

Lichterzeugung durch Fluor-Reaktionen in Blitzlichtlampen

Von Dr. L. M. Nijland

N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken, Lichtgroep, Eindhoven (Holland)

und Dr. J. Schröder

Philips Zentrallaboratorium Aachen

Blitzlichtlampen sollen während einiger Millisekunden eine möglichst große Lichtmenge ausstrahlen; die Farbtemperatur des Blitzes soll dem Tageslicht (d. h. der Farbtemperatur des schwarzen Körpers bei 6000 bis 6500 °K) möglichst entsprechen, und die Lampen sollen klein, handlich und sicher sein. Zu diesem Zweck wird in den üblichen Verbrennungsblitzlampen Zirkonium als feine Wolle mit Sauerstoff verbrannt.

Im Prinzip ist eine Verbrennungsblitzlampe ein thermischer Strahler: Die Reaktionswärme erhitzt die zu verbrennende oder bereits verbrannte Substanz und bringt sie zum Strahlen. Die Emission sichtbarer Strahlung nimmt mit steigender Temperatur stark zu. Die Verbrennung muß also möglichst viel Wärme pro umgesetzter Stoffmenge liefern. Diese Wärme ist für viele Reaktionen (Beispiele in Tabelle 1) bei 25 °C und 1 atm gleich dem negativen Wert der Bildungsenthalpie ΔH der gebildeten Verbindung.

Tabelle 1. Bildungsenthalpien ΔH [kcal/Mol] bei 1 atm und 25 °C.

Reaktion	ΔH
$H_2 + 0,5 O_2 \rightarrow H_2O$	-58
$H_2 + F_2 \rightarrow 2 HF$	-128
$Be + 0,5 O_2 \rightarrow BeO$	-146
$Be + F_2 \rightarrow BeF_2$	-227
$Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$	-258
$Zr + 2 F_2 \rightarrow ZrF_4$	-457
$Si + O_2 \rightarrow SiO_2$	-205
$Si + 2 F_2 \rightarrow SiF_4$	-370

Die bei einer Verbrennung erreichbare Temperatur wird u. a. durch die Dissoziation der Verbrennungsprodukte beschränkt. Um hohe Temperaturen zu erreichen, müssen die bei der Verbrennung gebildeten Verbindungen möglichst stabil sein; die Stabilität wird u. a. durch die freie Bildungsenthalpie ΔG (siehe Tabelle 2) bestimmt. Tabelle 2 zeigt, daß Reaktionen mit Fluor bei höheren Temperaturen ablaufen können als solche mit Sauerstoff.

Tabelle 2. Freie Bildungsenthalpien ΔG [kcal/g-Atom Zr] extrapoliert für 4000 °K.

Reaktion	ΔG
$Zr + O_2 \rightarrow ZrO_2$	-90
$Zr + 4 F \rightarrow ZrF_4$	-160

Da elementares Fluor schwer zu handhaben ist, geht man von gasförmigen Fluorverbindungen als Fluorquelle aus, die bei hohem Fluorgehalt thermisch wenig stabil und unter normalen Bedingungen chemisch wenig aggressiv sind (OF_2 : $\Delta H = +7,6$ kcal/Mol; NF_3 : $\Delta H = -27$ kcal/Mol). Solche Verbindungen liefern zudem bei der Dissoziation pro Molekül mehr freie hochreaktive Atome als molekulares Fluor. Für den gleichen Stoffumsatz kann also das Lampenvolumen kleiner sein. Als Beispiele sind die Bildungsenthalpien bei 25 °C und 1 atm der Reaktion von Zirkon mit gleichen Volumina O_2 , F_2 , NF_3 und OF_2 in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3. Bildungsenthalpie ΔH [kcal] bei 1 atm und 25 °C.

Reaktion	ΔH
$2 O_2 + 2 Zr \rightarrow 2 ZrO_2$	-516
$2 F_2 + Zr \rightarrow ZrF_4$	-457
$2 NF_3 + 1,5 Zr \rightarrow 1,5 ZrF_4 + N_2$	-630
$2 OF_2 + 2 Zr \rightarrow ZrF_4 + ZrO_2$	-729

Die wichtigsten Ergebnisse der Experimente mit Fluor-Reaktionen in Blitzlichtlampen lassen sich wie folgt zusammenfassen:

1. Sowohl Fluor als auch einige Fluorverbindungen (z. B. NF_3 und OF_2) liefern bei der Reaktion mit feinverteilten Metallen (z. B. Zr) Licht.
2. Die Farbtemperaturen des bei Fluor-Reaktionen emittierten Lichtes sind bis zu 20 % höher als bei analogen Sauerstoff-Reaktionen.
3. Die auf gleiche Stoffumsätze bezogenen Lichtmengen sind bis zu 50 % größer als bei Verbrennungen mit Sauerstoff.

Eingegangen am 20. August 1964 [Z 816]

Gaschromatographische Analyse und Trennung geradkettiger isomerer Halogenkohlenwasserstoffe

Von Dr. Elisabeth Bendel, cand. phys. W. Meltzow und Dr. Li-Hoan Kung

Institut für Technische Chemie der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

Bei der Chlorierung und Bromierung höhermolekularer geradkettiger Paraffinkohlenwasserstoffe mit speziellen Chlorierungs- bzw. Bromierungsagentien, z. B. N-Chlor- bzw. N-Bromsuccinimid, tert. Butylhypochlorit bzw. -bromit [1] konnten die isomeren Chloride des n-Heptans, n-Octans, n-Decans und die isomeren Bromide des n-Heptans und n-Octans gaschromatographisch mit einer Ucon LB 550 X-Golay-Säule (200 m; Innendurchmesser: 0,5 mm) quantitativ getrennt werden. Benutzt wurde ein Kapillarchromatograph eigener Konstruktion mit einem Flammenionisationsdetektor. Als Trägergas diente Helium (4,5 nl/min). Die Temperaturen sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1. Temperaturen des Verdampfers, der Säule und des Detektors für die einzelnen Isomerenmische.

Isomeren	Säule	Detektor	Verdampfer
Chlor-n-heptane	70 °C	70 °C	170 °C
Brom-n-heptane	90 °C	90 °C	170–175 °C
Chlor-n-octane	90 °C	90 °C	175–179 °C
Brom-n-octane	90 °C	90 °C	230 °C
Chlor-n-decane	120 °C	120 °C	232 °C

In Tabelle 2 sind die Gesamtretentionszeiten der isomeren Halogenkohlenwasserstoffe und die Trennfaktoren der einzelnen Isomerenpaare aufgeführt.

Tabelle 2. Gesamtretentionszeiten (t_{dr}) und Trennfaktoren (β) der isomeren Halogenkohlenwasserstoffe.

Isomeren X-R	Chlor-n-heptane		Brom-n-heptane		Chlor-n-octane		Brom-n-octane		Chlor-n-decane	
	t_{dr} [min]	β [%]	t_{dr} [min]	β [%]	t_{dr} [min]	β [%]	t_{dr} [min]	β [%]	t_{dr} [min]	β [%]
1-X-R	164	100	135	100	168	100	170	100	151	100
2-X-R	114	96,1	94	98,7	113	98,9	119	100	114	94,4
3-X-R	110	100	91,5	100	110	100	115	100	110	100
4-X-R	103	—	85	—	102	—	105	—	103	94,4
5-X-R	—	—	—	—	—	—	—	—	101	—

Die quantitative Auswertung der Chromatogramme wurde mit eingewogenen Testgemischen sichergestellt. Bei den Testaufnahmen wurde ein maximaler relativer Fehler von ca. 5 % festgestellt, so daß keine Korrekturfaktoren ermittelt werden mußten.

Die gaschromatographische Analyse der zersetzlichen Brom-n-decane bereitet bisher noch Schwierigkeiten.

Eingegangen am 7. September 1964 [Z 827]

[1] Li-Hoan Kung, Dissertation, Technische Hochschule Aachen, 1964.