

Über die Beziehung zwischen Herstellungsbedingung und Beständigkeit von Chlorammoniumrauch. (II - Mitteilung der kolloidwissenschaftlichen Untersuchung disperser Systeme, die die Gas-Phase als ein Komponent enthalten).

Von Naoyasu SATA, Sigeru ITÔ und Keizirô WATANABE.

(Eingegangen am 17. August 1943.)

(1) *Einleitung:* Da die Entstehungsreaktion formelmässig sehr einfach und die Versuchsmaterialien leicht erhältlich sind, so ist eine ganze Reihe aerokolloidaler Untersuchungen über Chlorammoniumrauch ange stellt worden⁽¹⁾. Physikochemisch ist aber sein Reaktionsmechanismus: $\text{NH}_3 + \text{HCl} = \text{NH}_4\text{Cl}$ nicht so einfach. Besonders über den Einfluss von Wasserspuren stimmen die theoretischen Meinungen, sowie die experimentellen Ergebnisse verschiedener Autoren noch nicht vollkommen überein⁽²⁾.

Die aerokolloidale Untersuchung desselben stösst auch in diesem Punkt auf mannigfaltige Schwierigkeiten, welche die Experimente stören und die Zusammenstellung der Versuchsresultate komplizieren. Weil aber sonst keine geeigneten Versuchsmaterialien zu finden sind, haben wir doch an Chlorammoniumrauch systematische kolloidwissenschaftliche Untersuchungen angestellt, unter besonderer Berücksichtigung, um beiliegende chemische Komplikationen möglichst zu vermeiden.

(2) *Versuchsanordnung.* Physikochemisches Feuchtigkeitsproblem möchten wir vorläufig beiseite lassen. Wir bedienten uns nämlich zum Trocknen nicht des gründlichen Verfahrens, wie Vakuum-Fraktionierung unter Anwendung flüssiger Luft, oder langtägiges Trocknen mit P_2O_5 ⁽³⁾ usw., sondern benutzten nur gewöhnliche Trocknungsmittel, wie H_2SO_4 und Natronkalk. Das Hauptziel wird zunächst darauf verwendet, die Entstehungsbedingung des Chlorammoniumrauches in Abhängigkeit mit seiner Beständigkeit zu untersuchen. Versuchsmaterialien und ihre Vorbehandlungen sind folgende:

NH_3 : Hergestellt durch Erwärmen käuflicher 30% Ammoniak-Lösung. Die Feuchtigkeit wurde entfernt durch Abkühlen mit Eis und Durchleiten durch zwei Natronkalk-Türme.

(1) R. Tolman, *J. Am. Chem. Soc.*, **41**(1919), 297, 575, 579; R. Whytlaw-Gray, „Smoke“, London (1932); A. Winkel und G. Jander, „Schwébestoff in Gasen“, Stuttgart (1934); K. Urasowski und R. Kusmenko, *Trans. Fraday Soc.*, **32**(1936), 1054; *J. Phys. Chem. (U.R.S.S.)*, **6**(1935), 896; A. Kobayasi und D. Nukiyama, *Proc. phys.-math. Soc. Japan.*, Ser. 3, **14**(1932), 168; **15**(1933), 59.

(2) M. Bodenstein, *Z. physik. Chem. Abt. B*, **20**(1938), 451.

(3) K. Baker, *J. Chem. Soc.*, **65**(1894), 615; **74**(1898), 422; A. Tramm., *Z. physik. Chem.*, **105**(1923), 356; L. Moser „Reindarstellung von Gasen“, Stuttgart (1920).

HCl: Hergestellt durch Eintropfen konzentrierter Salzsäure in konzentrierter Schwefelsäure und getrocknet mittels Durchleiten durch zwei Schwefelsäure gefüllte Waschflaschen.

Die Aerosolbildung wurde dadurch gestattet, dass man diese beide Komponentengase aus den Glasdüsen in den Reaktionsraum unter verschiedenen Bedingungen eingeführt hat. Die Beständigkeit des Rauches wurde mit der Durchlässigkeit eines Lichts konstanter Stärke verglichen. Namentlich ist sie ausgedrückt mit der Zeitdauer, dass eine 30 Watt-Glühlampe, die hinter dem Reaktionsraum in bestimmter Entfernung aufgestellt wurde, gerade unsichtbar bleibt. Das Volum des Reaktionsraums ist 1300 cc, dessen Durchmesser und Länge je 8.5 cm und 29 cm beträgt. Zu einem Versuch wurden je 14 cc Komponentengase benutzt.

Der Hauptteil der Apparatur ist schematisch in Abb. 1. skizziert.

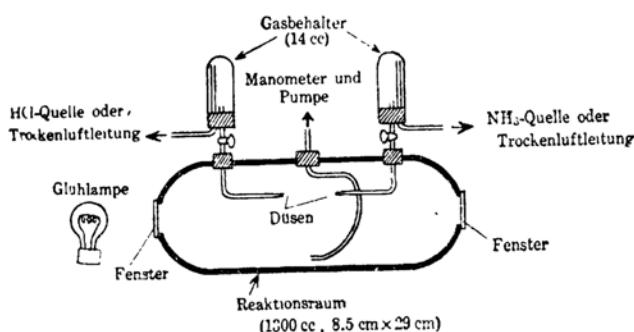


Abb. 1.

(3) *Versuchsergebnisse.* I-Versuch: Versuch mit sehr grossen Düsen. Um die Aerosol-Entstehung möglichst rasch und die Rührung gebildeten Aerosols möglichst vollständig zu machen, so dass man die komplizierte Nebenerscheinung zu beseitigen hoffte, haben wir anfangs die Düsen mit grosser Öffnung (4 mm) benutzt.

Also leitet man zuerst trockne Luft durch die ganze Apparatur 30 Minuten lang hindurch. Der Gasbehälter wurde dann mit getrocknetem NH₃ und HCl erfüllt und der Reaktionsraum ausgepumpt bis zu einem bestimmten Druck. Die Aerosolbildung wurde dadurch gestattet, dass man Komponentengase im Reaktionsraum gleichzeitig einführte.

Der Druckunterschied zwischen Gasbehälter und Reaktionsraum zieht die Gase im Raum hinein und ergibt gleichzeitig die Rührwirkung. Die Versuchsergebnisse sind in Abb. 2 mit ■ oder □ übertragen. Es wurde dadurch gar keine Regelmässigkeit zwischen Druck und Beständigkeit gefunden. Wahrscheinlich wegen zu grosser Düsenöffnungen ging die Gas-Ausströmung d.h. die Rauchbildung unter nicht immer denselben Bedingungen vor sich, welche somit ganz auseinandergehende Resultate verursacht hat.

Die folgenden Versuche wurden deswegen mit Düsen von sehr kleinen Öffnungen (unter 0.5 mm) durchgeführt. II(a)-Versuch: Die Abhängigkeit des Luftdruckes des Reaktionsraums zur Rauchbildung und seine Beständigkeit. Mit dem Öffnen des Behälterhahns wird der Reaktionsraum

augenblicklich mit weissem Rauch erfüllt. Dass die Rauchbildung in der Mitte des Reaktionsraumes beginnt und sich nach beiden Seiten verbreitet, kann man, ausser dem Falle eines kleinen Druckunterschiedes, d.h. grossen Raumdruck, kaum erkennen. Die Ergebnisse sind auf Kurve 1 in Abb. 2 übertragen.

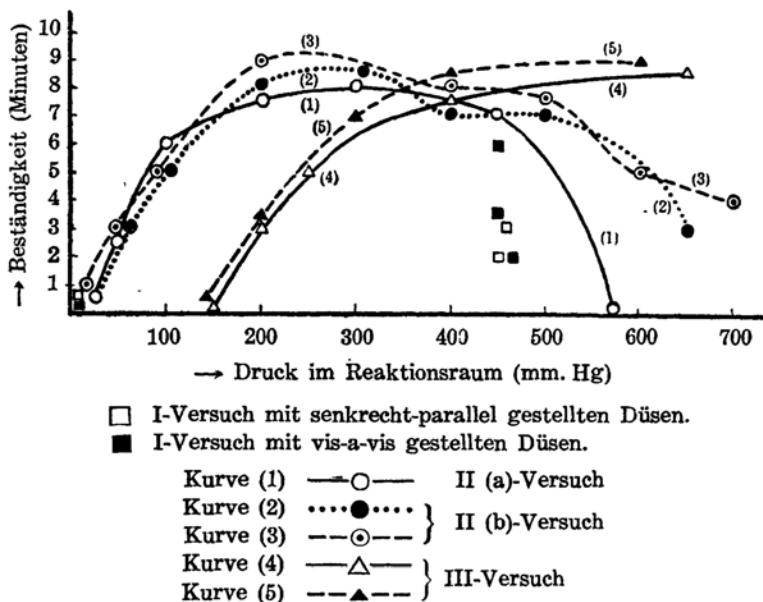


Abb. 2.

Die Abszisse ergibt den Raumdruck vor der Aerosolbildung. Da das Volum des Gasbehälters (14 cc) zu dem des Reaktionsraums (1300 cc) klein ist, so ändert sich der Innendruck des Reaktionsraums vor und nach der Aerosolbildung nur 5–10 mm. Im Raum von sehr kleinem Druck, d.h. fast evakuiertem Raum (unter 5 mm), lässt sich keine Aerosolbildung erkennen. Aber man sieht, dass die Innenwand des Reaktionsraums mit weissem Chlorammonium bedeckt wird. Daraus ist verständlich, dass im Raum mit kleinem Druck die Feuchtigkeit grösstenteils an der Gefäßwand adsorbiert, worüber Chlorammonium gebildet war. Mit der Druckzunahme befindet sich die Feuchtigkeit im Reaktionsraum schwebend als Wasserdampf.

Unter dieser Bedingung scheidet Chlorammoniumrauch diesen Wasserdampf als Teilchenkern aus. Es ergibt auch eine Unterstützung, dass Chlorammonium nur im Vorhandensein Spuren von Feuchtigkeit sich entstehen lässt. Bekanntlich kann man die adsorbierte Feuchtigkeit an der Glaswand durch einfaches Durchströmen trockener Luft oder blossem Evakuieren, ohne Erhitzung, nicht entfernen. Die Beständigkeitsabnahme im Gebiet höheren Raumdrucks könnte man durch Zurückbleibens der Komponentengase im Gasbehälter erklären.

Denn in diesem Fall beträgt der Raumdruck 500–600 mm. und nähert sich dem Druck des Gasbehälters (1 Atm., 760 mm.), so dass der Druck-

unterschied zwischen ihnen sicher nicht hinreichend ist, um Komponentengase vollständig im Reaktionsraum herauszuziehen. Diese Vermutung wurde mit folgendem II(b)-Versuch bestätigt.

Namentlich haben wir den Gasbehälter, nach dem Erfüllen der Komponentengase, mit einem Quecksilberbehälter verbunden, welcher die Komponentengase mit Quecksilber ersetzend vollständig auszutreiben gestattet. Wie aus den Kurven 2 und 3 in Abb. 2 ersichtlich ist, erhält man mit dieser Einrichtung noch recht beständigen Rauch bis 600–700 mm. Raumdruck.

III-Versuch: Über den Röhreffekt von Luftstrom.

Zum aerokolloidalen System, der Beständigkeit beeinflussender Faktor, rein physikalisch kommt das Röhren in erster Linie in Betracht. Selbstverständlich ist es nötig zum Zweck das System zu homogenisieren. Andererseits darf man aber nicht vergessen, dass ein zu heftiges Röhren im Gegenteil auf die Beständigkeit abnehmend wirkt, weil es den Zusammenstoss der Teilchen, mit anderen Worten, die Koagulation des Aerosols beschleunigt.

Das Verhalten wurde durch den nächsten Versuch geprüft. Die Versuchsanordnung ist wie in II-Versuch. Nur beim Öffnen der Hähne der Gasbehälter öffnet man gleichzeitig die Gaseinfuhrhähne, welche zur Trockenluftleitung gebunden sind. Von den Düsen stürzen also als erstes Moment die Komponentengase — NH_3 und HCl — heraus, wonach strömt die Trockenluft hinein bis Raumdruck zum 1 Atm. egalisiert wird. Dieser Luftstrom, der aus den Düsen in den Reaktionsraum ausgeblasen wird, wirkt ohne weiteres als ein Rührwerk. Die Resultate sind veranschaulicht mit Kurve 4 und 5 in Abb. 2, welche nicht eine Maximumkurve, wie in vorhergehendem Versuch, sondern eine Sättigungskurve darstellt. Unbeständiges Gebiet bei niedrigem Raumdruck steht mit der Vermutung nahe, dass ein zu heftiges Röhren auf die Beständigkeit schädlich wirkt.

(3) *Erörterung.* Es braucht keine besondere Erklärung, dass die Eigenschaften aerokolloidaler Systeme, überhaupt die der ganzen kolloid-dispersen Systeme, nicht nur von den chemischen Zusammensetzungen disperser Substanzen sowie Dispersionsmittel, sondern von reinen physikalischen Bedingungen bei der Aerosolherstellung stark beeinflusst werden. Bei der Entstehung des Chlorammoniumrauches aus NH_3 und HCl haben wir den einfachsten Fall, die Beeinflussung des Röhrens zur Aerosolbeständigkeit untersucht. Zum Röhren wurde nicht ein mechanisches Rührwerk, wie elektrischer Fächer, sondern eine Gasströmung unter Druckunterschied benutzt, die das Röhren im geschlossenen Raum ermöglicht.

Dass ein zu heftiges oder ungenügendes Röhren, gleicherweise der Beständigkeit ungünstig ist, könnte man leicht erwarten, wenn man an eine durch Röhren hervorgerufene Homogenisierung des Systems sowie Zusammenstoss der Teilchen denkt. Aber der merkliche Unterschied der Versuchsergebnisse aus II(a)- und III-Versuch ist beachtenswert. Beim II(a)-Versuch, wo das Röhren nur durch Einströmen eines kleinen Volums der Komponentengase (14 cc) im Reaktionsraum (1300 cc) vor sich geht, erreicht das Beständigkeitsoptimum 160–180 mm Raumdruck. (Siehe Kurve 1 und 2). Hingegen bei III-Versuch, wo das System gründlich mit der Luftströmung umgerührt wird, lässt sich das Beständigkeitsoptimum

erst bei 360–380 mm Raumdruck erkennen. Da die Druckverminderung, die Teilchensedimentierung beschleunigt, muss sie die Beständigkeit negativ beeinflussen⁽⁴⁾. Das Verhalten in Wirklichkeit ist hier umgekehrt, nämlich, im Raum mit verminderterem Druck entsteht mehr beständiger Rauch. Daraus muss man schliessen, dass hier die Beständigkeit nicht von dem absoluten Raumdruck, sondern nur von dem Rühreffekt, welcher durch den Druckunterschied zwischen Reaktionsraum und Gasbehälter hervorgerufen wird, abhängig ist.

Beim II(a) Versuch wurden nur beide Komponentengase — NH₃ und HCl — im Reaktionsraum unter verschiedenem Druck eingeführt, wofür höchstens einige Zehntel von Sekunden hinreichend sind.

Hier endet die Rührung momentan durch Einspritzen beider Gase. In diesem Fall könnte man sagen das Rühren ist, „kurz aber scharf.“ Warum diese Rührmode bei verhältnismässig niedrigerem Raumdruck das Beständigkeitsmaximum hervorruft, können wir noch nicht sicher beantworten. Vielleicht findet man die Erklärungsmöglichkeit aus der Tatsache, dass das Rühren in diesem Fall mit der Aerosolentstehung schon aufgehört hat, worüber noch eingehende Untersuchungen nötig sind. Die Beständigkeitsherabsetzung höheren Raumdrucks, ist leicht verständlich durch Zurückbleibens der Komponentengase. Die Vermutung wurde, wie erwähnt, in II(b)-Versuch bestätigt durch Gasaustreibung mit Quecksilber. (Siehe Kurve 2 und 3, Abb. 2.)

In III-Versuch, wo das System nach dem Aerosolentstehen weiter zum Druckvergleich des Reaktionsraumes bis zu 1 Atm. mit Lufteinströmen umgerührt wird, wird das Beständigkeitsoptimum erst bei 360–380 mm (Abb. 2, Kurve 4 und 5) erreicht.

Der Ausgangsraumdruck unter 350 mm verursacht vielleicht zu heftiges Rühren, welches wie schon betont, auf die Beständigkeit ungünstig wirkte. Beschliessend kann man sagen, dass ein mehr leises Rühren der Beständigkeit wohl vorteilhafter ist.

Jedenfalls wurde gezeigt, dass eine reine physikalische Bedingung, wie z.B. das Umrühren, zur Entstehung, Beständigkeit und anderen Eigenschaften eines Aerosols von grosser Bedeutung ist. Der Versuch weiterer Möglichkeiten der Variationen der Versuchsbedingungen ist schon im Gang.

Zusammenfassung.

(1) Kolloideigenschaften des Chlorammoniumrauches hauptsächlich in Beziehung seiner physikalischen Entstehungsbedingungen wurden untersucht.

(2) NH₃ und HCl wurden durch die Glasdüsen in den Reaktionsraum, unter verschiedenen Bedingungen, eingeführt, wodurch die Rauchbildung gestattet wird.

(3) Die Düsen mit zu grossen Öffnungen führt zu voneinander ganz unregelmässigen Ergebnissen, wohingegen mit den Düsen geeigneter

(4) Loc. cit. „Smoke“ S. 62; J. Sameshima, *Kagaku-Sôhô*, No. 3, S. 69, Tokyo (1942).

Öffnungen sich sehr gut Variationen der Entstehungsbedingungen erkennen lassen.

(4) Wenn nur beide Komponentengase im Reaktionsraum verschiedenen Drucks eingeführt wurden, zeigt die Aerosolbeständigkeit eine Optimumbeziehung gegen Raumdruck.

(5) Wenn der Reaktionsraum nach der Aerosolentstehung mit Luftstrom umgerührt wird, ergibt die Beständigkeit und der Ausgangsdruck die Sättigungsbeziehung.

(6) Dieses Verhalten wurde vorläufig aus homogenisierendem und koagulierendem Effekt des Umrührens erklärt, welches von der Gassströmung unter Druckunterschied hervorgerufen wird.

Diese Untersuchung wurde auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

*Chemisches Institut der Kaiserlichen Universität zu Osaka und
Siomi-Institut für physikalische und chemische Forschung.*
