

dung besitzen^[94] und daher bevorzugt mit positiv geladenen Metallionen stabile Bindungen eingehen, finden sich links die stärksten π -Acceptoren, die hauptsächlich die Oxidationsstufe Null oder sogar niedrige (formal) negative Wertigkeiten von Übergangsmetallen stabilisieren.

Mein besonderer Dank gilt den Herren Dipl.-Chem. K. Baur, A. Engelmann, Dr. W. Lang und Dr. A. Prasch für ihre ideenreiche und stets einsatzfreudige Mitarbeit sowie den Studierenden des Höheren Lehramtes N. Der-

[94] Abgesehen von seinen starken Fluorierungseigenschaften scheidet NF_3 schon deswegen als ein dem PF_3 vergleichbarer Komplexligand aus.

ner, B. Griesel, M. Negele und M. Stadler, die sich kürzlich unserem Arbeitskreis angeschlossen und bereits wertvolle Beiträge zum Ausbau des Gebietes geleistet haben. Meinem verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Dr. h.c. W. Hieber, und Herrn Professor Dr. E. O. Fischer danke ich für das Interesse an unseren Arbeiten und die jederzeit großzügig gewährte Förderung. Der Direktion der Badischen Anilin- und Sodafabrik A.G., der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie spreche ich für die finanzielle Unterstützung meinen verbindlichsten Dank aus.

Eingegangen am 14. Dezember 1965
ergänzt am 28. September 1966 [A 553]

Zur Chemie der Glühlampe^[**]

VON A. RABENAU^[*]

Seit einiger Zeit sind Halogenlampen im Handel, die im Begriff sind, in vielen Bereichen außerhalb der Allgebrauchs-(=Haushalt-)Glühlampe die konventionelle Lampe zu verdrängen. Ihre verhältnismäßig kleinen Kolben enthalten neben einer Inertgasfüllung kleine Mengen Halogen. Bei der Jodlampe konnte der Mechanismus, der hier die Anwesenheit von Spuren Sauerstoff erfordert, geklärt werden: Von der Wendel verdampfendes Wolfram wird in einem Kreisprozeß über ein Wolframoxid und WO_2J_2 an die Wendel zurückgeführt. Im Kolben einer solchen Lampe schlägt sich während der gesamten Lebensdauer kein Wolfram nieder. – Ein regenerativer Kreisprozeß, bei dem das verdampfte Wolfram sich an den heißesten (und dadurch am meisten gefährdeten) Stellen der Wendel abscheidet, läßt sich im Prinzip unter Verwendung von Fluor-Verbindungen verwirklichen.

1. Grundlagen

Bei der Glühlampe handelt es sich um die Realisierung des thermischen Strahlers. Dabei wird das Glühkörpermateriale, gewöhnlich gegen die Atmosphäre geschützt, durch direkten Stromdurchgang auf hohe Temperaturen

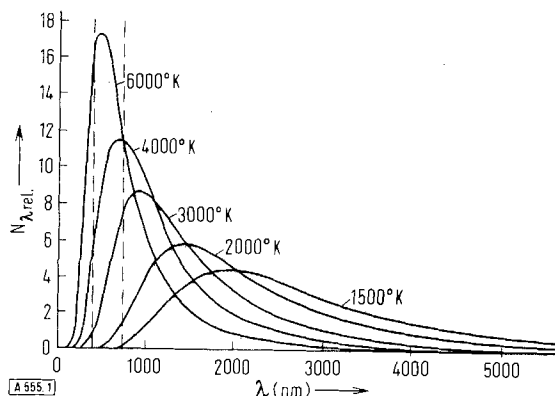


Abb. 1. Spektrale Energieverteilung des schwarzen Strahlers. Die Strahlungsleistung $N_{\lambda, \text{rel}}$ ist in willkürlichen Einheiten angegeben. Die gestrichelten Linien schließen den sichtbaren Bereich ein.

[*] Priv.-Doz. Dr. A. Rabenau
Philips Zentrallaboratorium GmbH.
51 Aachen
Weißhausstraße

erhitzt. Die Lichtausbeute^[***] wird durch das Stefan-Boltzmannsche Gesetz bestimmt, wonach die Energie der emittierten Strahlung mit der 4. Potenz der absoluten Temperatur zunimmt, und durch den Wienschen Verschiebungssatz, nach dem sich das Maximum der Energiekurve mit zunehmender Temperatur in das sichtbare Gebiet verschiebt (Abb. 1). Bei ungefähr 6000 °K, – das entspricht etwa der Oberflächentemperatur der Sonne – wird die höchste Lichtausbeute erreicht. Sie

Tabelle 1. Charakteristische Daten eines nicht gewendelten, im Vakuum ($<10^{-5}$ Torr) glühenden Wolframfadens, Durchmesser 0,01 mm.

| Temp. (°K) | Leuchtdichte (cd/cm ²) | Lichtausb. (lm/W) | Lebensdauer (Std.) |
|------------|------------------------------------|-------------------|--------------------|
| 2400 | 157 | 9,37 | $1,17 \times 10^3$ |
| 2600 | 347 | 14,28 | $3,86 \times 10^1$ |
| 2800 | 694 | 20,43 | 1,9 |
| 3000 | 1257 | 27,10 | 0,15 |
| 3200 | 2110 | 34,6 | — |
| 3400 | 3370 | 42,6 | — |

[**] Erweiterte Fassung von Vorträgen, gehalten auf dem 113. Dechema-Kolloquium am 9. Oktober 1964 in Frankfurt/Main und auf der Euechem-Konferenz „Chemie bei hohen Temperaturen mit besonderer Berücksichtigung gasförmiger und fester Subverbindungen“ am 28. April 1965 auf Schloß Elmau bei Mittenwald.

[***] Unter Lichtausbeute versteht man das Verhältnis des durch die Lampe ausgestrahlten Lichtstroms in Lumen zur zugeführten elektrischen Leistung der Lampe in Watt (lm/W).

beträgt für den schwarzen Strahler 95 lm/W; zum Vergleich erreicht ein monochromatischer Strahler mit der Wellenlänge $\lambda_m = 555 \text{ nm}$, der maximalen Empfindlichkeit des menschlichen Auges, 682 lm/W. Wie sehr die Lichtausbeute, die Leuchtdichte und damit die Lebensdauer eines Wolframpfadens von der Temperatur abhängen, geht aus Tabelle 1 hervor.

2. Glühkörpermaterien

Als Glühkörpermaterien kommen Stoffe in Frage, die einen hohen Schmelzpunkt, einen niedrigen Dampfdruck und eine kleine Verdampfungsgeschwindigkeit aufweisen. Außerdem müssen sich aus den Materialien Glühkörper mit genügender mechanischer Festigkeit im Betrieb herstellen lassen. Die historische Entwicklung der Glühlampe^[1] ist vor allem durch den letzten Punkt bestimmt worden.

Tabelle 2. Verbindungen und Elemente mit Schmelzpunkten um und über 3000 °C.

| Phase | Fp (°C) | Phase | Fp (°C) | Phase | Fp (°C) |
|-------------------|---------|------------------|---------|------------------|---------|
| TaC | 3880 | HfB ₂ | 3250 | Os | 3000 |
| C | 3870 | TiN | 3205 | NbB ₂ | 3000 |
| HfC | 3870 | Re | 3180 | BN | 3000 |
| ZrC | 3530 | TaB ₂ | 3120 | Ta | 3000 |
| NbC | 3500 | TaN | 3090 | HfN | 2980 |
| W | 3410 | ThO ₂ | 3050 | ZrN | 2980 |
| Ta ₂ C | 3400 | ZrB ₂ | 3040 | | |

Eine Übersicht über die Stoffe mit den höchsten Schmelzpunkten gibt Tabelle 2. Die erste kommerzielle Glühlampe^[*1] (Edison 1879^[2]) hatte einen Glühfaden aus Kohlenstoff. Wegen seines hohen Dampfdruckes ist die Betriebstemperatur auf etwa 2100 °K beschränkt; bei höheren Temperaturen führt die rasche Schwärzung des Lampenkolbens zu nicht vertretbaren Lichtverlusten. Man suchte daher nach anderen Lösungen. Die Nernstlampe, deren Glühkörper aus einem Mischoxid (85 % ZrO₂ + 15 % Y₂O₃) bestand, konnte sich nicht durchsetzen. Wegen ihrer komplizierten Zündung, die eine Vorerhitzung erforderte, wurde sie von den in rascher Folge auf dem Markt erscheinenden Metallfadlampen abgelöst. Wolfram wurde zwar sehr früh als Glühfadenmaterial in Betracht gezogen^[1b], man beherrschte aber die Metallurgie dieses Metalls erst viele Jahre später. Die ersten Fäden wurden aus Wolframpulver hergestellt, das mit einem organischen Binder versetzt durch feine Diamantdüsen gepreßt wurde. Nach Verdampfen des Binders in einem indifferenten Gas wurde das Metallpulver bei etwa 2500 °C gesintert. Ein wesentlicher Nachteil von Lampen mit derartigen Glühfäden war ihre geringe Stoßfestigkeit, so daß sie sich gegenüber der Kohlenfadenlampe trotz ihrer großen Vorteile nicht völlig durchsetzen konnten.

[1] a) J. W. Howell u. H. Schroeder: History of the Incandescent Lamp. The Maqua Company, Schenectady, New York 1927; b) A. A. Bright: The Electric Lamp Industry. The McMillan Company, New York 1949; c) J. A. Moore, G. E. C.-Journal 25, 174 (1958).

[*] Vorläufer dieser Lampe siehe [1a] und [1b].

[2] US.-Pat. 223 898 (27. Jan. 1880), Erf.: T. A. Edison.

Eine Wende brachte die Einführung des gezogenen Wolframpfadens durch Coolidge (1908). Zu Stäben gepreßtes Wolframpulver wird dabei durch direkten Stromdurchgang auf Temperaturen nahe dem Schmelzpunkt erhitzt und zu dicken Drähten gehämmert, aus denen bei erhöhter Temperatur Fäden gezogen werden können.

In den folgenden Jahren hat sich Wolfram als Glühfadenmaterial durchgesetzt. Die dominierende Stellung des Wolframs wird verständlich, wenn man bedenkt, daß sein Dampfdruck bei 3000 °C mehr als drei Zehnerpotenzen niedriger als der des Kohlenstoffs ist.

Wegen der außerordentlichen Stoßfestigkeit der Kohlenfadenlampe wird diese auch heute noch in beschränktem Maße zu Beleuchtungszwecken verwendet, z.B. in Schiffen und Untergrundbahnen. Andere Glühkörpermaterien wie Carbide (Tabelle 2) sind diskutiert, aber bisher nicht angewendet worden.

3. Lebensdauer einer Glühlampe

Die Lebensdauer oder „Gebrauchszeit“ einer Glühlampe wird im wesentlichen durch zwei Faktoren bestimmt: Die Abnahme der Lichtausbeute durch Schwärzung des Lampenkolbens und die Zerstörung des Glühfadens beim „Durchbrennen“. Beide Vorgänge sind mit dem Dampfdruck (der Verdampfungsgeschwindigkeit) verknüpft, der damit die Höhe der Betriebstemperatur bestimmt.

a) Schwärzung des Lampenkolbens

Während des Betriebs wird verdampftes Glühkörpermateriel auf der Kolbenwand niedergeschlagen. Dies führt schließlich zu nicht mehr tragbaren Lichtverlusten. Um die Lichtverluste klein zu halten, müssen die Lampenkolben unverhältnismäßig groß sein. Die Abnahme der Lichtausbeute mit der Zeit bildet das Hauptproblem bei den Kohlenfadenlampen und bei den Vakuumlampen überhaupt.

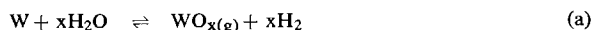
b) Das „Durchbrennen“ der Lampe

Während der Brenndauer bilden sich dünne Stellen am Draht, die „hot spots“. An diesen Stellen höheren Widerstandes liegt schließlich praktisch die volle Belastung. Dies führt zu Temperaturerhöhung und damit zu verstärkter Verdampfung. Nach einiger Zeit schmilzt der Glühfaden an einer dieser Stellen durch. Obwohl es sich hierbei um einen statistischen Vorgang handelt, besteht ein enger Zusammenhang zwischen den Betriebsbedingungen einer Glühlampe und ihrer Lebensdauer.

c) Der Einfluß von Restgasen

Chemische Reaktionen innerhalb der Lampe, verursacht durch Verunreinigungen besonders in Form von Restgasen, können einen zusätzlichen Materialtransport vom Glühfaden zur Kolbenwand verursachen und damit die Lebensdauer verkürzen.

Wolfram reagiert mit Wasserdampf bei der Temperatur des Glühfadens nach



Bei niedrigen Temperaturen verläuft die Reaktion von rechts nach links. In Vakuumlampen gelangt Wolfram nach *Langmuir*^[3] bis zur Kolbenwand, während es nach *Smithells*^[4] in mit Inertgas gefüllten Lampen hauptsächlich von heißen nach weniger heißen Stellen am Glühdraht wandert (Abb. 2). Das gebildete Wasser wird erneut dem Prozeß zugeführt.

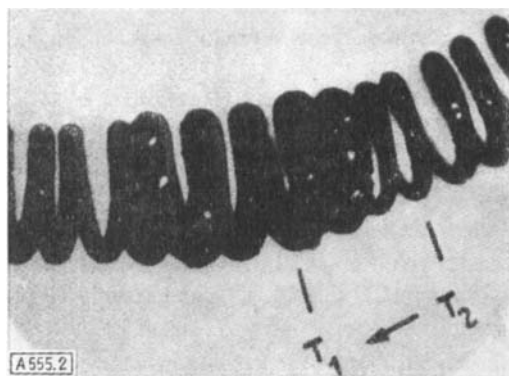


Abb. 2. Transport von Wolfram von heißen (T_2) nach weniger heißen Stellen (T_1) an einer glühenden Wolframwendel in Gegenwart von wenig Wasserdampf (nach [4]). (Vergrößerung 100-fach; Fadentemperatur $\approx 2500^\circ K$.)

Ein anderer Kreisprozeß, der in Kohlenfadenlampen auftreten kann, wurde von *Schäfer*^[5] nachgewiesen. Hier sind es Spuren von Sauerstoff, die mit dem Kohlefaden unter Bildung von CO reagieren. Dieses zerfällt an der Wand in Kohlenstoff und CO₂, das am Glühfaden CO zurückbildet. Beide Fälle sind Beispiele für chemische Transportreaktionen.

Lebensdauer und Lichtausbeute (Arbeitstemperatur) der Glühlampen ließen sich auf zwei Wegen verbessern:

1. durch Verringerung der Verdampfungsgeschwindigkeit und
2. durch Beseitigung der durch Verdampfung (Materialtransport) verursachten Schäden.

4. Verdampfungsgeschwindigkeit

Bereits in den Anfängen der Glühlampenentwicklung hat man versucht, die Verdampfungsgeschwindigkeit durch eine Inertgasfüllung herabzusetzen. Es zeigte sich jedoch, daß die zusätzlichen Verluste, die in einer gasgefüllten Lampe durch Wärmeleitung und vor allem durch Konvektion entstehen, die Vorteile der Gasfüllung überwiegen. Erst nachdem *Langmuir* die Wärmeverluste exakt untersucht hatte^[6], konnte eine Gasfüllung nutz-

[3] I. Langmuir, Trans. Amer. Inst. Electr. Engrs. 32, 1394 (1913).

[4] C. J. Smithells, Trans. Faraday Soc. 17, 485 (1921).

[5] H. Schäfer: Chemische Transportreaktionen. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, S. 41.

[6] I. Langmuir, Physic. Rev. 34, 401 (1912); Proc. Amer. Inst. Electr. Engrs. 31, 1011 (1912); Trans. Amer. electrochem. Soc. 23, 299 (1913).

bringend angewendet werden. *Langmuir* stellte fest, daß ein glühender Körper von einer quasi ruhenden Gas-schicht umgeben ist, verursacht durch die mit der Temperatur zunehmende Viskosität des Gases. Innerhalb dieser Schicht geht Wärme nur durch Strahlung und Wärmeleitung verloren. Der durch Wärmeleitung verursachte Wärmeverlust W in Watt läßt sich durch die vereinfachte Gleichung (b) wiedergeben^[7]

$$W = C l (a/B)^{0.3} \cdot 4,19 \int_{T_1}^{T_2} k dt \quad (b)$$

wobei C eine Konstante, l die Länge und a der Durchmesser des Drahtes, B die Dicke der Langmuirschicht und k der Wärmeleitungskoeffizient des Gases sind. a/B ist von der Größenordnung 0,02–0,2. Aus der Gleichung geht hervor, daß die Wärmeverluste wesentlich von der Länge des Glühkörpers, aber nur wenig von dessen Durchmesser abhängen. Demnach sollte ein kurzer, dicker Draht besonders günstig sein. Da die Länge des Drahtes durch Spannung und Leistung vorgegeben ist, hat *Langmuir* den Draht derart gewandelt, daß sich die Langmuirschichten gegenüberliegender Windungen überlappen. Ein solcher Draht verhält sich wie ein kurzer zylindrischer Glühkörper mit dem Außendurchmesser der Wendel. In den Dreißiger Jahren wurde dann der doppelt gewandelte Draht eingeführt^[8]. Eine besonders für die jüngsten Entwicklungen wichtige Eigenschaft der Langmuirschicht ist ferner, daß die Wärmeleitung innerhalb dieser Schicht nicht vom Druck abhängt.

Der günstigere Wärmeleitungskoeffizient k legte die Verwendung von Gasen mit höherem Molekulargewicht nahe: statt mit Stickstoff wurden die Glühlampen mit Argon gefüllt. Die heutigen Allgebrauchslampen ab 40 Watt Leistung enthalten 93 % Argon und 7 % Stickstoff. Der Stickstoffzusatz unterdrückt die Lichtbogenbildung. Krypton und Xenon können wegen des hohen Preises nur in Speziallampen verwendet werden.

5. Technologie des Glühfadens

Eine Schwierigkeit, die sich besonders bei gewandelten Glühfäden bemerkbar machte, ist das „Durchhängen“ des Drahtes. Unter Betriebsbedingungen rekristallisiert der gezogene, polykristalline Wolframdraht. Dadurch

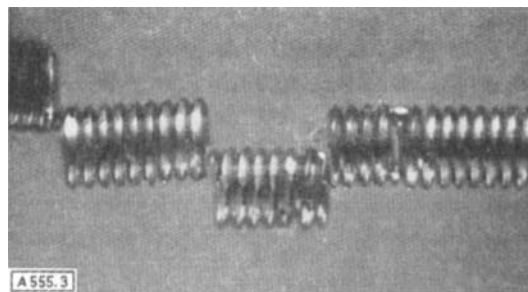


Abb. 3. Wendel aus Wolframdraht mit mehreren Abgleitungen. (Vergrößerung 65-fach.)

[7] J. C. Lokker, Philips' techn. Rdsch. 25, 2 (1963/64).

[8] W. Geiss, Philips' techn. Rdsch. 1, 97 (1936).

kann es an Korngrenzen, die nahezu senkrecht auf die Drahtoberfläche treffen, zur Gleitung kommen; der Draht hängt durch und fällt schließlich auseinander (Abb. 3). Diese Störung suchte man zunächst durch die Einführung von Einkristalldrähten zu beheben (Pintsch-Draht). Abgesehen von den technologischen Schwierigkeiten kann der Draht an den Stoßstellen, wo zwei Einkristalle zusammentreffen, besonders leicht durchhängen. Die heutigen Glühlampenfäden haben eine Stapelfaserstruktur (Abb. 4), bei der die Korngrenzen nur

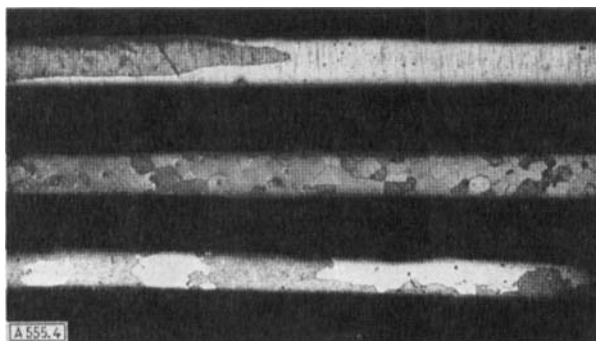


Abb. 4. Kristallgefüge von rekristallisierten Wolframdrähten mit 180 μ Durchmesser. Die Drähte wurden hergestellt aus:
oben: dotiertem W-Pulver („Stapelfaser-Struktur“).
Mitte: dotiertem und undotiertem W-Pulver (1:1).
unten: reinem W-Pulver.

einen kleinen Winkel mit der Oberfläche bilden^[9]. Dieses Rekristallisationsgefüge wird durch kleine Mengen von Natrium- oder Kaliumsiliat erreicht^[10], die man der Wolframsäure vor der Reduktion zufügt.

6. Getter

Die Beispiele in Abschnitt 3c zeigen, daß die Qualität der Glühlampen stark von der Sorgfalt bei der Herstellung abhängt. Das gilt besonders für die Güte des Vakuums. *Malignani* führte bereits 1894 roten Phosphor als Getter ein. Kleine Mengen roter Phosphor werden in der bereits evakuierten, abgeschmolzenen Lampe verdampft und reagieren dabei mit Restgasen wie Wasser und Sauerstoff zu Verbindungen mit niedrigem Dampfdruck. Diese Entdeckung brachte die Lampentechnik einen großen Schritt vorwärts. Roter Phosphor wird noch heute als Getter sowohl in Vakuum- als auch in gasgefüllten Allgebrauchslampen verwendet. Er wird als Paste zusammen mit anderen Stoffen auf die Wendel aufgebracht und verdampft.

Der erste Getter speziell für Wolframlampen war Phospham, $(\text{PN}_2\text{H})_x$. Später wurde statt dessen die Verwendung von Phosphornitrid, P_3N_5 , vorgeschlagen, um die Einführung von Wasserstoff zu vermeiden, die zu Durchschlägen Anlaß gibt. Wegen ihrer praktischen Bedeutung verdienen der Barium- (1916) und der Zirkonium-Getter (1938) Erwähnung^[1b].

[9] G. D. Rieck, *Acta metallurg.* 6, 360 (1958).

[10] US.-Pat. 1410499 (21. März 1922), Erf.: A. Pacz.

7. Wandreaktionen

Ebenfalls schon frühzeitig hat man versucht, die stark lichtabsorbierenden Niederschläge von Kohlenstoff oder Wolfram durch chemische Umsetzungen in hellere, lichtdurchlässige Verbindungen wie Halogenide oder Oxide umzuwandeln. So schlug *Scribner* bereits 1882 die Einführung kleiner Mengen Chlor in Kohlenfadlampen vor^[11]. Die 1894 in den Verkehr gebrachte „Novak“-Lampe (mit Kohlenfaden) enthielt kleine Mengen Brom. *Skaupy*^[12] zeigte aber, daß es auf diese Weise nicht möglich ist, auf die Dauer die gewünschte Wirkung zu erreichen, denn die kleinen Mengen des Halogens werden in nicht vermeidbaren Nebenreaktionen abgefangen.

Große Mengen Chlor zerstören dagegen die Lampe. *Skaupy* schlug deshalb die Verwendung von solchen Verbindungen vor, die einen – geringen – Dampfdruck des aktiven Gases aufweisen und dadurch die Reaktion mit den Niederschlägen über lange Zeit aufrecht erhalten. Unter den von ihm genannten Verbindungen befinden sich Thallium(III)-chlorid, Kalium-hexachlorothallat und Platin(II)-chlorid.

Später wurden auch so stabile Verbindungen wie Kochsalz und Kryolith erfolgreich in Metallfadlampen eingeführt, obwohl deren Halogendampfdruck zu vernachlässigen ist. *Hamburger*^[13] wies nach, daß Verbindungen wie das erwähnte K_3TiCl_6 in der von *Skaupy* geforderten Weise reagieren. Dagegen tritt die Wirkung von NaCl oder Kryolith nur auf, wenn es fein verteilt auf der Wand niedergeschlagen ist und von verdampftem Wolfram getroffen wird. Dieser Effekt, der noch nicht vollständig geklärt ist, wird auf eine Beeinflussung der Struktur der Abscheidung zurückgeführt. Heute setzt man den Phosphorgettern in Vakuumlampen Kryolith zu.

8. „Positive“ Kreisprozesse

Schon früh hat man sich die Frage vorgelegt, ob neben den Kreisprozessen, die einen zusätzlichen Materialtransport von der Wendel zur Wand verursachen, auch Prozesse möglich sind, die von der Lampe aus betrachtet im positiven Sinne ablaufen, bei denen also Metall von der Wand zum Draht zurückgeführt wird. Auch hier gehen die ersten Arbeiten auf *Langmuir*^[14] zurück. Er brachte zwei Wolframdrähte in einem Rohr unter niedrigen Chlordrucken auf verschiedene Temperaturen. Dabei zeigte sich, daß bei geeigneten Temperaturen der heiße Draht dicker und der kältere Draht dünner wurde. Ein absichtlich erzeugter Niederschlag von Wolfram in einer Lampe verschwand, wenn er mit atomarem Chlor – erzeugt durch die Zersetzung von Cl_2 am heißen Glühfaden – reagierte. Damit war die prinzipielle Möglichkeit eines Materialtransportes von kalt nach heiß erwiesen.

[11] US.-Pat. 254780 (7. März 1882), Erf.: E. A. Scribner.

[12] DRP 246820 (7. Dez. 1909), Erf.: F. Skaupy.

[13] L. Hamburger, *Chem. Weekbl.* 13, 535 (1916).

[14] I. Langmuir, *J. Amer. chem. Soc.* 37, 1139 (1915).

Diese Ergebnisse bildeten die Grundlage für weitere experimentelle Untersuchungen und für Überlegungen, diesen Prozeß praktisch nutzbar zu machen^[15]. Als aktive Gase kommen nur Halogene in Betracht, da nur halogenhaltige Wolframverbindungen bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen hinreichende flüchtig sind (Gl. (c)). (Carbonyle kommen hier nicht in Frage.)



Bei höheren Temperaturen verläuft Gl. (c) von rechts nach links. Die „Umkehrtemperatur“ hängt von der Stabilität der entstehenden Wolframverbindungen ab; sie nimmt von Fluor- zu Jodverbindungen ab. Alle Teile einer Lampe, die unter den Versuchsbedingungen reagieren können, wie Zuführungen und Halterungen, müssen sich auf einer Temperatur oberhalb der Umkehrtemperatur befinden. Kältere Teile korrodieren, was schließlich zur Zerstörung der Lampe führt. Einer Verwendung von Systemen mit niedriger Umkehrtemperatur sind aber durch die geringe Reaktionsgeschwindigkeit Grenzen gesetzt. Die Aufrechterhaltung der erforderlichen Temperaturen von einigen hundert Grad für alle Teile der Lampe war jedoch nicht realisierbar.

Ein technisch interessantes Ergebnis dieser Arbeiten ist die Herstellung von Metallen wie Zirkonium und Titan nach dem Jodidprozeß von *van Arkel, de Boer* und *Fast*.

Erst als man während der Entwicklung der Quecksilber-Hochdrucklampe zwischen 1930 und 1950 gelernt hatte, Wolfram in Quarzlampen einzuführen und damit die notwendigen Temperaturen aufrechtzuerhalten, wurde die technische Herstellung der Halogenlampe möglich.

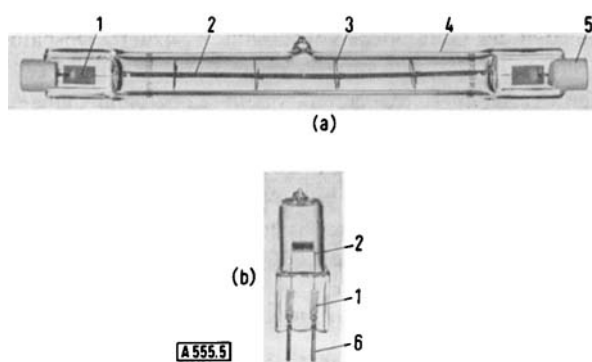


Abb. 5. (a) Halogenphotolampe, 220 V, 1000 Watt; (b) Halogenprojektionslampe, 24 V, 150 Watt, beide Lampen sind um die Hälfte verkleinert. 1: Molybdänfolie; 2: Wolframwendel; 3: Wolframhalterung; 4: Quarzrohr; 5: Porzellan; 6: Nickelstift.

Sie wurde bereits 1949 in einem Patent beschrieben^[16], aber erst 1959 veröffentlichten *Zubler* und *Mosby* Einzelheiten über die erste kommerzielle Lampe^[17]. Als Füllung wurde Jod verwendet, basierend auf den da-

mals zu Verfügung stehenden – wenn auch nicht zutreffenden – thermodynamischen Daten^[18]. Bei den übrigen Halogenen liegen die Umkehrtemperaturen zu hoch.

Den Aufbau solcher Lampen zeigen die Abbildungen 5a und 5b. Der Kreisprozeß erfordert vom Konventionellen abweichende Lampenkonstruktionen und Betriebsbedingungen^[19]. So müssen langgestreckte Lampen (Abb. 5a) innerhalb eines Winkels von $\pm 4^\circ$ von der Waagerechten betrieben werden; andernfalls führt die Thermodiffusion zu einer Abreicherung von Halogen im oberen Teil der Lampe und damit zu vorzeitiger Zerstörung. Die Kolben, die aus Quarz oder einem hochschmelzenden Hartglas bestehen, werden möglichst dicht um die Wolframwendel angeordnet. Die Wandtemperatur beträgt etwa 600°C , so daß keine flüchtigen Verbindungen kondensieren können und so dem Kreisprozeß entzogen werden. Die Konzentration des Joddampfes beträgt etwa $0,25 \cdot 10^{-6}$ mol/ml.

Diese Lampenkonstruktion bringt eine Reihe von Vorteilen. Da die Lampe sich während ihrer Lebensdauer nicht schwärzt^[19a], entfällt die Forderung nach einem großen Kolben, bei dem auch die hohen Wandtemperaturen nicht aufrechterhalten werden könnten. Das verbleibende kleine Volumen, etwa 1 % des Volumens einer konventionellen Lampe, gestattet die wirtschaftliche Verwendung der schweren, aber teureren Edelgase. Da hier der Querschnitt des Zylinders der Dicke der Langmuirscheicht entspricht, werden, wie oben ausgeführt, die Wärmeverluste unabhängig vom Druck. Man kann diese Lampen daher bei hohen Gasdrücken betreiben. Das wird durch die Erhöhung der mechanischen Stärke durch die kleineren Durchmesser technisch möglich. Beide Maßnahmen verringern die Verdampfungsgeschwindigkeit. Diese Möglichkeit kann man in der Praxis in zweierlei Hinsicht ausnutzen: Entweder haben die Lampen unter vergleichbaren Bedingungen eine höhere Lebensdauer, oder man erzielt durch Steigerung der Temperatur des Glühfadens bei gleicher Lebensdauer höhere Lichtausbeuten und Leuchtdichten (Tabelle 1).

In jüngster Zeit geht die Entwicklung von der „Jodlampe“ weg. Wegen der Eigenfarbe des Jods darf die Jodkonzentration nicht größer als $0,25 \cdot 10^{-6}$ mol/ml sein, weil sonst Lichtverluste durch Absorption auftreten. Da ferner in der Produktion kleine Mengen Jod schwierig zu dosieren sind, versuchte man das Jod durch andere Halogene zu ersetzen. Eine Verwendung der anderen Halogene in elementarer Form ist aber kaum möglich: bereits Brom greift die kälteren Zuführungen und Halterungen an. Statt Brom läßt sich Bromwasserstoff verwenden, der sich durch Zersetzung des leicht dosierbaren Dibrommethans am Glühfaden bildet^[20]. Solche Lampen sind bereits im Handel. Die sich bei der Zersetzung bildende geringe Menge Kohlenstoff hat keinen Einfluß auf die Qualität der Lampe.

Im Prinzip ist auch die Verwendung von Chlorwasserstoff möglich. In beiden Fällen spielt die Eigenabsorption keine Rolle mehr.

[15] *L. Hamburger, G. Holst, D. Lely u. E. Oosterhuis*, Verslag kon. Acad. Wetensch. 27, 702 (1918); Proc. Roy. Soc. Sci. (Amsterdam) 21, 1078 (1919).

[16] DBP 841307 (6. Okt. 1949), Erf.: *O. Neunhoeffer u. P. Schulz*.

[17] *E. G. Zubler u. F. A. Mosby*, Illuminating Eng. 54, 734 (1959).

[18] *L. Brewer, L. A. Bromley, P. W. Gilles u. L. Lofgren* in *L. L. Quill: The Chemistry and Metallurgy of Miscellaneous Materials: Thermodynamics*. National Energy Series, Div. IV, Vol. 19B. McGraw-Hill, New York 1950; *C. E. Wicks u. F. E. Bloch*, Paper 8. Bulletin 605, Bureau of Mines, 1963, S. 125.

[19] *T. M. Lemons u. E. R. Meyer*, Illuminating Eng. 59, 723 (1964).

[19a] Über eine „physikalische“ Lösung des Problems siehe *H. Hörster, H. Lydtin, O. Reifenschweiler u. K. G. Fröhner*, Z. angew. Physik, im Druck.

[20] *G. Jampens u. M. H. A. van der Weijer*, Philips' techn. Rdsch., im Druck.

Wegen ihrer besonderen Eigenschaften finden Halogenlampen zunehmende Anwendung^[21,22], vor allem in der Photo- und Filmtechnik sowie in der Außenbeleuchtung und für Autoscheinwerfer. Zahlreiche Lampentypen (50 bis etwa 10000 Watt) sind im Gebrauch.

9. Chemische Reaktionen in Glühlampen

Es wird angenommen, daß in der Jodlampe Wolframdijodid auftritt^[17,22-24]:



Diese Überlegungen stützen sich auf die spärliche und weit zurückliegende Literatur über Wolframdijodide^[25] sowie auf die thermodynamischen Daten über die Gleichgewichte bei Wolframhalogeniden^[18]. Neuere kalorimetrische Messungen an Wolframchloriden^[26] und -bromiden^[27] zeigten aber erhebliche Abweichungen von den Abschätzungen (denen keine experimentellen Daten zu Grunde lagen, mit Ausnahme eines irrtümlichen Wertes für WCl_6). Darüber hinaus gaben Experimente keinen Anhalt für die Bildung eines binären Wolframdijodids unter den Bedingungen, die in der Jodlampe vorliegen^[28]. Einen Hinweis auf die tatsächlichen Verhältnisse gab die Beobachtung, daß der Kreisprozeß in der Jodlampe die Anwesenheit geringer Sauerstoffmengen erfordert.

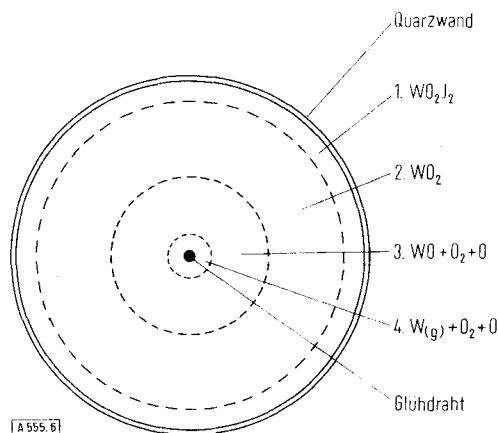


Abb. 6. Transport in einer Jod-Sauerstoff-Lampe. Schematische Darstellung der Reaktionszonen und der dort vorherrschenden Molekülarten. Das — überall vorhandene — Inertgas und Jod sind nicht eingezeichnet.

[21] J. W. Strange u. J. Stewart, Trans. Illum. Eng. Soc. (London) 28, 91 (1963).

[22] M. Dérubéré: Lampes a iode; lampes a iodures. Dunod, Paris 1965.

[23] L. J. Davies, Trans. Illum. Eng. Soc. (London) 25, 11 (1960).

[24] J. A. Moore u. C. M. Jolly, G. E. C.-Journal 29, 99 (1962).

[25] Gmelins Handbuch der anorg. Chemie, 8. Auflage, System Nr. 54, Wolfram. Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1933, Nachdruck 1955.

[26] S. A. Shchukarev, G. I. Novikov, I. V. Vasil'kova, A. V. Suvorov, N. V. Andreeva, B. N. Sharupin u. A. K. Baev, Russ. J. inorg. Chem. (Übersetzung von Ž. neorg. Chim.) 5, 802 (1960).

[27] S. A. Shchukarev, G. I. Novikov u. G. A. Kokovin, Russ. J. inorg. Chem. (Übersetzung v. Ž. neorg. Chim.) 4, 995 (1959); S. A. Shchukarev u. G. A. Kokovin, ibid. 5, 241 (1960); 9, 715 (1964).

[28] J. Tillack, unveröffentlicht.

Dieser überraschende Befund erfuhr verschiedene Deutungen^[29], bis Tillack, Eckerlin und Dettingmeijer das stabile Wolframdioxid-dijodid (WO_2J_2) darstellen konnten^[30]. Der Kreisprozeß in einer sauerstofffreien Jodlampe kann durch Zufügung von WO_2J_2 in Gang gesetzt werden. Auf Grund von Experimenten und Beobachtungen in den Laboratorien in Aachen und Eindhoven^[*] wird geschlossen, daß in der Jodlampe die in Abbildung 6 gezeigten Reaktionen ablaufen. Dieser Vorschlag steht nicht im Widerspruch zur Praxis^[28].

In der Nähe des etwa 3000 °K heißen Glühfadens reagieren Wolfram und Sauerstoff unter Bildung eines Wolframoxids. Nahe der Wand bildet das Oxid mit Jod ein Oxidjodid, das bei den hohen Wandtemperaturen gasförmig bleibt. Durch den herrschenden Jod-Überschuß kann WO_2J_2 nicht unter Abscheidung von WO_2 zerfallen, das an der Wand kondensieren würde. Offen ist die Frage, ob auch in der Bromlampe der Sauerstoffzyklus eine Rolle spielt (Wolframbromide sind bekannt).

10. Der regenerative Kreisprozeß

Wir haben gesehen, daß bei Halogenlampen im Gebrauch keine Abscheidung von Wolfram und damit Schwärzung des Lampenkolbens auftritt und daß die Lichtausbeute während der Lebensdauer der Lampe praktisch konstant bleibt. Es erhebt sich die Frage, ob damit eine Erhöhung der Lebensdauer einhergeht.

Eine Erhöhung der Lebensdauer setzt voraus, daß das Wolfram bevorzugt an die heißesten Stellen zurücktransportiert wird und somit eine Entwicklung von „hot spots“ verhindert. Diese Voraussetzung trifft für die Jod- und Bromlampe sicher nicht zu. Die für die Wolframabscheidung verantwortlichen Verbindungen sind bei den hohen Drahttemperaturen bereits vor Erreichen des Glühfadens vollständig dissoziiert. Deshalb sollte sich das Wolfram bevorzugt an den kälteren Teilen der Wendel abscheiden, was im Endergebnis einem axialen Transport von heiß nach kalt entspricht. Mit der Hilfe der Tracertechnik ließ sich dieser Vorgang experimentell nachweisen^[31]. Eine Modelllampe enthielt drei Wendeln, von denen die mittlere zuvor im Reaktor aktiviert worden war. Nach 220 Std. Brenndauer hatte sich das ^{185}W bei den nicht aktivierten Wendeln hauptsächlich an den Enden abgeschieden (Abb. 7).

Die außerordentlichen Verbesserungen, die mit den neuartigen Lampen erreicht wurden, sind auf die Verhinderung der Schwärzung und die Erhöhung der Lebensdauer durch Anwendung hoher Gasdrucke zurückzuführen^[32,33], aber nicht auf die Regeneration des Glühfadens. Für einen regenerativen Kreisprozeß kommen nur die stabilsten Verbindungen des Wolframs in

[29] US.-Pat. 3160454 (8. Dez. 1964), Erf. E. G. Zubler u. F. A. Mosby.

[30] J. Tillack, P. Eckerlin u. J. H. Dettingmeijer, Angew. Chem. 78, 451 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 421 (1966).

[*] N. V. Philips, Hauptindustrie-Gruppe Licht, Forschungsabteilung, Eindhoven (Niederlande).

[31] P. Bayle, D. Blanc, J. Le Strat, Y. Renaud, L. Scoarnec u. P. Waguët, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 258, 4710 (1964).

[32] W. Schilling, Elektrotechn. Z. B 13, 485 (1961).

[33] J. W. van Tijen, Philips' techn. Rdsch. 23, 226 (1961/62).

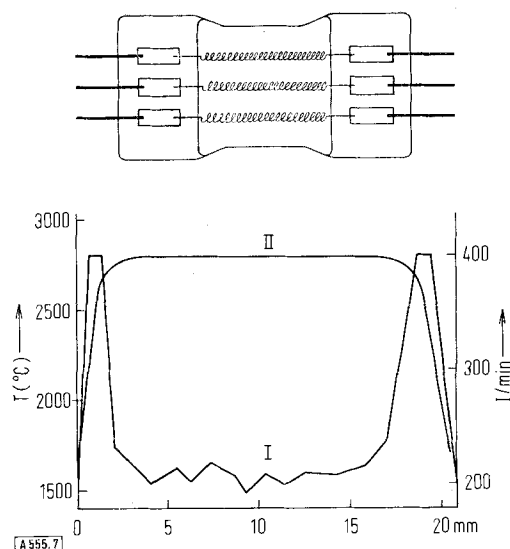


Abb. 7. Wolframtransport längs der Wendel in einer mit Jod und 0,6 atm Xenon gefüllten Lampe [31].

Oben: Versuchsanordnung, schematisch. Die mittlere Wendel enthält 185W .

Unten: Verteilung der Aktivität (I) von ^{185}W nach 220 Std. Brenndauer längs einer der nicht aktivierten Wendeln für das Temperaturprofil (II).

Betrachtet. Dies veranlaßte *J. Schröder* in unserem Laboratorium zur Untersuchung des Fluorkreisprozesses [34]. Da Fluor bereits in der Kälte mit Wolfram reagiert, wird eine Schwärzung auch bei niedrigen Wandtemperaturen verhindert; vorhandene Schwärzungen werden rückgängig gemacht.

So gelang es z.B., die Schwärzung auf der Wand einer Wolframlampe (10 Stunden Brenndauer bei 3000°C in 500 Torr Argon) durch Einführung von WF_6 (15 min Brenndauer bei 3100°C in 500 Torr Argon + 2 Torr WF_6) zu entfernen. Trotz der erheblichen experimentellen Schwierigkeiten gelang der Nachweis, daß Fluor auch einen echten regenerativen Effekt zeigt. Fluor wird dabei als NF_3 eingeführt, das sich an der Wendel zersetzt. Die Kolbenwand ist durch eine dünne Schicht von MgF_2 und CoF_2 geschützt. Ein Wolframbügel, der auf der halben Länge durch Ätzen verjüngt war, wurde auf hohe Temperaturen erhitzt (Abb. 8a). (In der Photographie hebt sich der weniger heiße dickere Teil nicht ab.) Nach 15 min Brenndauer in einer WF_6 -Atmosphäre hat sich der Bügel egalisiert (Abb. 8b). Eine mikroskopi-

[34] *J. Schröder*, Chem. Engng. News 42, Nr. 37, S. 77 (1964); Philips' techn. Rdsch. 25, 359 (1963/64).

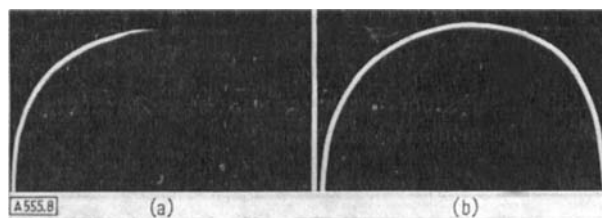


Abb. 8. (a) Wolframbügel unmittelbar nach dem Einschalten der Lampe. Die linke Seite ist dünner als die rechte. Die Temperatur beträgt links 3100°C , rechts 2800°C . (b) Der gleiche Bügel nach 10 min Brennen in 500 Torr Ar + 2 Torr WF_6 . Geometrie und Temperatur des Drahtes sind vollständig ausgeglichen (Vergrößerung 4-fach).

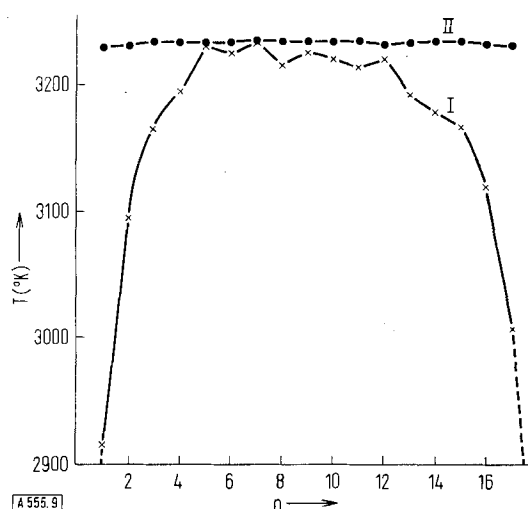


Abb. 9. Temperaturverlauf in einer Wolframwendel (n = Nummer der Windung). I. Keine vorherige Behandlung. II. Gleicher Wendeltyp, nach 5 min Glühen in 200 Torr Ar + 4 Torr NF_3 .

sche Betrachtung ergibt eine gleichmäßige Dicke über die gesamte Länge. Abbildung 9 zeigt, wie der Temperaturgang einer Wolframwendel durch Behandlung mit Fluor „egalisiert“ wird. Im Prinzip erfüllt demnach Fluor die Voraussetzungen für einen regenerativen Kreisprozeß. Obwohl damit keineswegs die Voraussetzungen für eine „Fluorlampe“ gegeben sind angesichts der außerordentlichen technologischen Schwierigkeiten, die der Schutz der kalten Teile gegenüber dem aggressiven Fluor bereitet, geben diese Experimente einen Beweis für die Richtigkeit der Vorstellungen über den regenerativen Kreisprozeß.

Eingegangen am 18. Juli 1966

[A 555]