

# Einfluß der Thermodiffusion auf die chemischen Transportvorgänge in Halogenglühlampen

Gerhard M. Neumann

OSRAM-Forschung, München

(Z. Naturforsch. **29 a**, 750–755 [1974]; eingegangen am 26. November 1973)

*Influence of Thermodiffusion on Chemical Transport Processes in Halogen Incandescent Lamps*

The influence of therodiffusion on bulb-blackening in tubular halogen incandescent lamps has been investigated experimentally for additions of methylenebromide, bromoform or bromophosphor-nitrile to argon, krypton and xenon as filling gas. A strong dependence of blackening on the kind of the filling gas has been found. The influence of therodiffusion on chemical transport may be interpreted in terms of the thermal diffusion coefficient  $\alpha$ , which has been calculated according to Hirschfelder.

Using higher concentrations of halogen, blackening of the bulb can be prevented, independent of the nature of the filling gas.

## Einleitung

In der modernen Halogenglühlampentechnologie wird dem Füllgas der Glühlampen ein geringer Halogenzusatz beigegeben, um eine Schwärzung des Lampenkolbens zu verhindern und eine über die Lebensdauer der Lampe konstante Lichtleistung zu erreichen. Der Halogenzusatz bewirkt dabei in der Glühlampe eine chemische Transportreaktion, den sog. Halogenkreisprozeß<sup>1</sup>, in deren Verlauf das von der Glühwendel verdampfende Wolfram infolge Verbindungsbildung in der Gasphase oder an der Kolbenwand sozusagen in Lösung gehalten wird und schließlich wieder in Richtung von kalt nach heiß auf die Wendel zurücktransportiert wird.

Die chemischen Reaktionsgleichgewichte in den Wolfram-Halogen-Systemen und ihre Beeinflussung durch weitere Reaktionskonstituenten wie Wasserstoff, Sauerstoff und Kohlenstoff sind vom Standpunkt der Thermodynamik an Hand von umfangreichen Computerberechnungen in einer Reihe von Arbeiten<sup>2</sup> eingehend untersucht worden. Bei diesen Berechnungen wurde der Einfluß der Thermodiffusion auf das Transportgeschehen nicht weiter berücksichtigt, da der Einfluß bei den meisten Lampentypen vernachlässigbar gering ist. Nicht zu vernachlässigen ist jedoch der Thermodiffusionseinfluß bei Soffittenlampen, deren Länge ein Vielfaches ihres Durchmessers beträgt und die bei einer von der Waagerechten abweichenden Brennlage mehr oder weniger als Trennrohr wirken. Bei diesen Lampen führt der Thermodiffusionseffekt zu einer Entmi-

Sonderdruckanforderungen an Dr. G. M. Neumann, OSRAM GmbH, D-8000 München 90, Postfach 900 620.

schung der Komponenten, in deren Verlauf die Halogenverteilung schließlich derart verändert werden kann, daß der Halogenkreisprozeß zum Erliegen kommt und eine Schwärzung des Lampenkolbens erfolgt.

Dieser Einfluß der Thermodiffusion auf das Brennverhalten von Halogenglühlampen ist in der Literatur für den Zusatz von elementarem Jod<sup>3–5</sup> und Brom<sup>6</sup> zum Füllgas behandelt worden.

In den heutigen kommerziellen Halogenglühlampen wird als Halogen meist Brom verwendet, welches dem Füllgas jedoch nicht in elementarer Form sondern als Dibrommethan oder als Bromwasserstoff zugesetzt wird, so daß die Lampen als weitere reaktive Komponenten noch Wasserstoff enthalten.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden durchgeführt, um Aufschluß zu erhalten über den Einfluß von Wasserstoff auf die Thermodiffusionseffekte und die damit verbundene Beeinflussung des Halogenkreisprozesses.

## Theoretische Grundlagen der Thermodiffusion

In gasgefüllten Glühlampen herrscht ein starker Temperaturgradient in radialer Richtung von der Glühwendel zur Kolbenwand. In den Lampen setzt daher eine Thermodiffusion der in bezug auf das Grundgas leichteren Moleküle in Richtung von kalt nach heiß und der schweren Moleküle von heiß nach kalt ein. Wird eine Soffittenlampe in einer nicht waagerechten Brennlage betrieben, so tritt daneben eine Gasströmung auf, die in der Nähe der Wendel nach oben, in der Nähe der Kolbenwand nach unten gerichtet ist. Durch Kombination von Thermodiffusion und Strömung wird die leichtere Gaskompo-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

nente in der oberen, die schwerere Gaskomponente in der unteren Kolbenhälfte angereichert. Die Einstellung dieser Gleichgewichte soll dabei nach Covington und Green<sup>4</sup> innerhalb weniger Minuten erfolgen; erfolgt demnach eine Kollenschwärzung erst nach Brennzeiten von mehr als 100 Stunden, so ist diese sicherlich nicht durch die Thermodiffusion bedingt, sondern hat ihre Ursache vielmehr in anderen Effekten wie z. B. einer Getterung des Halogens durch metallische Verunreinigungen des Wendelmaterials.

### Berechnung des Thermodiffusionsfaktors $\alpha$ nach Hirschfelder, Curtiss und Bird

Für den Thermodiffusionsfaktor eines Spuren-gases (Molekulargewicht  $M_S$ ) in einem Grundgas ( $M_G$ ) entnimmt man dem Buch von Hirschfelder, Curtiss und Bird<sup>7</sup> den Ausdruck \*

$$\alpha = \frac{(6 C_{GS}^* - 5) S^{(1)} \sigma_{GS}^2 \cdot \Omega_{GS}^{(2,2)*}(T_{GS}^*)}{6(1 + U^{(1)}) \sigma_G^2 \cdot \Omega_G^{(2,2)*}(T_G^*)} \sqrt{\frac{2 M_S}{M_G + M_S}} \quad (1)$$

mit

$$S^{(1)} = \left( \frac{M_G + M_S}{2 M_S} \right)^{3/2} \frac{\sigma_G^2 \cdot \Omega_G^{(2,2)*}(T_G^*)}{\sigma_{GS}^2 \Omega_{GS}^{(2,2)*}(T_{GS}^*)} - \frac{15}{8 A_{GS}^*} \left( \frac{M_S - M_G}{M_S} \right) - 1, \quad (2)$$

$$U^{(1)} = \frac{4}{15} A_{GS}^* - \frac{1}{12} \left( \frac{12}{5} B_{GS}^* + 1 \right) \frac{M_G}{M_S} + \frac{(M_G + M_S)^2}{2 M_G M_S}. \quad (3)$$

Zur numerischen Berechnung des Thermo-diffusionsfaktors für ein Lennard-Jones(6–12)-Potential

$$\varphi(r) = 4 \varepsilon [(r_0/r)^{12} - (r_0/r)^6] \quad (4)$$

sind von Hirschfelder e. a.<sup>7</sup> die reduzierten Stoß-integrale  $\Omega_{ij}^{(l,s)*}$  (dort Tab. I-M) sowie die reduzier-ten Größen  $A^*$ ,  $B^*$ ,  $C^*$  (dort Tab. I-N) in Abhängigkeit von  $T^*$  tabelliert. Die Parameter  $\sigma_{GS}$  und  $\varepsilon_{GS}$  berechnen sich mit Hilfe der einfachen Kombinationsgesetze

$$\sigma_{GS} = \frac{1}{2} (\sigma_G + \sigma_S), \quad (5)$$

$$\varepsilon_{GS} = \sqrt{\varepsilon_G \cdot \varepsilon_S}. \quad (6)$$

Die Kraftkonstanten  $\sigma_i$  und  $\varepsilon_i$  sind den Tabellen von Svehla<sup>8</sup> zu entnehmen.

\* Da in den üblichen Halogenglühlampen die Fremdgaskonzentration normalerweise weniger als 1% beträgt, wurde dabei folgende Vereinfachung angenommen:  $x_1 = x_G \approx 1$  und  $x_2 = x_S \approx 0$ .

Die für eine Reihe von Spurenkomponenten nach (1) berechneten Werte des Thermo-diffusionskoeffizienten  $\alpha$  in den Grundgasen Argon, Krypton und Xenon sind in Tab. 1 zusammengestellt. Die Vorzeichen bedeuten Thermo-diffusion von kalt nach heiß.

Tab. 1. Thermo-diffusionskoeffizient  $\alpha$  für eine Reihe von Spuren-gasen in Edelgasen ( $T=2000$  K). Positives Vorzeichen bedeutet Thermo-diffusion von kalt nach heiß.

Spuren-Gas	Argon	Krypton	Xenon
H	0,3470	0,3435	0,3337
H <sub>2</sub>	0,3279	0,3438	0,3387
N	0,1251	0,2170	0,2574
O	0,1049	0,1953	0,2378
HO	0,0975	0,1886	0,2325
H <sub>2</sub> O	0,0843	0,1645	0,1991
F	0,0825	0,1716	0,2165
HF	0,0778	0,1705	0,2155
CO	0,0365	0,1330	0,1863
N <sub>2</sub>	0,0364	0,1337	0,1876
O <sub>2</sub>	0,0220	0,1119	0,1647
Cl	0,0095	0,1001	0,1545
HCl	0,0070	0,0935	0,1451
F <sub>2</sub>	0,0054	0,0886	0,1407
CO <sub>2</sub>	-0,0176	0,0734	0,1312
Cl <sub>2</sub>	-0,0625	0,0110	0,0676
Br	-0,0550	0,0039	0,0523
HBr	-0,0505	0,0052	0,0489
HJ	-0,0815	-0,0428	0,0003
J	-0,0827	-0,0433	0,0010
Br <sub>2</sub>	-0,0864	-0,0592	-0,0217
J <sub>2</sub>	-0,0988	-0,0938	-0,0659

chenwahl erfolgte dabei derart, daß für positive Werte von  $\alpha$  eine Thermo-diffusion der Spurenkomponente in Richtung von kalt nach heiß, und für negative Werte von  $\alpha$  eine Thermo-diffusion in Richtung von heiß nach kalt erfolgt. Bei positivem Vorzeichen des Thermo-diffusionsfaktors erfolgt also eine Anreicherung der entsprechenden Spurenkomponente in der oberen Kolbenhälfte und bei negativem Vorzeichen eine Anreicherung in der unteren Kolbenhälfte der Lampe.

Wie die Berechnungsergebnisse zeigen, findet der Vorzeichenwechsel des Thermo-diffusionsfaktors je nach Art des Grundgases bei verschiedenen Molekulargewichten des Zusatzgases statt. Für ein und dasselbe Zusatzgas kann daher unter Umständen je nach Wahl des Grundgases die Thermo-diffusion und die Entmischung in einer Halogenglühlampe in die eine oder andere Richtung erfolgen. Dieses unterschiedliche Verhalten sollte dann am Brennverhalten, d. h. am Schwärzungsverhalten der Halogenglühlampen zu beobachten sein.

Eindeutig sind die Verhältnisse bei den Halogenen Fluor, Chlor sowie beim Jod. Infolge ihres geringen Molekulargewichtes werden Fluor und Chlor stets im oberen Kolbenende angereichert, eine Schwärzung ist im unteren Kolbenende zu erwarten; umgekehrt wird Jod infolge seines hohen Molekulargewichtes stets im unteren Kolbenende angereichert, eine Schwärzung ist im oberen Kolbenende zu erwarten. Die Entmischung ist in diesen Fällen unabhängig von der Art des Inertgases. Beim Brom dagegen ist deutlich eine Abhängigkeit von der Art des Inertgases zu erwarten. Mit Argon als Grundgas sollte Brom im unteren Kolbenteil, mit Krypton und Xenon als Grundgas im oberen Kolbenteil angereichert werden. Der sehr leichte Wasserstoff wird in allen Fällen stets im oberen Kolbenende angereichert.

### Versuchsdurchführung

Die Untersuchungen wurden an Halogenglühlampen in Soffittenform 220–230 V/1000 W für Flutlichtbeleuchtung (Abb. 1) durchgeführt. Die Lampen wurden durch Ausheizen der Wendel und Ausheizen des Kolbens mit der Gebläseflamme bei laufender Pumpe weitgehend von Sauerstoff- und Wasserspuren befreit. Danach wurden die Lampen mit dem Grundgas, dem eine bestimmte Menge eines Alkylhalogenids beigemengt war, gefüllt und am Pumpstengel lang abgeschmolzen. Die Zersetzung des Alkylhalogenids erfolgte durch mehrmaliges Ausfrieren des Zusatzgases im langen Pumpstengel mit anschließendem Erhitzen, wobei der Kohlenstoff im Pumpstengel abgeschieden wurde. Bei Verwendung von Phosphornitrilbromid als Getterzusatz erfolgte die Dosierung in flüssiger Form mit Petroläther als Lösungsmittel. Der Petroläther wurde am Vakuum

Tab. 2. Daten der Versuchslampen.

Lampentyp	220–230 V/1000 W Flutlichtlampen
Kolbentemperatur	600 °C
Wendeltemperatur	2720 °C
Grundgas	Argon / Krypton / Xenon
Grundgasdruck	A) 1000 Torr B) 1500 Torr
Halogenzusatz	
Phosphornitrilbromid	a) 90 µg PNBr <sub>2</sub> b) 150 µg PNBr <sub>2</sub>
Dibrommethan	c) 1,5 Torr CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> d) 5 Torr CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>
Bromoform	e) 1 Torr CHBr <sub>3</sub> f) 3,3 Torr CHBr <sub>3</sub>
Bromchlormethan	g) 1,5 Torr CH <sub>2</sub> BrCl h) 3 Torr CH <sub>2</sub> BrCl

abgezogen und anschließend das Grundgas zugegeben. Wie das Auftreten von gelbbraunen Niederschlägen am unteren Kolbenende zeigt, ist es mit der Vorbehandlung nicht gelungen, die Sauerstoff- bzw. Wasserspuren restlos aus der Lampe zu entfernen. Die Lampen enthielten alle noch mehr oder weniger Sauerstoffreste, die zur Bildung von Wolframoxidbromiden, welche an den kältesten Stellen des Kolbens kondensieren, geführt haben.

Die Fülldaten und die Lampendaten sind in Tab. 2 zusammengestellt.

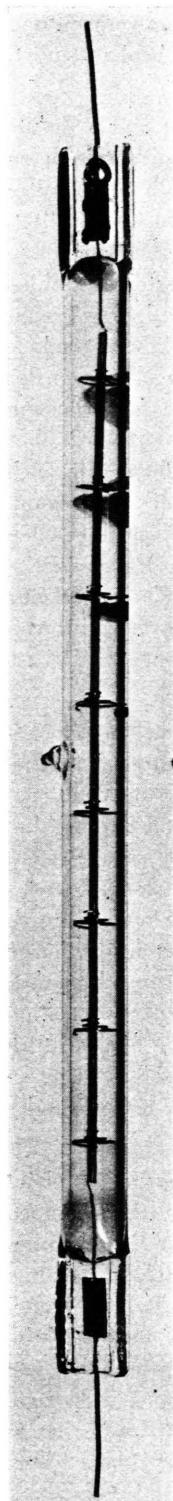
Die Lampen wurden in senkrechter Brennlage bzw. unter einem Winkel von 25° gegenüber der Horizontalen betrieben. Die Brenndauer betrug einheitlich 100 Stunden.

### Versuchsergebnisse

Die Versuchsergebnisse sind in Form einer schematischen Darstellung der Kolbenschwärzung in Abb. 2 dargestellt. Nach den Ergebnissen der Brennversuche lassen sich die Lampen nach ihrem Erscheinungsbild in zwei Gruppen, die sich in der Konzentration des Halogenzusatzes unterscheiden, einteilen. In der Gruppe der Lampen mit niedrigem Halogengehalt ist eine unterschiedliche Schwärzung der Lampenkolben zu beobachten, bei der Gruppe der Lampen mit höherem Halogengehalt dagegen bleibt – abgesehen von einigen Lampen mit einem Zusatz von Phosphornitrilbromid – der Lampenkolben klar.

Im folgenden sollen zunächst die Lampen mit niedrigem Halogengehalt besprochen und mit den Erwartungen der theoretischen Betrachtung der Thermodiffusion verglichen werden. Anschließend sollen die Lampen mit höherem Halogengehalt behandelt werden.

Betrachten wir zunächst die Lampen mit einem Zusatz von Phosphornitrilbromid, die einem Zusatz von reinem Brom entsprechen. Mit Argon als Grundgas findet in diesen Lampen eine Anreicherung des Broms im unteren Kolbenteil der Lampe, entsprechend dem negativen Vorzeichen des Thermodiffusionskoeffizienten  $\alpha$ , statt. Im oberen Kolbenteil reicht dann die Brommenge zur Aufrechterhaltung des Halogenkreisprozesses nicht mehr aus; es tritt eine Kolbenschwärzung auf. Deutlich ist dieser Effekt bei Lampe 4 mit einem Kaltfülldruck von 1500 Torr Argon zu erkennen. Hingegen ist bei Lampe 1 mit einem Kaltfülldruck von 1000 Torr Argon dieser Effekt nur andeutungsweise zu erkennen. Hier findet man in der unteren Hälfte des Lampenkolbens je-



SPUREN-GAS GRUND-GAS	Halogen 1,5 Torr	Halogen 5 Torr
	PNB <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> CHBr <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> BrCl	PNB <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> CHBr <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> BrCl
<u>ARGON</u>		
1000 Torr	1 2 3	8 9 10
1500 Torr	4 5 6 7	11 12 13 14
<u>KRYPTON</u>		
1000 Torr	1 2 3	8 9 10
1500 Torr	4 5 6 7	11 12 13 14
<u>XENON</u>		
1000 Torr	1 2 3	8 9 10
1500 Torr	4 5 6 7	11 12 13 14

Abb. 2. Schematische Darstellung der Versuchsergebnisse.

Abb. 1. Versuchslampe 220 V/1000 W mit typischer Kolvenschwärzung.

weils dicht unterhalb der Halterungen eine geringe Schwärzung des Kolbens. Durch die Halterungen der Wendel werden in den Lampen die Strömungsverhältnisse und damit der durch die Thermodiffusion bedingte Trenneffekt derart gestört, daß die Bereiche zwischen den Halterungen als sog. Teil-Trennsäulen arbeiten. Bei einer Bromanreicherung im unteren Teil sollte dann eine Schwärzung im jeweils oberen Bereich dieser Teil-Trennsäulen zu beobachten sein, wie auch Lampe 1 zeigt. Auffällig ist der starke Unterschied im Schwärzungsverhalten der beiden Lampen, die sich nur im Kaltfülldruck unterscheiden. Offenbar nimmt mit steigendem Druck des Grundgases die Wirkung der Thermodiffusionstrennung zu.

Mit Krypton und Xenon als Grundgas erfolgt die Thermodiffusionstrennung in umgekehrter Richtung. Das Brom wird in der oberen Kolbenhälfte angereichert, eine Kolbenschwärzung tritt in der unteren Lampenhälfte auf. Das Ausmaß des Schwärzungseffektes ist dabei bei den Lampen mit Krypton als Grundgas erheblich geringer, entsprechend der erheblich kleineren Trennwirkung, die schon aus dem geringen Wert des Thermodiffusionsfaktors  $\alpha$  zu ersehen ist. Der Effekt bleibt aber beobachtbar.

Bei den Lampen mit einem Dibrommethan- bzw. Bromoformzusatz ist gegenüber den vorher beschriebenen Lampen nunmehr neben Brom noch Wasserstoff an der Thermodiffusion beteiligt. Dabei findet die Anreicherung des Wasserstoffs stets im oberen Kolbenteil statt. Da mit Argon als Grundgas Brom im unteren Kolbenteil angereichert wird, verringert sich im oberen Teil der Lampe nicht nur die Brommenge absolut, sondern gleichzeitig wird auch das Mischungsverhältnis von Brom zu Wasserstoff in kreisprozeßhemmender Richtung verschoben. Der Halogenkreisprozeß bricht zusammen und es kommt zu einer Schwärzung des Lampenkolbens in der oberen Kolbenhälfte. Für Krypton als Grundgas ist zwar auch eine Bromanreicherung im oberen Kolbenteil zu erwarten, jedoch ist der Effekt infolge des gerin- gen Wertes des Thermodiffusionskoeffizienten zu ge- ring, als daß die Wasserstoffanreicherung kompen- siert werden könnte. Auch hier wird daher eine Schwärzung der oberen Kolbenhälfte beobachtet. Erst bei Xenon als Grundgas reicht die mit der Wasser- stoffanreicherung gleichsinnige Bromanreicherung in der oberen Kolbenhälfte aus um den Halogenkreis- prozeß in Gang zu halten. Die Lampen bleiben klar. Allerdings kann hier der Fall eintreten, daß durch die Bromanreicherung im oberen Kolbenteil der

untere Kolbenteil entsprechend an Brom verarmt und daher hier eine Kolbenschwärzung zu beobachten ist, wie Lampe 6 zeigt.

Ferner wurden einige Lampen mit einem Zusatz von Bromchlormethan untersucht. Im Vergleich zu den bisherigen Lampen ist hier noch ein zweites Halogen – Chlor – an der Thermodiffusion beteiligt. Für Argon als Grundgas wäre bei diesen Lampen zu erwarten, daß Brom im unteren Kolbenteil und Chlor im oberen Kolbenteil angereichert wird. Der Trenneffekt sollte sich also kompensieren. Dabei ist jedoch zu berücksichtigen, daß die Verarmung an Brom in der oberen Kolbenhälfte zwar durch eine Anreicherung von Chlor in diesem Bereich kompensiert wird, aber neben dem Chlor in der oberen Kolbenhälfte auch Wasserstoff angereichert wird. Nach den Berechnungen der Thermodynamik sowie nach experimentellen Untersuchungen<sup>9</sup> läßt sich aber ein Halogenkreisprozeß mit Chlor in Gegenwart von Wasserstoff nur aufrechterhalten, wenn das Mischungsverhältnis von Chlor zu Wasserstoff einen Wert von etwa 1,4 : 1 nicht unterschreitet.

Eine Kompensation des Bromverlustes in der obe- ren Lampenhälfte durch die gleichzeitige Anreiche- rung von Chlor zur Aufrechterhaltung des Halogen- kreisprozesses ist bei Anwesenheit von vergleichba- ren Wasserstoffmengen daher nicht zu erwarten. Dementsprechend zeigt Lampe 7 eine starke Schwär- zung des Lampenkolbens. Wohl aber könnte es durch die Bromanreicherung in der unteren Kolbenhälfte zur Vermeidung einer Kolbenschwärzung kommen. Bei der verwendeten Bromchlormethankonzentration reicht dieser Anreicherungseffekt aber offensichtlich nicht aus, um einen Halogenkreisprozeß in Gang zu setzen. Gleiches gilt für Lampen mit Krypton oder Xenon als Grundgas.

Bei den Lampen mit höherem Halogengehalt bleibt der Lampenkolben dagegen stets klar. (Die Lampen mit einem  $\text{PNBr}_2$ -Zusatz liegen in der Bromkonzen- tration noch zu niedrig.) Bei diesen Halogengehalten ist der Einfluß der Thermodiffusion bzw. des Trenneffektes nicht mehr ausreichend groß, um die Halogenkonzentration bzw. das Mischungsverhältnis von Halogen zu Wasserstoff in den Lampen so weitge- hend zu verschieben, als daß eine merkliche Beein- flussung des Halogenkreisprozesses zu beobachten wäre.

Die Brennergebnisse der Lampen mit einer um  $25^\circ$  von der Waagerechten abweichenden Brennlage

unterscheiden sich nicht wesentlich von denen der Lampen mit senkrechter Brennlage. Die Schwärzungserscheinungen sind lediglich schwächer ausgeprägt.

Wie die Untersuchungsergebnisse zeigen, lässt sich die durch den Thermodiffusionseffekt bedingte Kolbenschwärzung bei Halogenglühlampen in Soffittenform bei senkrechter Brennlage für niedrige Halogengehalte qualitativ mit Hilfe des Thermodiffu-

sionsfaktors  $\alpha$  deuten. Das Schwärzungsverhalten der Lampen wird dabei wesentlich durch die Wasserstoffanreicherung im oberen Koltenteil bestimmt, die aber auch beeinflusst ist durch die je nach Art des Grundgases gegen- oder gleichsinnige Bromatankreichung.

Für die Hilfe bei den Lampenexperimenten danke ich Herrn D. Schmidt.

<sup>1</sup> G. M. Neumann, Lichttechnik **24**, 605 [1972].

<sup>2</sup> G. M. Neumann et al., Z. Naturforsch. **26 a**, 863, 870, 882, 1046 [1971], sowie Z. Metallkunde **64**, 26, 117, 193, 379, 444 [1973].

<sup>3</sup> E. J. Covington, Ill. Engng. **64**, 134 [1968].

<sup>4</sup> E. J. Covington u. D. H. Green, Ill. Engng. **67**, 196 [1971].

<sup>5</sup> J. R. Coaton u. N. J. Philips, J. Phys. B **4**, 248 [1971].

<sup>6</sup> J. R. Coaton u. N. J. Philips, Proc. IEE **118**, 871 [1971].

<sup>7</sup> J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss u. R. B. Bird, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley, New York 1954, S. 514 ff.

<sup>8</sup> R. A. Svehla, NASA Technical Report R 132 [1962].

<sup>9</sup> G. M. Neumann u. D. Schmidt, J. Less Common Metals **33**, 209 [1973].