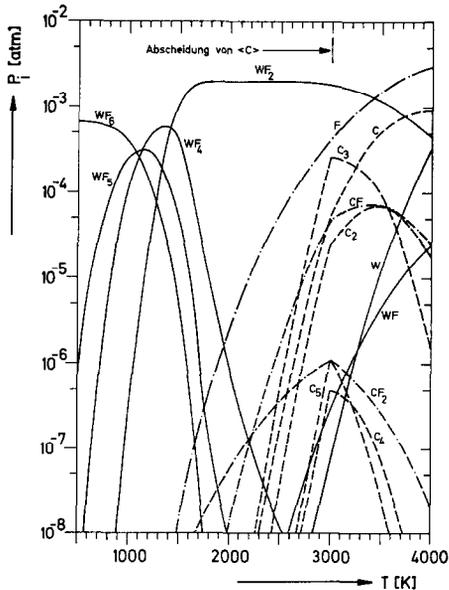


Abb. 14. Temperaturabhängigkeit der Gasphasenzusammensetzung im System Wolfram-Tetrafluorkohlenstoff-Inertgas ( $^{\circ}P_{CF_4} = 10^{-3}$  atm).

Es zeigt sich, daß in Gegenwart von metallischem Wolfram die Halogen-Fluor-Kohlenwasserstoffe bzw. die Fluorkohlenwasserstoffe instabil werden. Stattdessen werden in diesen Systemen die Verbindungen der Wolfram-Fluor- und der Wolfram-Chlor/Brom-Systeme aufgebaut. Hauptbestandteil der Gasphase sind im Bereich niedriger Temperaturen die Verbindungen Wolframhexafluorid und Wolframtetrachlorid bzw. -bromid, sowie im Bereich höherer Temperaturen Wolframdifluorid und Wolframdichlorid bzw. -dibromid neben den atomaren Halogenen Fluor und Chlor oder Brom. Daneben findet man bei sehr hohen Temperaturen die Bildung der Radikale  $CF_2$ ,  $CF$  sowie  $CCl$  oder  $CBr$ . Ferner findet man auch in diesen Systemen bei Temperaturen bis zu  $3000^\circ K$  das Auftreten von festem Kohlenstoff, der Anlaß zur Bildung von Wolframcarbid sein kann.

Da thermodynamische Daten von Wolframcarbid nicht ausreichend bekannt sind, wurde diese Verbindung in den Berechnungen nicht berücksichtigt. Einen Einfluß auf das Transportverhalten des Wolframs dürfte durch diese Vernachlässigung nicht vorliegen, da im betrachteten Temperaturbereich der Kohlenstoff nur sehr untergeordnet in das Reaktionssystem eingreift. Der Kohlenstoffdampfdruck über Wolframcarbid dürfte aber mit Sicherheit geringer sein als über festem Kohlenstoff, so daß ein Eingreifen in die Reaktionen noch weniger wahrscheinlich ist.

#### *Chemische Transportreaktionen*

Die thermodynamische Analyse ergibt allgemein starke Gradienten der einzelnen Reaktionskomponenten mit der Temperatur, die zu Diffusionsströmen der Komponenten Anlaß geben. Solange die Massenbilanz des heterogenen Konstituenten konstant bleibt, findet kein Massetransport statt und die Diffusionsströme heben sich in ihrer Wirkung infolge Rekombination und Dissoziation gegenseitig auf. Treten jedoch Unterschiede in der Massenbilanz mit der Temperatur auf, so findet ein Materietransport 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 ist dabei gegeben: negativer Gradient: Wolfram-Transport von heiß nach kalt, positiver Gradient: Wolfram-Transport von kalt nach heiß.

Die Temperaturabhängigkeit der Massenbilanz des Wolframs in den einzelnen «Halon»-Systemen ist graphisch in den Abb. 15–21 für Halogen-Anfangsdrucke von  $2 \times 10^{-1}$  bis  $2 \times 10^{-6}$  atm gezeigt. 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 Chlor bzw. Brom 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, der sich aus dem Verlauf der entsprechenden Kurven der reinen Wolfram-Halogen-Systeme zusammensetzt. Naturgemäß macht sich dabei das Verhalten des Systems Wolfram-Fluor stärker bemerkbar als das Verhalten der

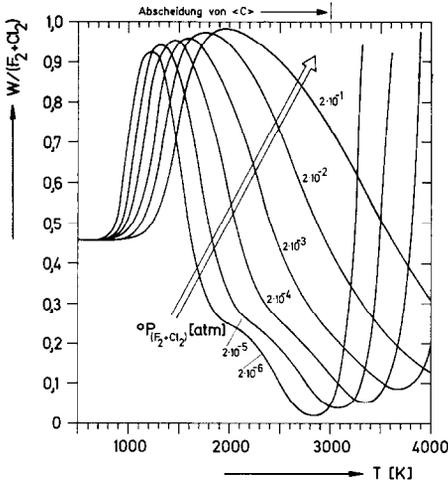


Abb. 15. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Chlor im System Wolfram-Fluortrichlormethan-Inertgas.

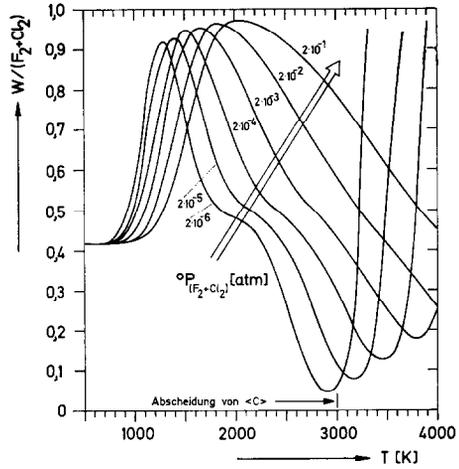


Abb. 16. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Chlor im System Wolfram-Difluordichlormethan-Inertgas.

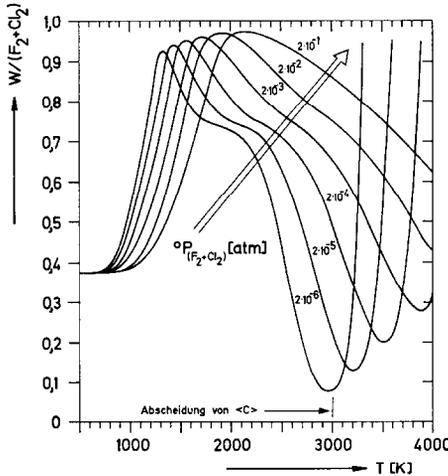


Abb. 17. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Chlor im System Wolfram-Trifluorchlormethan-Inertgas.

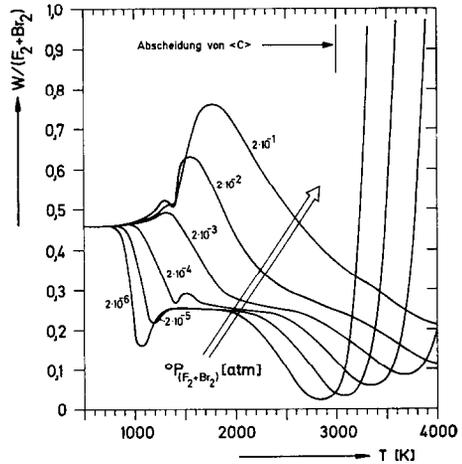


Abb. 18. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Brom im System Wolfram-Fluortribrommethan-Inertgas.

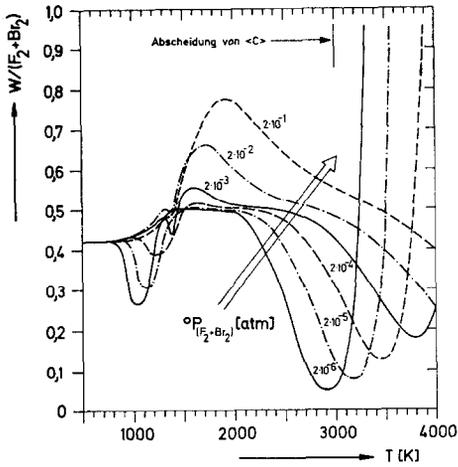


Abb. 19. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Brom im System Wolfram-Difluorbrommethan-Inertgas.

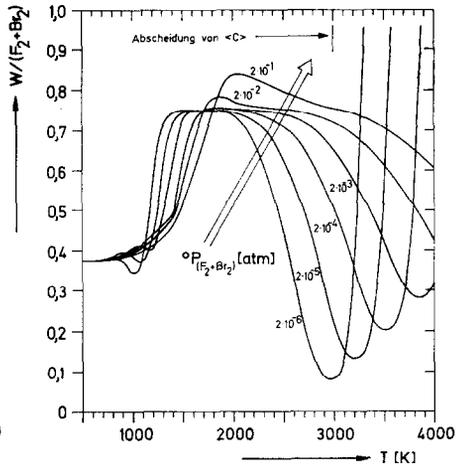


Abb. 20. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Brom im System Wolfram-Trifluorbrommethan-Inertgas.

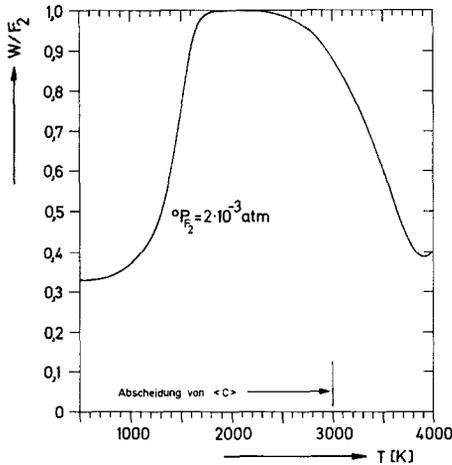


Abb. 21. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram und Fluor im System Wolfram-Tetrafluorkohlenstoff-Inertgas.

Systeme Wolfram-Chlor und Wolfram-Brom. Danach ist mehr oder weniger in sämtlichen Systemen ein Löslichkeitsmaximum des Wolframs im Bereich mittlerer Temperaturen zu beobachten, so daß im Bereich niedriger Temperaturen ein Wolframtransport von heiß nach kalt und im Bereich höherer Temperaturen ein

Wolframtransport von kalt nach heiß resultiert. Bemerkenswert ist dabei der Verlauf der entsprechenden Bilanzkurven im System Wolfram-Kohlenstoff-Fluor-Brom bei Temperaturen um 1500°K. Der komplexe Verlauf der Bilanzkurven des Wolframs resultiert in diesem Temperaturbereich aus einer Überlagerung des Zerfalls der Wolframbromverbindungen und der Bildung von Wolframdifluorid.

Zum Vergleich der einzelnen Systeme untereinander sind in den Abb. 22 und 23 die entsprechenden Massenbilanzkurven der Systeme W/CF<sub>3</sub>X, W/CF<sub>2</sub>X<sub>2</sub> und W/CFX<sub>3</sub> graphisch dargestellt. Deutlich ist die Zunahme der Löslichkeit des Wolframs mit ansteigendem Fluorgehalt der Reaktionssysteme im Bereich mittlerer Temperaturen zu erkennen.

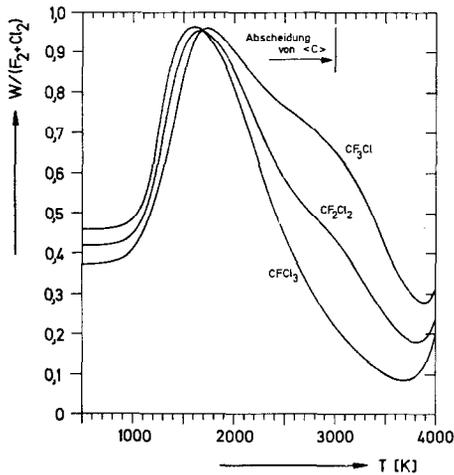


Abb. 22. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Chlor in den Systemen Wolfram-Fluorchlormethan-Inertgas ( $P(F_2 + Cl_2) = 2 \times 10^{-8}$  atm).

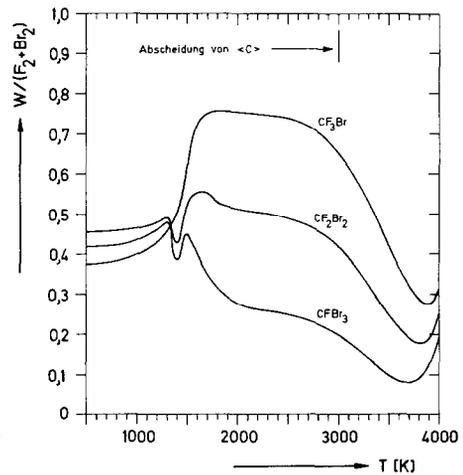


Abb. 23. Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses der Massenbilanzen von Wolfram sowie Fluor und Brom in den Systemen Wolfram-Fluorbrommethan-Inertgas ( $P(F_2 + Br_2) = 2 \times 10^{-8}$  atm).

Für das chemische Transportgeschehen in aktuellen Wolfram-Halogen-glühlampen resultiert aus der Verwendung von Verbindungen der « Halon»-Reihe als Füllgaszusatz damit keineswegs die erwartete Unterdrückung der Korrosion der Stromzuführungen im Bereich mittlerer Temperaturen, da nach wie vor mit dem Auftreten eines « Löslichkeits»-Maximums des Wolframs in diesem Temperaturbereich gerechnet werden muß. Mit einer Milderung der Korrosion an den Stromzuführungen ist anhand der thermodynamischen Analyse lediglich bei Verwendung der Verbindungen Difluordibrommethan CF<sub>2</sub>Br<sub>2</sub> und Fluortribrommethan CFB<sub>3</sub> zu rechnen.

## EXPERIMENTELLE BEOBACHTUNGEN

Die Ergebnisse der thermodynamischen Analyse werden durch einige experimentelle Beobachtungen bestätigt. Als Indikator für die Auswirkungen der verschiedenen « Halone » auf das Transportverhalten von Wolfram wurde dabei das Brennverhalten von Halogenleuchtampfen 12 V/100 W mit derartigen Verbindungen als Füllgaszusatz herangezogen.

Die Lampen wurden zunächst zum Entfernen von Sauerstoff- und Wasser-Adsorptionsschichten mehrfach unter abwechselndem Spülen mit Formiergas (80% Stickstoff, 20% Wasserstoff) und Evakuieren sorgfältig ausgeheizt. Danach wurden sie mit einem Halonzusatz zwischen 1 und 10 Torr sowie einem Inertgasanteil von 3000 Torr Krypton gefüllt, abgeschmolzen und mit einer Wendeltemperatur von 3400°K gebrannt.

Erwartungsgemäß zeigten die Lampen mit einem Zusatz von chlorhaltigen Verbindungen ( $\text{CF}_3\text{Cl}$ ,  $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{CFCl}_3$ ) eine erhebliche Korrosion der Stromzuführungen im Bereich mittlerer Temperaturen, so daß die Lampen bereits nach kürzeren Brennzeiten ausfielen. Dabei kam es besonders bei Lampen mit einem Zusatz von  $\text{CFCl}_3$  zu einem raschen Angriff an Orten dicht oberhalb der Einschmelzung, so daß die Wendeln an diesen Stellen regelrecht abknickten und an die Kolbenwand fielen.

Eine erheblich geringere Korrosion der Zuführungen und damit ein besseres Brennverhalten der Lampen wurde bei Verwendung der entsprechenden Bromverbindungen ( $\text{CF}_3\text{Br}$ ,  $\text{CF}_2\text{Br}_2$ ,  $\text{CFBr}_3$ ) als Füllgaszusatz beobachtet. Zwar ist auch in diesen Fällen eine Verdünnung der Stromzuführungen und ein Angriff am Wolfram zu beobachten, doch wurden mit diesen Lampen Lebensdauern in der Größenordnung der normalerweise mit einem Zusatz von Dibrommethan,  $\text{CH}_2\text{Br}_2$ , gefüllten Lampen erreicht.

Auf die spezielle Problematik von Halogenleuchtampfen auf der Basis eines Wolfram-Fluor-Kreisprozesses soll an anderer Stelle eingegangen werden, an dieser Stelle soll lediglich daraufhingewiesen werden, daß es bei geeigneter Wahl des Füllgaszusatzes durchaus möglich ist, Leuchtampfen mit einem Fluorzusatz herzustellen, die brauchbare Lebensdauern erreichen.

Im allgemeinen werden durch die experimentellen Beobachtungen die prinzipiellen Vorstellungen von der Einstellung thermodynamischen Gleichgewichtes an der Phasengrenze Gas/Metall auch für Halogenleuchtampfen bestätigt.

## DANK

Für die Hilfe bei der Programmierung und Berechnung der Systeme danke ich den Herren J. Eger und W. Knatz.

## LITERATUR

- 1 J. SCHRÖDER, *Philips Techn. Rdsch.*, 25 (1963/64) 359.
- 2 J. SCHRÖDER, *Chem. Eng. News*, 42 (1964) 77.
- 3 G. M. NEUMANN, *J. Fluorine Chem.*, 1 (1971/72) 473.
- 4 J. SCHRÖDER, *Deutsches Patent*, 1,289,917 (1963).
- 5 W. E. THOURET, *U.S. Patent*, 3,412,277 (1966).
- 6 H. SCHÄFER, *Chemische Transportreaktionen*, Verlag Chemie, Weinheim, 1962.
- 7 G. M. NEUMANN UND G. GOTTSCHALK, *Z. Naturforsch.*, 26a (1971) 870.
- 8 T. A. O'DONNELL UND D. F. STEWART, *Inorg. Chem.*, 5 (1966) 1434.
- 9 G. W. FRASER, M. MERCER UND R. D. PEACOCK, *J. Chem. Soc. (A)*, (1967) 1091.
- 10 G. W. FRASER, G. J. W. GIBBS UND R. D. PEACOCK, *J. Chem. Soc. (A)*, (1970) 1708.
- 11 A. J. KALE UND K. SATHIANANDAN, *Spectrochim. Acta*, 26A (1970) 1337.
- 12 *JANAF Thermochemical Tables*, Dow Chem. Corp., Midland, Michigan, 2. Aufl., 1971.
- 13 G. M. NEUMANN UND W. KNATZ, *Z. Naturforsch.*, 26a (1971) 863.
- 14 G. GOTTSCHALK UND G. M. NEUMANN, *Z. Metallk.*, 62 (1971) 910.