

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXVIII\*).

### Ultraschall und chemische Forschung.

Von Privatdozent Dr. GERHARD SCHMID.

(Eingeg. 2. Januar 1936.)

Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der Techn. Hochschule Stuttgart.

Inhalt: I. Erzeugung und physikalische Natur des Ultraschalls. — II. Die Wirkungen des Ultraschalls. — III. Ultraschall als physikalisch-chemisches Forschungsmittel.

#### I. Erzeugung und physikalische Natur des Ultraschalls<sup>1)</sup>.

##### 1. Physikalische Grundbegriffe.

Licht und Schall, beides Wellenbewegungen, befolgen scheinbar ganz verschiedene Ausbreitungsgesetze: das Licht pflanzt sich geradlinig fort, während der Schall sich allseitig ausbreitet. Bekanntlich liegt diese Verschiedenheit jedoch nicht in den Ausbreitungsgesetzen selbst, die vielmehr für beide Vorgänge gleich sind, sondern nur in der verschiedenen Wellenlänge. Ist die Wellenlänge im Vergleich zu der Dicke eines Strahlenbündels sehr klein, so löschen sich alle Wellenzüge, die nicht zu dem geradlinigen Strahlenbündel gehören, durch Interferenz aus. Beim Licht mit seiner sehr kleinen Wellenlänge ist diese Bedingung meist erfüllt, daher seine geradlinige Fortpflanzung. Beim Schall dagegen haben auch die höchsten noch hörbaren Töne (Frequenz etwa 15 kHz, d. s. 15000 Perioden in der Sekunde) in Luft noch eine Wellenlänge von etwa 2 cm und in Flüssigkeiten sogar von etwa 10 cm.

Nun ist es aber möglich, über die Hörgrenze hinaus Schall von wesentlich höherer Frequenz und entsprechend kürzerer Wellenlänge zu erzeugen. Man kann gewissermaßen unhörbar hohe Töne herstellen. Diesen über der Hörgrenze liegenden Schall nennt man „Ultraschall“, und es ist eine hervorstechende physikalische Eigenschaft dieses Ultraschalls, daß er infolge seiner kurzen Wellenlänge, ähnlich wie Licht, bequem in geradlinigen Schallstrahlen hergestellt werden kann. Man könnte ihn z. B. dazu verwenden, im Kriege unhörbare Nachrichten in bestimmter Richtung abzustrahlen. In der Tat war es diese Richtmöglichkeit, die die Physiker in erster Linie dazu veranlaßte, nach geeigneten Herstellungsverfahren Ausschau zu halten, und es ist kein Wunder, daß die heute noch beste Herstellungsart aus dem Kriege stammt.

##### 2. Erzeugungsmöglichkeiten.

Es war schon um die Jahrhundertwende gelungen, mit winzigen Stimmäbeln und Pfeifchen Ultraschallwellen herzustellen und nachzuweisen. Später ist noch eine Reihe mechanischer, thermischer und elektrischer Schallgeber für das Ultraschallgebiet entwickelt worden, auf die hier nicht näher eingegangen werden soll, weil sie für chemische Zwecke zu energieschwach sind. Im Krieg wurde das Interesse an einem starken Ultraschallgeber vor allem für die Unterwasserschalltechnik sehr lebendig.

*Langevin* benutzte (1918) eine Eigenschaft des Bergkristalls und vieler anderer Kristalle, die schon lange bekannt war, nämlich die Erscheinung der Piezoelektrizität; die piezoelektrischen Sender sind seither die wichtigsten Ultra-

<sup>1)</sup>) Aufsatz XXVII dieser Reihe: *Brill u. Halle*, „Anwendung röntgenograph. Methoden auf chem. Probleme“, diese Ztschr. **48**, 785 [1935].

<sup>1)</sup>) Eine eingehendere Abhandlung über alle physikalischen Fragen auf dem Gebiet des Ultraschalls mit reichlichen Literaturangaben findet man bei *E. Großmann*, Ultraakustik, im Handbuch der Experimentalphysik, Bd. 17/1, S. 463—534 [1934] (auch einzeln käuflich); ferner bei *E. Hiedemann*, Ultraschall, Ergebni. exakt. Naturwiss. Bd. 14, S. 201—263 [1935].

schallgeber geblieben. Schneidet man aus einem Bergkristall eine Platte in bestimmter kristallographischer Richtung heraus und bringt auf beiden Seiten dieser Platte eine metallische Belegung an, die man mit einer elektrischen Spannungsdifferenz versieht, so wird die Platte ein ganz klein wenig dicker. Bringt man das elektrische Feld in umgekehrter Richtung an, so zieht sich der Kristall ein ganz klein wenig zusammen. Es ist dies eine Einwirkung des elektrischen Felds auf die Bindekräfte der  $\text{SiO}_2$ -Dipole. Bringt man ein Wechselfeld an die Belegungen, so wird die Kristallplatte dauernd dicker und dünner im gleichen Rhythmus wie der Wechselstrom. Man kann also den Kristall auf elektrischem Wege in mechanische Schwingungen versetzen, und er gibt dann, ähnlich wie eine elektrisch betriebene Stimmäbel oder ein Lautsprecher, einen Ton von der Frequenz des Wechselfelds von sich.

Mit dieser Anordnung gelingt es, außerordentlich starken Ultraschall von sehr hoher Frequenz zu erzeugen. Für chemische Anwendungen, bei denen immer große Energien erforderlich sind, kam bisher fast nur sie in Betracht. Es sollen daher noch einige Einzelheiten mitgeteilt werden<sup>2)</sup>. Man könnte im Prinzip auch andere piezoelektrische Kristalle verwenden; Seignettesalz z. B. zeigt eine mehr als 100mal größere piezoelektrische Ausdehnung mit gleicher elektrischer Spannung. Man nimmt jedoch Bergkristall wegen seiner ungleich größeren mechanischen Festigkeit, der Seignettekristall würde bei größeren Energien zertrümmert werden. Auch der Quarzkristall, der meist als kreisrunde oder viereckige Scheibe zur Anwendung kommt, springt bei allzu großer Belastung.

Für die meisten chemisch-wissenschaftlichen Untersuchungen wurden Kristallscheiben von einigen Millimetern bis 1 cm Dicke und von einigen Zentimetern Durchmesser verwendet; sie erfordern bei stärkster Beanspruchung des Quarzes einen Wechselstromgenerator von etwa 1—2 kW Leistung und bis zu 50 kV Spannung<sup>3)</sup>. Durch die Dicke des Quarzkristalls ist die Frequenz bestimmt, da man, um große Energien zu erhalten, den Kristall, genau wie bei der Stimmäbel, in seiner mechanischen Eigenschwingung anregen muß. Die mechanische Grundschiwingung einer 1 cm dicken Quarzkristallplatte hat eine Frequenz von etwa 300 kHz.

Man kann selbstverständlich den Kristall auch in seinen Oberschwingungen anregen und die Frequenz also mit ein und derselben Quarzplatte unstetig variieren; doch spielt die Frequenz, wenigstens nach den bisherigen Messungen, für die rein chemischen Effekte gegenüber der Energie keine Rolle. Für technische Zwecke arbeitet man besser mit mehreren kleinen und daher billigeren Kristallen als mit wenigen großen.

<sup>2)</sup>) Ausführliche apparative Angaben s. *Wood u. Loomis*, Philos. Mag. J. Sci. [7] **4**, 418 [1927]; *Freundlich, Rogowski u. Söllner*, Kolloid-Beih. **37**, 223 [1933]; *Frenzel, Hinsberg u. Schultes*, Z. ges. exp. Med. **89**, 246 [1933]; v. *Ardenne*, Funktechn. Monatshefte **1935**, 285; u. a.

<sup>3)</sup>) Um zu möglichst starken Schwingungen zu kommen, muß die Spannung des Wechselstroms sehr hoch gewählt werden. Anlagen zur Erzeugung von hochgespanntem und hochfrequentem Wechselstrom großer Leistung sind ziemlich teuer. Gegenwärtig wird beispielsweise von der Firma Dr. Steeg & Reuter in Bad Homburg v. d. H. eine betriebsfertige Ultraschallapparatur (siehe Chem. Fabrik **9**, 50 [1936]) zur Behandlung von 3—4 l Flüssigkeit mit 1800 W Hochfrequenzleistung zum Preise von etwa 12000,— RM. hergestellt, die in ihrer Wirkungsweise von *Claus* (Z. techn. Physik **16**, 202 [1935]) beschrieben worden ist. Ein Quarzkristall von 1 cm Dicke und 8 cm Dmr. kostet etwa 200,— RM.

Sie müssen jedoch frei verwendet werden. Mosaiks von kleineren Quarzplatten gleicher Dicke, die zwischen 2 Stahlplatten festgekittet sind, wie sie in der Unterwasserschalltechnik angewendet werden, eignen sich nicht für chemische Zwecke, da ihre Leistung zu gering ist.

Die beiden metallischen Belegungen der Quarzplatte werden am besten durch kathodische oder thermische Metall-(Silber-, Gold-)Aufstäubung hergestellt. Die Quarzplatte wird dann mittels einer geeigneten Halterung und Stromzuführung in Transformatoren- oder besser reines Paraffinöl gebracht. Das Öl hat nicht nur den Zweck, eine hohe Durchschlagsspannung zwischen den Belegungen zu ermöglichen, sondern dient gleichzeitig als Schallüberträger; denn die Luft ist dazu, wie noch näher erläutert werden soll, nicht geeignet. Der Schallstrahl geht dann senkrecht zur Oberfläche des Kristalls in das Öl hinein, wo ihm das Reaktionsgefäß in den Weg gestellt wird.

Die Schallenergie, die ein solcher piezoelektrischer Sender hergeben kann, ist außerordentlich groß. Die beschriebene Anordnung liefert z. B. ohne Schwierigkeiten eine Schallintensität von der Größenordnung  $10 \text{ W/cm}^2$ . Die normale Lautstärke (70 Phon), auf die man z. B. einen Lautsprecher einstellt, um ihn angenehm zu hören, entspricht einer Schallintensität von der Größenordnung  $10^{-9} \text{ W/cm}^2$ . Die größte Intensität, die wir vom gewöhnlichen Schall her kennen (Kanonenschuß), liegt in der Größenordnung  $10^{-3} \text{ W/cm}^2$ . Die Intensität unseres Ultraschallstrahls ist noch 10000mal größer.

Neben diesem piezoelektrischen Ultraschallsender spielen die nach anderen Prinzipien gebauten für chemische Zwecke nur eine geringe Rolle. Es seien trotzdem noch 2 andere Methoden, wenigstens in ihren Grundlagen, angegeben, die vielleicht für die Chemie von Bedeutung werden können. Die eine Methode beruht darauf, daß sich ein ferromagnetischer Stab, am besten ein Nickel- oder Stahlstab, im magnetischen Feld etwas verkürzt (Magnetostraktion), im magnetischen Wechselfeld daher Längsschwingungen ausführt. Dieser magnetostriktive Ultraschallsender ist billiger, aber wesentlich energieschwächer als der piezoelektrische. Will man in Gasen große Ultraschallenergien erzeugen, so kommt dafür der Gasstromschwinggenerator von Hartmann<sup>4)</sup>, der zwar bisher für chemische Zwecke noch nicht angewandt worden ist, in Betracht. Bei ihm wird ein dünner Luftstrom mit Überschallgeschwindigkeit gegen einen winzigen Hohlraum, der als Resonator dient, geblasen. Hartmann gibt an, daß man mit diesem Generator Schallwellen vom Hörbereich bis zu einer Frequenz von 500 kHz (mit Wasserstoff) erzeugen kann; die Schalleistung beträgt einige Watt und soll bei niederen Frequenzen sogar bis auf 1 kW gesteigert werden können.

Da die „Phonochemie“ erst im Entstehen begriffen ist, und dem Chemiker deshalb die Gesetze der Akustik weniger geläufig sind, muß hier wenigstens das Notwendigste über die Ausbreitungsgesetze, Reflexion, Durchgang durch Platten, Absorption usw. gesagt werden. Wir verfolgen daher den Schallstrahl vom Sender bis ins Reaktionsgefäß und überlegen uns, was ihm da alles zustoßen kann, bevor er an das Reaktionsgefäß überhaupt herankommt.

### 3. Ausbreitung des Ultraschalls.

Der Schall geht zunächst als nahezu zylinderförmiger Strahl senkrecht zur Oberfläche des kreisförmigen Quarzkristalls von diesem weg in das Öl. Diese geradlinige Ausbreitung gilt, wie schon erwähnt, nur, wenn die Wellenlänge  $\lambda$  klein ist gegenüber dem Radius R der Quarzscheibe. Wie stark der Schallstrahl dennoch streut, d. h. wie stark der Mantel des Zylinders von der Idealförm abweicht, kann man leicht überschlagen nach der Näherungsformel

$$\sin \vartheta = 0,61 \frac{\lambda}{R}$$

<sup>4)</sup> Hartmann, Physic. Rev. [2] 20, 719 [1922]; J. sci. Instruments 4, 101 [1927]; Philos. Mag. J. Sci. [7] 11, 926 [1931].

die unter der Voraussetzung  $\lambda \ll R$  gilt.  $\vartheta$  ist der Winkel, mit dem der Rand des Hauptschallstrahls von der Zylinderform kegelförmig abweicht. Bei einer Frequenz von 300 kHz ist z. B. die Wellenlänge in Öl und in Wasser etwa  $1/2$  cm. Ist  $R = 3,5$  cm, so ergibt sich dieser Öffnungswinkel  $\vartheta$  des Schallstrahls zu etwa  $5^\circ$ .

Kommt der Schall nun an irgendeine Grenzfläche, etwa an die Wand des Reaktionsgefäßes, so wird ein Teil reflektiert. Diese Reflexion ist in ihrer Stärke natürlich abhängig vom Einfallswinkel und kann je nach diesem, genau wie beim Licht, eine totale sein. Wir wollen jedoch nur den praktisch wichtigsten Fall betrachten, daß ein ebener Schallstrahl senkrecht auf eine ebene Phasengrenzfläche auftrifft. Es ist natürlich wichtig zu wissen, wieviel Schall überhaupt in die neue Phase übertragen kann, und wieviel von der Grenzfläche z. B. vom Gefäßboden reflektiert wird. Dies kann man an Hand einer einfachen Formel

$$R = \left( \frac{\rho_1 V_1 - \rho_2 V_2}{\rho_1 V_1 + \rho_2 V_2} \right)^2$$

abschätzen. Darin ist R der Bruchteil des Schalles, der reflektiert wird,  $(1-R)$  also der Bruchteil, der in das neue Medium übertritt.  $\rho_1$  und  $\rho_2$  bzw.  $V_1$  und  $V_2$  bedeuten die Dichten bzw. Schallgeschwindigkeiten der beiden Medien. Das Produkt  $\rho V$  wird als „Schallhärte“ bezeichnet, und man sieht, daß die Reflexion nur vom dem Unterschied der Schallhärten der beiden Medien abhängig ist.

Nun ist der Unterschied der Schallhärte einer Flüssigkeit oder eines festen Stoffes gegen diejenige eines Gases sehr groß, und man kann leicht ausrechnen, daß an der Grenzfläche dichtes Medium/Gas praktisch der gesamte Schall reflektiert wird. Daraus ergibt sich, daß Luft als Übertragungsmittel für den Ultraschall nicht in Frage kommt; denn die Grenzflächen Öl/Luft oder Luft/Gefäßwand sind so gut wie undurchlässig für ihn. Die Übertragung muß lückenlos durch dichte Medien erfolgen und geschieht am besten durch Einhängen des Reaktionsgefäßes in das Öl. Wo dies nicht angängig ist, kann der Schall auch an anderen dichten Materialien fortgeleitet werden. Mit der starken Reflexion an der Grenzfläche Öl/Luft hängt eine weitere auffallende Erscheinung zusammen, die wir vom gewöhnlichen Schall her nicht kennen. Der Schall übt nämlich auf Grenzflächen, von denen er reflektiert wird, einen Druck aus. Dieser Schalldruck wird bei der großen Schallintensität, mit der wir beim Ultraschall arbeiten, so groß, daß z. B. eine gewöhnliche Flüssigkeitsoberfläche völlig deformiert werden kann. Erregen wir einen im Ölbad liegenden Quarzkristall, so nehmen wir schon bei mäßiger Erregung ein leichtes Kräuseln und Wallen der Oberfläche wahr. Bei stärkerer Erregung erhalten wir über dem Quarz eine Ölfontäne, die bis zu 10 cm hoch werden kann und einzelne Öltropfen noch viel höher hinauswurzeln.

Aber auch an der Grenzfläche Flüssigkeit/fester Stoff wird noch ein sehr großer Bruchteil des Schalls reflektiert. Für die Grenzfläche Öl/Eisen (oder Stahl) z. B. berechnet man einen Reflexionsgrad von 88%, für Öl/Glas 70%, für Wasser/Eisen 86%, für Wasser/Glas 66%. So angenehm eine starke Reflexion für die Unterwasserschalltechnik ist, wo man ja ein starkes Echo braucht, so unerwünscht ist sie für die Übertragung des Schalls ins Reaktionsgefäß. Die Reflexion an einer Gefäßwand läßt sich jedoch auf 2 Arten zugunsten eines Durchtritts stark verringern. Die angegebene Formel gilt nämlich nur für 2 unendlich ausgedehnte Medien. Handelt es sich dagegen um den Durchgang durch eine Platte, also etwa durch den Gefäßboden, so ist die Reflexion erstens dann gering, wenn die Dicke der Platte klein ist im Vergleich zur Wellenlänge des Schalls im Plattenmaterial. Ein dünnwandiges Reagens-

glas stellt z. B. für Schall von 300 kHz kein allzu großes Hindernis dar. Die Wand muß allerdings sehr dünn sein; schon bei einer Dicke von nur  $\frac{1}{20}$  der Wellenlänge des Schalls im Wandmaterial ist die Reflexion fast auf ihren maximalen Wert gestiegen. Die oben angegebene Reflexionsformel gilt jedoch zweitens auch dann nicht mehr, wenn die Wandstärke ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge  $\left(\frac{\lambda}{2}\right)$  des Schalls im Wandmaterial beträgt. In diesem

Fall schwingt nämlich die Wandplatte in Resonanz mit, und die Reflexion sinkt auf sehr viel kleinere Werte, theoretisch sogar auf Null herab. Man wird also entsprechend der

$$\text{allgemeinen Schwingungsformel } \lambda = \frac{V}{\nu} \text{ die Dicke des Gefäß-}$$

bodens nach der Frequenz  $\nu$  des Ultraschalls und der Schallgeschwindigkeit  $V$  im Gefäßmaterial einrichten. Beispielsweise ist bei einer Frequenz von 300 kHz eine halbe Wellenlänge in Eisen oder Stahl ( $V = 5100 \text{ m/sec}$ ) gleich 0,85 cm, in Glas ( $V \approx 5200 \text{ m/sec}$ ) gleich 0,87 cm, in gebranntem Ton oder Messing ( $V \approx 3600 \text{ m/sec}$ ) gleich 0,6 cm usw.

Schließlich sei noch bemerkt, daß man besonders günstige Übertragungsverhältnisse erhält, wenn man alle Schichten, die der Schall durchlaufen muß, Ölschicht, Gefäßboden und Reaktionsflüssigkeit, auf eine Dicke, die in einem ganzzahligen Verhältnis zur halben Wellenlänge steht, abstimmt. In diesem Falle ist die Resonanz des ganzen Systems besonders gut, und es bilden sich kräftige stehende Wellen aus.

#### 4. Absorption.

Neben der Reflexion an Grenzflächen stellt die Absorption in den verschiedenen Medien das hauptsächliche Hindernis für die Schallausbreitung dar, auf die wir achten müssen. Die Absorption des Schalls steigt mit der Frequenz und ist daher für Ultraschall wesentlich größer als für gewöhnlichen Schall. Wir können ihren Betrag an Hand der Formel

$$\alpha = \frac{16 \pi^2 \nu \eta}{3V^2 \rho}$$

abschätzen<sup>5)</sup>. Hierin ist  $V$  die Fortpflanzungsgeschwindigkeit und  $\nu$  die Frequenz des Schalls,  $\eta$  der Reibungskoeffizient und  $\rho$  die Dichte des Mediums. Der Absorptionskoeffizient  $\alpha$  ist definiert durch die Gleichung

$$I = I_0 e^{-\alpha \frac{x}{\lambda}}$$

worin  $I_0$  die Ausgangsintensität,  $I$  die Intensität nach Durchlaufen der Strecke  $x$  und  $\lambda$  die Wellenlänge bedeuten. Um ein anschauliches Verständnis für die Formeln zu bekommen, rechnen wir die Strecke  $s$  aus, nach deren Durchlaufen die Intensität auf die Hälfte abgesunken ist. Es wird

$$s = \frac{\lambda}{\alpha} \ln 2 = 0,013 \frac{V^2 \rho}{\nu^2 \eta}.$$

Man sieht auch in dieser Formel, daß sich die Strecke  $s$  mit zunehmender Frequenz stark verkürzt, die Absorption also stark ansteigt. Ganz besonders groß wird diese bei Gasen im Ultraschallgebiet, weil hier die hohe Frequenz, die kleine Fortpflanzungsgeschwindigkeit und die niedrige Dichte alle im selben Sinne wirken. Auch sehr zähe Flüssigkeiten absorbieren kräftig. Nehmen wir als Beispiel wieder Ultraschall von 300 kHz, so finden wir, daß bei 20° schon eine Luftsicht von 0,4 m Dicke genügt, um die Schallintensität auf die Hälfte herabzumindern, während für Wasser dazu 440 m, für Transformatorenöl etwa 100 m und für das ziemlich zähe Paraffinöl etwa 3 m notwendig sind. Man sieht auch daraus wieder, daß die Luft ein sehr ungeeignetes Übertragungsmittel für Ultraschall ist, da

<sup>5)</sup> Die Formel gibt nur ungenaue Werte.

sie diesen sehr kräftig absorbiert. Gute Leiter sind dagegen feste Stoffe und Flüssigkeiten, sofern der Reibungskoeffizient  $\eta$  keine hohen Werte annimmt. Man kann sie verwenden, um den Schall fortzuleiten. Sehr zähe Materialien wie Gummi, Hartgummi, Bakelite, pechartige Substanzen haben sich dagegen als Ultraschall-Isolatoren gut bewährt. Sehr starke Absorption erhält man auch in pulverförmigen Substanzen, gleichgültig, ob sie sich in Luft oder in einer Flüssigkeit befinden. Ähnlich wie ein durchsichtiger Körper durch Pulverisieren für Licht undurchlässig wird, so führt auch beim Schall die vielfältige Reflexion an den Grenzflächen der Pulverkörper schon auf kurze Strecken zur völligen Absorption.

#### 5. Messung der Intensität.

Da man den Ultraschall ja nicht hört, wird man sich zunächst einmal fragen, woran überhaupt das Vorhandensein von Ultraschall bemerkbar ist. Bei den sehr starken Schallenergien, mit denen der Chemiker meist arbeiten muß, ist dies sehr einfach: Man sieht den Schall an der Bewegung der Flüssigkeiten. Vom Ölsprudel war schon die Rede; auch in der Reaktionsflüssigkeit wird eine Kräuselung und Bewegung der Oberfläche bemerkbar. Aber auch bei geringerer Intensität gelingt der qualitative Nachweis meist ganz einfach durch *Kundtsche Staubfiguren* oder *Chladni'sche Klangfiguren*, die sich an den Gefäßwänden häufig ungewollt ausbilden und bei einigermaßen großen Energien immer leicht zu erhalten sind. Von weiteren Nachweismöglichkeiten z. B. von der Sichtbarmachung des Schallstrahls durch Lichtbeugung wird später noch die Rede sein.

Schwieriger ist die quantitative Messung der Schallintensität, d. h. der Schallenergie, die pro Sekunde durch einen Querschnitt von  $1 \text{ cm}^2$  hindurchgeht. Für physikalische Zwecke ist eine Reihe von Methoden ausgearbeitet worden, die hier nicht näher besprochen werden sollen. Sie beruhen auf einer empfindlichen Messung des Schalldrucks oder der mit dem Schall verknüpften periodischen Wärmeeffekte. Für die starken Schallintensitäten in Flüssigkeiten, mit denen wir es zu tun haben, kommen vor allem zwei von *Richards* ausgearbeitete Methoden in Frage. Die eine Methode<sup>6)</sup> liefert einigermaßen genaue Absolutwerte der Energie, ist aber ziemlich schwierig und umständlich durchzuführen. Der Schall wird durch Absorption in einer zähen Flüssigkeit in Wärme umgewandelt, die dann gemessen wird. Die Hauptschwierigkeit liegt darin, daß sich immer außer der Absorptionsflüssigkeit auch die ganze Umgebung, also die Gefäßwände, das Öl usw., durch Schallabsorption erwärmen. Die andere, sehr viel einfacher, aber auch ungenauere Methode<sup>7)</sup> liefert nur Vergleichswerte. Sie beruht darauf, daß die capillare Steighöhe einer Flüssigkeit vom Schalldruck abhängig ist. Zur Verstärkung des Effektes wird der Schall erst in einem Glastrichter bestimmter Öffnung, dessen Wandungen nahezu exponentiell geformt sind, gesammelt und in die an den Trichter angeschmolzene Capillare (0,5—2,5 mm Dmr.) weitergeleitet. Die Änderungen der Steighöhe im Ultraschallfeld werden mikroskopisch abgelesen.

#### 6. Messung der Wellenlänge und Fortpflanzungsgeschwindigkeit.

Für die physikalisch-chemische Forschung ist, wie im III. Teil noch näher besprochen wird, die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Ultraschalls von besonderer Bedeutung. Sie läßt sich verhältnismäßig leicht und mit großer Genauigkeit bestimmen. Da man nämlich

<sup>6)</sup> Richards, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **17**, 611 [1931].

<sup>7)</sup> Richards, eben la **15**, 310 [1929].

die Frequenz  $v$  des Schalls vom elektrischen Sender her kennt bzw. mit einem elektrischen Wellenmesser sehr genau bestimmen kann, so läßt sich die Bestimmung der Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $V$  nach der bekannten Formel  $V = \lambda v$  auf eine Messung der Wellenlänge  $\lambda$  zurückführen. Diese aber kann durch Ausmessen und Auszählen Kundtscher oder Chladnischer Staubfiguren in sehr einfacher Weise bestimmt werden. Durch besondere Kunstgriffe kann man diese Methode in vielen Fällen zu großer Genauigkeit treiben. Sehr schön ist z. B. das von Brandt und Freund<sup>8)</sup> erst vor kurzem angegebene Verfahren

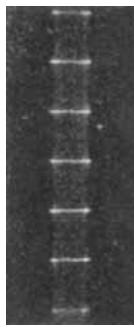


Abb. 1.  
Streifenbild  
einer  
stehenden  
Welle in Luft.  
Nach Brandt  
u. Freund,  
Z. Physik 95,  
415 [1935].

Kundtsche Staubfiguren lassen sich nicht nur in Gasen, sondern auch in Flüssigkeiten auf ähnliche Weise erzeugen. Nach einem von Boyle und Lehmann<sup>9)</sup> angegebenen Verfahren wird dazu vielfach Kokstaub benutzt. Erzeugt man z. B. in einem Gefäß stehende Schallwellen in horizontaler Richtung und läßt den Kokstaub in senkrechter Richtung durch die Flüssigkeit fallen, so wird dieser an die Stellen, wo sich Schwingungsknoten befinden, getrieben und fällt dort zu Boden. Der Abstand der Knotenebenen wird dadurch sichtbar.

Für sehr genaue Messungen der Wellenlänge ist von Pierce<sup>10)</sup> das Ultraschallinterferometer angegeben worden, dessen Prinzip wegen seiner hohen Bedeutung und vielfachen Anwendung kurz beschrieben werden muß<sup>11)</sup>. Hier wird der schallsendende Quarzplatte eine stark reflektierende Metallplatte (Reflektor) gegenübergestellt, deren Abstand von der Quarzplatte in genau messbarer Weise geändert werden kann. Der Schallstrahl wird also von dem Reflektor wieder auf den Sender zurückgeworfen. Ist der Abstand zwischen Quarz und Reflektor ein ganzzahliges Vielfaches der halben Wellenlänge, so bilden die beiden gegeneinanderlaufenden Schallstrahlen durch Interferenz einfache stehende Wellen aus. Die Luft- oder Flüssigkeitssäule zwischen Quarz und Reflektor schwingt dann in Resonanz mit, und die Energieabgabe des Schallsenders ist in diesem Fall besonders groß, was sich natürlich an den Meßgrößen des elektrischen Senders, z. B. am Anodenstrom, sofort bemerkbar macht. Die Lage der Maxima der Energieabgabe kann beim allmählichen Verstellen der Reflektorplatte sehr genau festgestellt werden; aus den zugehörigen periodischen Abständen der Reflektorplatte wird die Wellenlänge ausgemessen. Die auf diesem Prinzip be-

ruhende Methode ist vor allem für Gase sehr vielfach angewandt worden. Sie ist aber auch auf Flüssigkeiten<sup>12)</sup> und feste Stoffe<sup>13)</sup> anwendbar.

In neuester Zeit ist es gelungen, die Wellenlänge in durchsichtigen, flüssigen und festen Medien auf optischem Wege sehr genau zu bestimmen; doch soll davon erst im III. Abschnitt die Rede sein.

## 7. Wie stark bewegen sich die Teilchen im Ultraschallfeld?

Der Schall besteht bekanntlich in periodischen, durch das Medium wandernden Druckwellen; die Teilchen des Mediums schwingen dabei hin und her. Wir legen uns zum Schluß dieses Abschnitts noch die Frage vor, wie groß diese periodische Bewegung und die dabei auftretenden Drucke in einem intensiven Ultraschallfeld sind<sup>14)</sup>. Und zwar suchen wir die Maximalwerte (Amplituden) zu bestimmen, zwischen denen die verschiedenen Größen hin und her schwingen. Sie hängen selbstverständlich von der Intensität des Schalls ab. Besonders einfach ist der Zusammenhang zwischen der Druckamplitude  $p$  und der Intensität  $I$ :

$$p = \sqrt{2 I \rho V}.$$

Bei einer Intensität von  $10 \text{ W/cm}^2$  ergibt sich daraus z. B. für Wasser (Schallgeschwindigkeit  $V = 1500 \text{ m/s}$ ; Dichte  $\rho = 1$ ) eine Druckamplitude von etwa 5 at. Der Druck schwankt also in der Flüssigkeit periodisch zwischen 5 at Überdruck und 5 at Unterdruck. Ein unerwartet niedriger Wert; man wird daher die eigenartigen Wirkungen des Ultraschalls, von denen wir im nächsten Abschnitt sprechen werden, nicht ohne weiteres auf den Druck zurückführen können.

Ebenso einfach läßt sich die Geschwindigkeitsamplitude  $v$  aus der Intensität bestimmen:

$$v = \sqrt{\frac{2 I}{\rho V}}.$$

Bei einer Intensität von  $10 \text{ W/cm}^2$  finden wir für sie in Wasser etwa  $40 \text{ cm/s}$ <sup>15)</sup>. Auch dieser Wert ist im Vergleich zu dem, was wir von Molekülgeschwindigkeiten der Wärmebewegung her gewohnt sind, gering. Jedenfalls bei den gewöhnlichen Molekülen, deren Wärmegeschwindigkeit bei Zimmertemperatur einige hundert Meter in der Sekunde beträgt, läßt sich eine Geschwindigkeitssteigerung von  $40 \text{ cm/s}$  viel einfacher durch eine ganz geringe Temperatursteigerung erzielen. Wesentlich anders liegen die Verhältnisse dagegen bei sehr großen Molekülen oder bei Kolloidteilchen. Hier ist die (Brownsche) Wärmebewegung sehr viel langsamer, und die Geschwindigkeit kann bei größeren Kolloidteilchen wesentlich kleiner werden als  $40 \text{ cm/s}$ . Die Geschwindigkeit dieser Teilchen kann also unter Umständen durch Ultraschall auf ein Vielfaches gesteigert werden, was einer enormen Temperatursteigerung entspricht. Man kann gewissermaßen durch Ultraschallwellen Kolloidteilchen erwärmen, ohne das Dispersionsmittel mit zu erwärmen<sup>16)</sup>, und wir werden schon jetzt besondere Wirkungen des Ultraschalls auf Kolloide erwarten.

Die gewöhnliche Schwingungsamplitude  $a$ , d. h. die maximale Verschiebung der Teilchen gegen ihre Ruhe-

<sup>8)</sup> Brandt u. Freund, Z. Physik 95, 415 [1935].  
<sup>9)</sup> Boyle u. Lehmann, Trans. Roy. Soc. Canada. Sect. III, 19, 159 [1925].

<sup>10)</sup> Pierce, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 60, 271 [1925].  
<sup>11)</sup> Einzelheiten der Apparatur findet man z. B. bei Kneser, Ann. Physik [5] 11, 777 [1931]; Zühlke, ebenda [5] 21, 667 [1934]; Eucken, Becker u. Jaacks, Z. physik. Chem. Abt. B, 27, 219 [1934]; 30, 85 [1935]; Andrews, Rev. sci. Instruments 6, 167 [1935] u. a.

<sup>12)</sup> Vgl. Freyer, Hubbard u. Andrews, J. Amer. chem. Soc. 51, 759 [1929]; Quirk u. Rock, Rev. sci. Instruments 6, 6 [1935] u. a.

<sup>13)</sup> Vgl. Klein u. Hershberger, Physic. Rev. 37, 760 [1931].

<sup>14)</sup> Vgl. Szalay, Physik. Z. 35, 293 [1934].

<sup>15)</sup> Szalay berechnet dafür einen um eine Zehnerpotenz zu hohen Wert.

<sup>16)</sup> Dieser Satz ist natürlich cum grano salis zu verstehen, da eine exakte Temperaturdefinition ungeordnete Bewegung voraussetzt.

lage, läßt sich aus der Geschwindigkeitsamplitude berechnen:

$$a = \frac{v}{2\pi} \cdot$$

Auch für die Beschleunigungsamplitude  $b$  erhält man die einfache Formel

$$b = 2\pi v \cdot v.$$

Beide Größen sind von der Frequenz  $v$  abhängig und können also bei gegebener Sendeenergie durch Variierung der Frequenz geändert werden. Legen wir in unserem Beispiel ( $v = 40$  cm/s) eine Frequenz von 722 kHz (Szalay) zugrunde, so erhalten wir eine Schwingungsamplitude von  $0,09 \mu$  und eine Beschleunigungsamplitude von etwa  $2 \cdot 10^8$  cm/s. Die Wasserteilchen schwingen also nur in Ausschlägen von kolloiden Dimensionen. Ihre Beschleunigung nimmt dagegen außerordentlich hohe Werte an, wie sie sonst nur mit der Ultrazentrifuge und hier nur nach einer Richtung ohne den dauernden Vorzeichenwechsel erzielt werden können.

## II. Die Wirkungen des Ultraschalls.

### 1. Mechanische und thermische Wirkungen.

Nachdem Langevin den Weg zur Erzeugung intensiver Ultraschallwellen gewiesen hatte, hat es noch 10 Jahre gedauert, bis man auf ihre eigenartigen chemischen, biologischen, mechanischen und thermischen Wirkungen aufmerksam wurde. Wood und Loomis<sup>17)</sup> gebührt das Verdienst, in einer grundlegenden Arbeit als erste auf eine Reihe neuartiger Wirkungen hingewiesen zu haben. Wir besprechen zuerst einige mechanische und thermische Wirkungen.

Der große Schalldruck wurde von Wood und Loomis dadurch wahrnehmbar gemacht und grob gemessen, daß eine Glasplatte von 8 cm Dmr. parallel über der horizontalen Quarzschallgeberplatte von den Ultraschallwellen frei im Öl getragen wurde und mit 150 g belastet werden konnte, ohne auf den Quarzkristall herabzusinken. Wurde die Glasplatte, die mit Hilfe eines Glasstabes in vertikaler Richtung verschiebbar geführt war, von Hand auf und ab bewegt, so war im Rhythmus der Wellenlänge abwechselnd ein größerer und kleinerer Widerstand zu spüren. Von dem Zustandekommen des Ölsprudels durch den Schalldruck war schon im vorigen Abschnitt (I, 3) die Rede, ebenso von den Kundtschen Staub- und Chladni'schen Klangfiguren (I, 5). Taucht man z. B. ein Weinglas umgekehrt in den Ölsprudel, so zeigt der bestäubte Boden wunderschöne Klangfiguren. Durch einen dünnen Wachsüberzug können derartige Figuren an den verschiedensten Körpern sichtbar gemacht und fixiert werden, da das Wachs infolge der starken Wärmeentwicklung an den Wellenbüchen schmilzt und sich an den Wellenknoten ansammelt. Die allgemeine Erwärmung des Öls und der Gefäße durch Absorption ist sehr stark und beträgt bei großer Intensität des Schalls und normaler Gefäßgröße einige Grad pro Minute. Um sie möglichst niedrig zu halten, werden in das Ölbäder, in dem der Quarz schwingt, häufig Kühlslangen eingebaut. Trotzdem ist diese unvermeidliche Wärmeentwicklung für viele Untersuchungen sehr störend; denn das Arbeiten unter gut definierten Verhältnissen wird dadurch sehr erschwert. Um die Ultraschallwirkungen einigermaßen von den reinen Wärme wirkungen unterscheiden zu können, gibt es oft keinen anderen Ausweg als Parallelversuche ohne Ultraschall mit gleich starker anderweitiger Erwärmung.

Die kräftigen mechanischen Schwingungen, vereint mit der starken Wärmeentwicklung, wirken auf schwächere

Gegenstände zerstörend, was durch eine Reihe hübscher Versuche demonstriert werden kann. Ein zugespitzter Glasstab z. B., oder noch besser ein Erlenmeyer, dessen Hals zu einer Spitze ausgezogen ist, sammelt, wenn er mit der anderen Seite in den Ölsprudel getaucht wird, den Schall zu solcher Intensität in der Spitze, daß diese unter Funkensprühen und Rauchen ein Loch durch einen Holzspahn brennen kann. Auch eine dünne Glasplatte läßt sich durchbohren, wobei feines Glaspulver und winzige geschmolzene Glaskügelchen weggeschleudert werden. Ist die Glasspitze zu fein, so bricht sie bei starker Schallintensität spontan ab; sie wird durch die Schwingungen abgerissen. Auch größere dünnwandige Glasröhren oder -gefäße können durch gesammelten Ultraschall zerbrochen werden. Faßt man die Spitze mit den Fingern an, so brennt man sich; trotzdem braucht das Glas nicht besonders warm zu sein. Ein Thermometer, das mit seiner Kugel in den Ölsprudel taucht, kann sich z. B. sehr heiß anfühlen, obgleich es nur eine Temperatur von  $25^\circ$  zeigt. Der Schall, der an den Glaswänden fortgeleitet wird, wandelt sich erst an den stark absorbierenden Fingern in Wärme um. Setzt man einen Brocken Eis dem Ultraschall aus, so wird er sehr rasch brüchig und „faul“.

### 2. Kolloidchemische Wirkungen.

Die starken Schwingungen, die sogar zum spontanen Abschleudern einer Glasspitze führen können, haben nun ihre besondere Bedeutung für die Kolloidchemie. Leitet man Ultraschall in Wasser, Benzol oder eine Reihe anderer leicht beweglicher Flüssigkeiten, so werden an der Oberfläche ebenfalls feinste Teilchen abgerissen; es entsteht ein Nebel, der allerdings meist nicht sehr beständig ist. Ferner zeigt optisch leeres Wasser nach kurzer „Beschallung“ den Tyndall-Effekt, weil kolloid zerteiltes Material (Verunreinigungen) von den Gefäßwänden abgerissen wird<sup>18)</sup>. Überschichtete, nicht mischbare Flüssigkeiten, wie Quecksilber/Wasser, Öl/Wasser usw., bilden in stärkerem Ultraschall sofort kräftige und recht beständige Emulsionen. Der Mechanismus dieser Emulgierung ist allerdings nicht nur als bloßes Abschleudern der Teilchen von der Grenzfläche zu deuten. Vielmehr können hierbei die Gefäßwand<sup>19)</sup>, die gelöste Luft oder andere gelöste Gase<sup>20)</sup>, der äußere Druck und die Möglichkeit zur Hohlraumbildung<sup>21)</sup> von entscheidendem Einfluß sein; doch kann auf diese interessanten Beobachtungen hier nur verwiesen werden. Man kann ganz allgemein mit Ultraschall eine große Anzahl sehr stabiler Sole der verschiedensten festen und flüssigen Stoffe herstellen<sup>21)</sup>. Bei Metallen kann die Dispergierung durch eine gleichzeitige Elektrolyse wesentlich wirksamer gestaltet werden. Das Metall wird nämlich während seiner kathodischen Abscheidung besonders leicht dispergiert. Claus<sup>22)</sup> hat nach diesem Prinzip ein technisches Zerstäubungsgerät gebaut.

Liegt eine Substanz schon von vornherein in kolloider Zerteilung vor, so werden die Kolloidteilchen im Ultraschallfeld noch weiter zerrissen, das Sol wird feiner dispers. Selbst bei sehr feindispersen Kolloiden, die schon an der

<sup>18)</sup> Richards u. Loomis, J. Amer. chem. Soc. **49**, 3086 [1927]; **51**, 1724 [1929].

<sup>19)</sup> Rogowski u. Söllner, Z. physik. Chem. Abt. A. **166**, 428 [1933]; Sata, Kolloid-Z. **71**, 48 [1935].

<sup>20)</sup> Bondy u. Söllner, Trans. Faraday Soc. **31**, 835, 843 [1935].

<sup>21)</sup> Vgl. außer den eben zitierten Arbeiten: Bull u. Söllner, Kolloid-Z. **60**, 263 [1930]; Daniewski, Acta physic. polon. **2**, 45 [1933]; Marinesco, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **196**, 346 [1933]; Reggiani, ebenda **200**, 123 [1935]; Sata u. Watanabe, Kolloid-Z. **71**, 48 [1935]; **73**, 50 [1935]; Rachevkin u. Ostrowski, Acta physicochim. (Moskau) **1**, 741 [1935]; J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisicheskoi Chimii] **6**, 73 [1935] u. a.

<sup>22)</sup> Claus, Z. techn. Physik **16**, 80, 202 [1935]; vgl. Anmerkung <sup>8)</sup> auf S. 117.

Grenze der großen Moleküle liegen, kann noch eine allerdings sehr langsame weitere Aufteilung in kleinere Bestandteile eintreten, und wir befinden uns hier schon nahe an der Möglichkeit, chemische Bindekräfte zu lösen. So konnte Szalay<sup>23)</sup> eine Reihe von Depolymerisationsvorgängen hochpolymerer Substanzen, Umwandlungen von Stärke in Dextrin, Zersetzung von Gummi arabicum, Gelatine usw. und sogar eine Rohrzuckerspaltung mit Ultraschallwellen erzielen.

Von den zahlreichen technischen Anwendungsmöglichkeiten der Dispergierung sei hier nur auf die Verbesserung photographischer Filme hingewiesen. Claus<sup>24)</sup> ist es gelungen, mit Hilfe von Ultraschall die Homogenität, Stabilität und Halogensilberkonzentration der photographischen Emulsionen zu vergrößern und so Filme zu gewinnen, die sich in Auflösungsvermögen und Empfindlichkeit vorteilhaft von gewöhnlichen Filmen unterscheiden. Auch gelingt es, das Bromsilber bindemittelfrei zu fällen und erst nachträglich mit Ultraschall in der Gelatine zu peptisieren, wodurch das langwierige Auswaschen der Gelatine vermieden wird und der Herstellungsprozeß eines Films von einigen Tagen auf einige Minuten verkürzt werden kann. Dazu kommt noch der für Forschung und Anwendung gleich wichtige Vorteil, daß Zusätze (Sensibilisatoren) in Abwesenheit der Gelatine schon vor der Peptisierung gemacht werden können; erst das behandelte Bromsilberkorn wird dann mit Ultraschall in Gelatine dispergiert<sup>25)</sup>. Auch die Einwirkung des Ultraschalls auf fertige photographische Platten und auf den Entwicklungsprozeß ist von anderer Seite untersucht worden<sup>26)</sup>. Darnach ist es beispielsweise unter Umständen möglich, eine unterbelichtete Aufnahme durch Beschallung beim Entwickeln zu verbessern.

Nahe verwandt mit der Dispergierung ist die Gefügelockerung. Tixotrope Gele werden durch Ultraschall verflüssigt<sup>27)</sup>. Bei den magnetostriktiven Schallgebern werden die Nickelstäbe bzw. -röhren brüchig und können bei starker Belastung sogar in Stücke gehen. Auch durch Messung der Magnetisierbarkeit konnte an Nickelstäben eine Gefügelockerung festgestellt werden<sup>28)</sup>. Die Molekularmagnete werden durch Ultraschall gelockert und die Ummagnetisierung dadurch erleichtert.

Während die meisten kolloidchemischen Wirkungen des Ultraschalls Dispergierungen sind, läßt sich bei Gasen auch der umgekehrte Effekt, die Koagulation, erzielen. Theorie<sup>29)</sup> und Experiment<sup>30)</sup> haben ergeben, daß sich die Teilchen eines Aerosols im Ultraschall gegenseitig anziehen und zu größeren Teilchen vereinigen. Schon eine Beschallung von weniger als 1 s Dauer kann bei genügender Intensität hinreichen, um Tabakrauch, Salmiak-,  $P_2O_5^-$ ,  $SO_3^-$ , HCl-Nebel fast völlig zum Verschwinden zu bringen bzw. niederzuschlagen.

Eine interessante Teilchenvergrößerung erhält man ferner, wenn umgekehrt die Flüssigkeit das Dispersionsmittel und das Gas der disperse oder gelöste Stoff ist. Einer der auffälligsten und am längsten bekannten Versuche mit Ultraschall ist folgender: Taucht man ein Gefäß, gefüllt mit lufthaltigem Wasser, in den Ölsprudel, so bemerkt man alsbald das Auftreten von vielen winzigen Gasbläschen, die nicht ungehemmt aufsteigen, sondern zitternd in den Knotenebenen der stehenden Schallwelle sich ansammeln

und diese dadurch sichtbar machen. Von Zeit zu Zeit steigen einzelne Bläschen ruckartig zur nächsten Knotenebene auf. Die Erscheinung findet sich auch in anderen gashaltigen Flüssigkeiten und erklärt sich aus dem ziemlich erheblichen Unterdruck, der ja an den Wellenbäuchen in raschem Wechsel mit einem ebenso großen Überdruck auftritt. Die Flüssigkeit wird periodisch so stark gedehnt, daß sich durch Zerreissen kleine Hohlräume bilden, in deren Vakuum dann die gelösten Gase sich ausscheiden und anammeln<sup>31)</sup>. Im Einklang mit dieser Anschaung steht die Beobachtung<sup>32)</sup>, daß die Luftbläschenbildung ausbleibt, wenn die Flüssigkeit unter einem äußeren Druck steht, der einen gewissen Mindestbetrag, den sogenannten „kritischen Druck“, nicht unterschreiten darf. Der kritische Druck dient offenbar zur Kompensierung der inneren Dilatationskräfte. Ausgekochte Flüssigkeiten geben selbstverständlich ebenfalls keine Luftbläschen.

### 3. Chemische Wirkungen.

Die zitternden Luftbläschen zeigen nun eine auffallende und sehr merkwürdige chemische Wirkung. Der in ihnen enthaltene Sauerstoff wird nämlich auf noch unklare Weise, vielleicht durch Reibungselektrizität, zum Teil in eine aktive Form überführt und vermag nun eine Reihe von Oxydationen auszuführen, zu denen er sonst nicht imstande ist<sup>33)</sup>. So entfärbt sich im Ultraschallfeld eine Reihe lufthaltiger organischer Farbstofflösungen allmählich, aus Halogensalzlösungen und einer Reihe organischer Halogenverbindungen werden geringe Mengen Halogen in Freiheit gesetzt und können mit Jodkaliumstärke nachgewiesen werden, verdünnte Permanganatlösungen werden entfärbt, Schwefelwasserstoffwasser wird trüb usw. Alle diese Reaktionen gehen nicht, wenn die Lösung vorher luftfrei oder auch nur sauerstofffrei gemacht worden ist. Verhindert man die Luftbläschenbildung durch Anwendung von überkritischem Druck, so bleiben die Reaktionen auch in lufthaltigen Lösungen aus. Sie sind offenbar an das Auftreten sauerstoffhaltiger Gasbläschen im Ultraschallfeld gebunden. Dagegen ist es nicht notwendig, daß das Reagens schon während der Beschallung anwesend ist, d. h. es genügt, lufthaltiges Wasser zu beschallen und die anderen reagierenden Substanzen erst nachträglich zuzufügen. Schon Schmitt, Johnson und Olson bemerken, daß sich die gleichen Reaktionen auch mit sehr verdünnten Wasserstoffsperoxydlösungen hervorrufen lassen, und die Annahme einer intermediären  $H_2O_2$ -Bildung lag nahe. In der Tat konnte Beuthe in lufthaltigem, ultraschallbestrahltem destilliertem Wasser diese Substanz mit Titanschwefelsäure nachweisen. Andererseits haben Liu und Wu darauf aufmerksam gemacht, daß es auch einige Ultraschalloxydationen gibt, die mit Wasserstoffsperoxyd selbst in höherer Konzentration nicht erzielt werden können. Die  $H_2O_2$ -Bildung kann demnach nicht der primäre Vorgang sein. Da Permanganat mit Ozon nicht reagiert, so kann auch Ozon nicht das primär gebildete Produkt sein. Der Sauerstoff muß auf eine andere Art aktiviert sein. Von Christensen und Samisch<sup>34)</sup> wurde ferner eine starke Herabsetzung der Aktivität der Oxydase

<sup>23)</sup> Szalay, Z. physik. Chem. Abt. A. **164**, 234 [1933].  
<sup>24)</sup> Claus, Z. techn. Physik **15**, 74 [1934]; **16**, 109 [1935].  
<sup>25)</sup> Dangers, Z. Physik **97**, 34 [1935].  
<sup>26)</sup> Marinesco u. Trillat, C. R. hebld. Séances Acad. Sci. **196**, 858 [1933]; Marinesco u. Reggiani, ebenda **200**, 548 [1935].  
<sup>27)</sup> Marinesco, ebenda **194**, 1824 [1932]; Freundlich, Rogowski u. Söllner, Kolloid-Beih. **87**, 223 [1933].

<sup>28)</sup> Holmann u. Bauch, Naturwiss. **23**, 35 [1935].  
<sup>29)</sup> Gorbatschew u. Severyn, Kolloid-Z. **78**, 146 [1935].  
<sup>30)</sup> Brandt u. Freund, Z. Physik. **92**, 385 [1934]; **94**, 348 [1935]; Pearson, Proc. physic. Soc. **47**, 136 [1935].

<sup>31)</sup> Die in der Hydrodynamik bekannte Erscheinung der Hohlräumbildung in Flüssigkeiten durch Dehnung wird Kavitation genannt. Sie hat ursprünglich mit dem gelösten Gas nichts zu tun und kann auch in gasfreien Flüssigkeiten auftreten. In der englisch-amerikanischen Literatur wird häufig etwas ungenau der Ausdruck cavitation für die Luftbläschenbildung verwendet. Eine sehr interessante Untersuchung über den Zusammenhang zwischen der echten Kavitation und der emulgierenden Wirkung des Ultraschalls findet man bei Bondy u. Söllner, Trans. Faraday Soc. **31**, 835 [1935].  
<sup>32)</sup> Johnson, J. Physiology **67**, 356 [1929]; Schmitt, Johnson u. Olson, J. Amer. chem. Soc. **51**, 370 [1929] u. a.  
<sup>33)</sup> Schmitt, Johnson u. Olson 1. c.; Liu u. Wu, J. Amer. chem. Soc. **54**, 791 [1932]; **56**, 1005 [1934]; Beuthe, Z. physik. Chem. Abt. A. **168**, 161 [1933]; Physik. Z. **35**, 221 [1934].

<sup>34)</sup> Christensen u. Samisch, Plant Physiol. **9**, 385 [1934].

von Fruchtsäften festgestellt, die ebenfalls mit Wasserstoffsuperoxyd nicht erzielt werden konnte und wahrscheinlich überhaupt keine Oxydationswirkung ist.

Auch eine Stickstoffaktivierung ist gelungen. Nach langer Einwirkung von Ultraschall auf luftgesättigtes Wasser konnte Beuthe Spuren von salpetriger Säure und Ammoniak nachweisen. Außerdem konnten aber bis heute keine neuen chemischen Reaktionen durch Ultraschall erzielt werden. Es ist auch nicht zu erwarten, daß auf diesem Gebiet viele neue Entdeckungen gemacht werden; denn die Druck- und Zerreißkräfte des Ultraschalls sind im Vergleich zu den chemischen Bindekräften sehr schwach und lassen sich auch durch Resonanz nicht ohne weiteres steigern, weil die Frequenz des Ultraschalls viel kleiner ist als diejenige der Molekülschwingungen. Die Luftbläschen dagegen können, wenn sie eine bestimmte Größe erreicht haben, in Resonanzschwingungen geraten, wodurch Druck und Unterdruck lokal bis auf das 15000fache steigen können<sup>35)</sup>. Auch beim Zusammenbruch der Hohlräume bei der schon besprochenen Kavitation können enorme Kräfte frei werden. Durch solche Energieverdichtungen sind vielleicht die chemischen Reaktionen bedingt.

#### 4. Physikalisch-chemische Wirkungen.

Sucht man nach bekannten chemischen Reaktionen, die vom Ultraschall wenigstens ausgelöst oder beschleunigt werden könnten, so wird man besonders an labile Systeme denken. Ein Beispiel dafür ist die photographische Platte im Entwickler, von der wir schon gesprochen haben; sie bildet durch Beschallung einen Schleier. Weitere Beispiele sind vor allem von Richards und Loomis (l. c.) bearbeitet worden. Man wird etwa eine Zündung von Explosivstoffen durch Ultraschall erwarten. Jedoch sind auch dazu die Energien i. allg. zu schwach. Nur bei dem hochsensiblen Jodstickstoff ist es gelungen, durch Ultraschall eine Detonation auszulösen. Ausgeprägter ist die Wirkung auf unterkühlte Lösungen und überhitzte Flüssigkeiten. Eine übersättigte Natriumhyposulfitlösung z. B. kristallisiert aus, wenn sie mit einer schallführenden Glasspitze berührt wird. Überhitzte Flüssigkeiten verdampfen mit explosionsartiger Heftigkeit. Auf langsame Reaktionen scheinen die Ultraschallwellen eine beschleunigende Wirkung auszuüben. Richards und Loomis fanden, daß die Hydrolyse von Dimethylsulfat sowie die Landolt'sche Reaktion durch Ultraschall merklich beschleunigt wird. Derartige Versuche sind jedoch wegen der großen Wärmeempfindlichkeit der Reaktionsgeschwindigkeit schwierig durchzuführen; man muß hier mit Vergleichslösungen, die ebenso rasch erwärmt werden, arbeiten. Die Reaktionsbeschleunigung ist nur gering, soll aber immerhin als spezifische Schallwirkung vorhanden sein.

Von Richards und Loomis wurden ferner Siedepunktniedrigungen durch Ultraschall an Tetrachlorkohlenstoff, Toluol, Äther und Wasser gefunden, die je nach der Intensität des Schalls verschieden sind und bis zu 2° betragen können. Auch der Uniwandlungspunkt des gelben Quecksilberjodids in die rote Modifikation wird durch Ultraschall erniedrigt. Frenzel und Schultes<sup>36)</sup> haben ein schwaches Leuchten lufthaltigen destillierten Wassers im Ultraschallfeld beobachtet. Möglicherweise kann diese Lumineszenz, die bei luftfreiem Wasser nicht auftritt, nähere Aufschlüsse über die Sauerstoffaktivierung bringen.

#### 5. Biologische Wirkungen.

Die sehr zahlreichen Untersuchungen auf biologischem Gebiet können hier nur ganz kurz behandelt werden<sup>37)</sup>.

Schon Langevin hatte beobachtet, daß in der Umgebung seiner energiereichen Schallsender kleinere Fische und Frösche gelähmt und schließlich getötet wurden, und daß beim Eintauchen der Hand in das Wasser Schmerzempfindungen ausgelöst wurden. Hält man sich die Wirkungen des Ultraschalls, die wir bisher besprochen haben, die heftige Hin- und Herbewegung der Wasserteilchen, die dispergierende Wirkung, die Luftbläschenbildung, die Erwärmung usw. vor Augen, so ist eine schädigende Wirkung auf die lebende Zelle auch zu erwarten. Größere Zellen, besonders fadenförmige Gebilde, werden einfach zerrissen. In anderen Zellen löst sich der Chloroplast bzw. das Protoplasma von der Zellwand und wird heftig herumgewirbelt. Die ersten genaueren Untersuchungen in dieser Richtung stammen von Wood und Loomis (l. c.) und von Harvey und Loomis<sup>38)</sup>, die mit Algen, Infusorien, roten Blutkörperchen usw. gearbeitet haben. Bakterien werden infolge ihrer Kleinheit nicht ohne weiteres getötet, jedoch werden auch sie häufig geschädigt. Krankheitserreger z. B. können ihre Virulenz verlieren<sup>39)</sup>, Leuchtbakterien ihre Leuchtfähigkeit<sup>39)</sup>, Hefezellen ihre Vermehrungsfähigkeit<sup>40)</sup>, Milch soll durch starken Schall sterilisiert werden können<sup>41)</sup> usw.

Außer der rein mechanischen Zertrümmerung wird für die Zellschädigung vor allem die Luftbläschenbildung verantwortlich gemacht. Johnson<sup>42)</sup> fand z. B., daß die Zerstörung von roten Blutkörperchen und von einigen Protozoen ausbleibt, wenn durch Überschreitung des kritischen Drucks oder durch vorherige Entfernung des Sauerstoffs die Luftbläschenbildung verhindert wird. Weiter sind die sehr ungleichmäßigen Erwärmungen, die die verschiedenen Bestandteile eines Organismus je nach ihrer Fähigkeit zur Schallabsorption erfahren, und die z. B. zu lokalen Überhitzungen etwa der Lipide führen können, für die lebenshemmende Wirkung des Ultraschalls verantwortlich gemacht worden<sup>43)</sup>.

Auch therapeutische Anwendungen sind schon in Vorschlag gebracht worden. Freundlich, Söllner und Rogowski<sup>44)</sup> zeigen, daß mit Ultraschall eine Erwärmung des Knochenmarks ohne Schädigung möglich ist. Nach Müllwert und Voss<sup>45)</sup> soll es möglich sein, chronische Schwerhörigkeit mit schwachem Ultraschall zu behandeln, jedoch ist diese Methode noch umstritten<sup>46)</sup>. Eine Anwendung der Ultraschallwellen als „Todesstrahlen“ kommt schon deshalb nicht in Frage, weil die Luft, wie wir im I. Teil besprochen haben, als Überträger ungeeignet ist. Schon Wood und Loomis haben Versuche an Mäusen in Luft ausgeführt, konnten aber auch nach 20 min langer Beschallung keine Dauerschädigung der Tiere feststellen.

#### III. Ultraschall als physikalisch-chemisches Forschungsmittel<sup>47)</sup>.

##### 1. Licht im Ultraschallfeld.

Die auffallenden Wirkungen, die der Ultraschall hervorzurufen vermag, sind nicht das einzige Bedeutsame an ihm. Mindestens ebenso wichtig ist es, daß sich der

<sup>35)</sup> Harvey u. Loomis, Nature **121**, 622 [1928].

<sup>36)</sup> Hopwood, Nature **128**, 748 [1931]; Takahashi u. Christensen, Science, New York **79**, 415 [1934]; Stanley, ebenda, **80**, 339 [1934].

<sup>37)</sup> Beckwith u. Olson, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **29**, 262 [1931].

<sup>38)</sup> Gaines u. Chambers, Physiol. Rev. **39**, 862 [1932].

<sup>39)</sup> Johnson, J. Physiology **67**, 356 [1929]; Schnitt u. Uhlemeyer, Proc. Soc. exp. Biol. Med. **27**, 626 [1929].

<sup>40)</sup> Biancani u. Dognon, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **197**, 1693 [1933].

<sup>41)</sup> Freundlich, Söllner u. Rogowski, Klin. Wschr. **11**, 1512 [1932].

<sup>42)</sup> Müllwert u. Voß, Arch. Ohren-, Nasen- u. Kehlkopfheilkunde **119**, 81 [1928].

<sup>43)</sup> Frenzel u. Scheiff, Z. Hals-, Nasen- u. Ohrenheilkunde **31**, 390 [1932]; Perwitzschky, ebenda **34**, 237 [1934].

<sup>44)</sup> Die sehr zahlreichen zu diesem Abschnitt gehörigen Arbeiten können nur zum kleinsten Teil aufgeführt werden. Es sei deshalb nochmals auf die 1. Anmerkung im I. Teil verwiesen.

<sup>35)</sup> Smith, Philos. Mag. J. Sci. [7] **19**, 1147 [1935].

<sup>36)</sup> Frenzel u. Schultes, Z. physik. Chem. Abt. B. **27**, 421 [1934].

<sup>37)</sup> Zusammenfassende Berichte: Harvey, Biol. Bull. **59**, 306 [1930]; Chambers u. Gaines, J. Cell. Comp. Physiol. **1**, 451 [1932]; Haub, Ann. Zymol. [Bruxelles] **2**, 61 [1935].

Ultraschall allmählich zu einem eigenartigen Forschungsmittel der Physik und physikalischen Chemie entwickelt, mit dem manche Fragen beantwortet werden können, die man auf andere Weise bisher nicht hat lösen können. Wesentlich für die bisherige Entwicklung war, daß man die Wellenlänge des Ultraschalls in verschiedenen Medien mit großer Genauigkeit messen konnte<sup>48)</sup>. Man kann in durchsichtigen Medien, vor allem in Flüssigkeiten und festen Stoffen, durch geeignete Beleuchtung und entsprechende Beobachtung den Ultraschall auch unmittelbar sichtbar machen und dadurch die Wellenlänge wesentlich genauer messen als mit Staubfiguren. Und zwar gibt es zwei verschiedene Methoden, deren Grundgedanken wir noch kurz kennenlernen wollen.

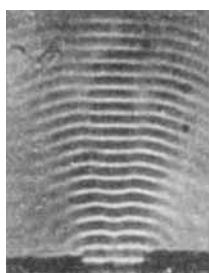


Abb. 2. Schallfeld vor einem rechteckigen Piezoquarz von der Breite  $4,85\lambda$ . Frequenz 3300 kHz. Nach Hiedemann u. Asbach, Ergebni. exakt. Naturwiss. Bd. 14, S. 226 [1935].

index, auch wenn sie nicht besonders stark sind, mit dem bloßen Auge sehen kann. Darauf beruht nun die eine der beiden Methoden, nach der man die im Schallfeld auftretenden periodischen Schlieren sichtbar machen, abbilden und photographieren kann. Die Methode, die in der Physik schon lange unter dem Namen „Töplersche Schlierenmethode“ bekannt ist, wurde von Tawil<sup>49)</sup> zum erstenmal auf Ultraschall angewandt und ist später besonders von Hiedemann<sup>50)</sup> und seinen Mitarbeitern abgeändert und weiterentwickelt worden. Die Wellenlänge kann dabei sehr genau mikroskopisch ausgemessen werden. Abb. 2 zeigt als Beispiel eine Photographie solcher Schlierenfiguren. Die Methode ist nicht nur für stehende Wellen, sondern bei geeigneter (stroboskopischer) Beleuchtung auch für fortschreitende Wellen verwendbar.

Dieselbe Erscheinung, nämlich die periodische Schwankung des Brechungsindex, wird von der zweiten optischen Sichtbarmachungsmethode in ganz anderer Weise ausgenützt. Debye und Sears<sup>51)</sup> und gleichzeitig Lucas und Biguard<sup>52)</sup> haben gezeigt, daß sich die periodische optische Inhomogenität als Beugungsgitter für Licht auswirkt. Läßt man nämlich senkrecht zur Schallstrahlrichtung einen Licht-

strahl durch das Medium fallen, so erhält man auf einem Schirm hinter dem Gefäß außer dem Lichtpunkt des ursprünglichen Lichtstrahls noch ein oder mehrere Beugungsbilder. Das schallbestrahlte Medium wirkt wie ein Strichgitter, und die Bildpunkte des abgebeugten Lichts liegen quer zu der Richtung der Gitterstriche bzw. der Schwingungsebenen, d. h. also in derselben Richtung, in der sich der Schallstrahl fortpflanzt, zu beiden Seiten des unabgebeugten Lichtpunktes. An den abgebeugten Punkten kann also nicht nur die Existenz von Ultraschall im Medium erkannt werden, sondern auch die Fortpflanzungsrichtung. Bär und Meyer<sup>53)</sup> haben diese Tatsache benutzt, um die Ausbreitung des Schalls sichtbar zu machen. Durch einen Lochblendschirm, der eine große Anzahl regelmäßig angeordneter Löcher enthält, wird eine große Zahl von Lichtbündeln ausgeblendet und gewissermaßen als Sonden durch das schallbestrahlte Medium quer zur Schallrichtung geschickt. An den Stellen, wo ein Lichtbündel auf eine beschallte Stelle trifft, wird es zum Teil abgebeugt, an den Stellen, wo kein Schall ist, geht es ungehindert durch. Man erhält also auf einem Schirm hinter dem Medium, auf dem die Lochblende abgebildet wird, eine Reihe von Lichtpunkten in der ursprünglich regelmäßigen Anordnung und an den Stellen, wo das Licht durch Schall gegangen ist, neben diesen noch Beugungspunkte erster, zweiter und höherer Ordnung. An diesen Stellen werden die Punkte in geradlinige Punktreihen aufgespalten, deren Richtung identisch ist mit der Schallrichtung. Je intensiver der Schallstrahl ist, um so mehr Beugungsbilder höherer Ordnung sind noch zu sehen. Abb. 3 zeigt als Beispiel, wie auf diese Weise Lage, Richtung und Intensität von Schallstrahlen sichtbar gemacht werden können. Der von links oben kommende Schallstrahl in Xylol wird etwas über der Mitte des Bildes zum größeren Teil in darunter befindliches Wasser hineingebrochen und zum kleineren Teil an der

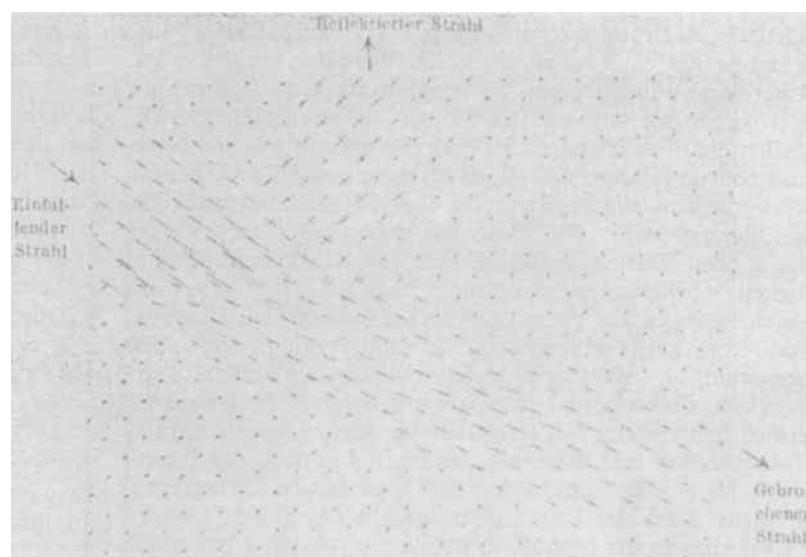


Abb. 3. Brechung eines Ultraschallstrahls an der Grenzfläche p-Xylool (oben) -Wasser (unten). Nach Bär, Helv. physica Acta 6, 577 [1933].

<sup>48)</sup> Vgl. I. Teil. Sichtbarmachung der Wellen mit Staubfiguren und Wellenlängenmessung mit dem akustischen Interferometer.

<sup>49)</sup> Tawil, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **191**, 92, 168 [1930].

<sup>50)</sup> Hiedemann u. Mitarb., eine Reihe von Arbeiten in der Physik. Z. u. Z. Physik. (1933—1935). Streng genommen liefert die Hiedemann'sche Anordnung keine eigentlichen Schlierenaufnahmen, sondern eine direkte optische Abbildung der Schallwellen. Vgl. dazu Bär, Helv. Phys. Acta 8, 591 [1935].

<sup>51)</sup> Debye u. Sears, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **18**, 409 [1932]; Physik. Z. **33**, 849 [1932].

<sup>52)</sup> Lucas u. Biguard, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. **194**, 2132 [1932]; J. Physique Radium **3**, 464 [1932].

Grenzfläche Xylol/Wasser reflektiert. Auch diese Methode ist auf stehende und fortschreitende Wellen anwendbar, auch sie gestattet, die Wellenlänge des Schalls mit großer Genauigkeit zu messen. Wie man allgemein aus der Stärke der Abbeugung des Lichts auf die Gitterabstände schließen kann, so kann man hier aus dem Abstand der Beugungsbilder auf die Abstände der Wellenebenen, also auf die Wellenlänge, schließen.

<sup>53)</sup> Bär u. Meyer, Helv. physica Acta **6**, 242, 570 [1933]; Physik. Z. **34**, 393 [1933].

Aber auch ganz abgesehen von der Wellenlänge ist der sichtbar gemachte Schall an sich natürlich ein vorzügliches Mittel, um die Ausbreitungsgesetze des Schalls, die Brechung, Reflexion, den Durchgang durch Platten usw., zu untersuchen. Wir haben in Abb. 3 schon ein Beispiel dafür kennengelernt. Abb. 2 zeigt einen Schallstrahl, der von einer Quarzplatte von der Breite 4,85  $\lambda$  ausgeht und dementsprechend (vgl. I, 3) ziemlich stark von der Geradlinigkeit abweicht. Auch technische Schallausbreitungsprobleme, die theoretisch nicht lösbar sind, z. B. die akustische Wirkung von Vortragssälen oder von Schalltrichtern, können an kleinen Modellen studiert werden, indem man Modell und Wellenlänge in gleichem Maßstab verkleinert. Diese Anwendung kann auch für den Chemiker von Bedeutung sein, wie der interessante Vorschlag von Sokoloff<sup>54)</sup> zeigt, Metallwerkstücke auf Gußfehler, Hohlräume, Sprünge u. dgl. zu untersuchen. Man durchstrahlt das zu untersuchende Stück mit Ultraschall, indem man einen mit Transformatorenöl eingeriebenen schwingenden Piezoquarz anpreßt. Der Schall wird, nachdem er das Werkstück durchlaufen hat, in ein auf der andern Seite angepreßtes Gefäß mit Terpentinöl geleitet und in diesem durch Lichtbeugung sichtbar gemacht. War in dem Stück ein Gußfehler, so wirkt dieser auf die Ausbreitung des Schalls störend, was sich dann hinter dem Gußstück sofort durch Unregelmäßigkeiten im Beugungsbild bemerkbar macht. Die Methode ist vor allem für größere Werkstücke von Bedeutung, bei denen eine Röntgen-durchleuchtung wegen der allzu großen Absorption der Röntgenstrahlen nicht mehr anwendbar ist. Da der Schall auch von dicken Metallschichten fast nicht absorbiert wird, ist der neuen Methode durch die Dicke des Metallstücks praktisch keine Grenze gesetzt.

Schließlich sei noch kurz erwähnt, daß auch Röntgenstrahlen durch Ultraschall in besonderer Weise beeinflußt werden. Fox und Carr<sup>55)</sup> fanden, daß man bei piezoelektrisch schwingenden Quarzplatten mit Röntgenstrahlen stärkere Laue-Reflexe erhält als bei ruhenden. Der Befund wurde von anderer Seite<sup>56)</sup> mehrmals bestätigt. Die Intensitätssteigerung der Röntgeninterferenzen ist zum Teil sehr groß (bis auf das 10fache) und röhrt wahrscheinlich daher, daß die mechanischen Schwingungen Störungen in der Gitteranordnung hervorrufen, und daß dadurch Interferenzen wirksam werden, die bei vollkommener Gitteranordnung zur Auslöschung führen.

## 2. Bestimmung der Kompressibilität von Flüssigkeiten.

Durch die leichte und genaue Meßbarkeit der Wellenlänge  $\lambda$  und der Frequenz  $v$  des Ultraschalls in den verschiedensten Medien kann auch die Schallgeschwindigkeit  $V = \lambda v$  in den verschiedensten Stoffen verhältnismäßig einfach bestimmt werden. Nun besteht aber zwischen der Fortpflanzungsgeschwindigkeit  $V$  des Schalls und dem Elastizitätsmodul  $e$  des Mediums der bekannte einfache Zusammenhang

$$V = \sqrt{\frac{e}{\rho}},$$

wo  $\rho$  die Dichte des Mediums ist. In Flüssigkeiten und Gasen ist der Elastizitätsmodul identisch mit dem reziproken Wert der Kompressibilität. Es ist daher naheliegend, die Wellenlängenmessung des Schalls zu Kompressibilitätsbestimmungen heranzuziehen. Tatsächlich ist dies eine Methode, die in vielen Fällen zu genaueren Resultaten führt als unmittelbare Kompressibilitätsmessungen.

<sup>54)</sup> Sokoloff, Physik. Z. **36**, 142 [1935].

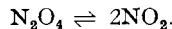
<sup>55)</sup> Fox u. Carr, Physic. Rev. (2) **37**, 1622 [1931].

<sup>56)</sup> Fox u. Cork, ebenda (2) **38**, 1420 [1931]; Colby u. Harris, ebenda **42**, 733 [1932]; **43**, 562 [1933]; **46**, 445 [1934]; Nishikawa, Sakisaka u. Sumoto, Sci. Pap. Inst. physic. chem. Res. **25**, 20 [1934]; Klauer, Physik. Z. **36**, 208 [1935] u. a.

So war es bisher durch unmittelbare Messung nicht möglich, die Kompressibilität stark verdünnter Elektrolytlösungen von derjenigen des reinen Wassers zu unterscheiden. Die Theorie der starken Elektrolyte, die dafür ganz bestimmte Aussagen macht, konnte also daraufhin nicht geprüft werden. Es ist nun in neuester Zeit Szalay<sup>57)</sup> mit Hilfe der Lichtbeugung an Ultraschall und ebenso Falkenhagen und Bachem<sup>58)</sup> mit Hilfe der Hiedemannschen Sichtbarmachung gelungen, die Kompressibilität einer Reihe verdünnter Elektrolytlösungen zu messen und die Aussagen der Theorie zu bestätigen. Auch an Nichtelektrolytlösungen wurden Messungen ausgeführt.

## 3. Bestimmung sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeiten.

Der nahe Zusammenhang zwischen den elastischen Eigenschaften des Mediums und der Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls hat nun noch zu einer überraschenden und sehr interessanten reaktionskinetischen Anwendung geführt. Es handelt sich dabei um chemische Gleichgewichte in Gasen, die sich so rasch einstellen, daß ihre Einstellgeschwindigkeit mit den üblichen Methoden längst nicht mehr gemessen werden kann. Wir betrachten ein druck- oder temperaturabhängiges Gasgleichgewicht, z. B. das Dissoziationsgleichgewicht des Stickstofftetroxyds



Setzen wir ein solches im Gleichgewicht befindliches Gasgemisch der Einwirkung von Schall aus, so heißt dies, daß sich in ihm rasch wechselnde Stellen höheren bzw. niedrigeren Drucks und infolge der Kompressionswärme auch Stellen höherer bzw. niedrigerer Temperatur befinden. An diesen Stellen verschiebt sich das Gleichgewicht infolge seiner Temperatur- und Druckabhängigkeit etwas, vorausgesetzt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit so groß ist, daß die Verschiebung dem raschen Wechsel der Druckwellen folgen kann. Erfolgt der Druckwechsel zu rasch, d. h. ist die Frequenz des Schalls zu groß, so ändert das Gas seine Zusammensetzung nicht. Nun gibt aber nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang das Gleichgewicht dem Druck nach, d. h. das Gas ist kompressibler, wenn sich das Gleichgewicht nachstellen kann, als wenn dies nicht der Fall ist. Daraus folgt, daß der Elastizitätsmodul und damit die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in dem Gasgemisch kleiner ist, wenn die Frequenz des Schalls sehr niedrig ist, als wenn sie sehr hoch ist. Sobald die Gleichgewichtseinstellung dem Wechsel der Druckwellen nicht mehr nachkommt, wird das Gas weniger kompressibel, und die Schallgeschwindigkeit steigt auf einen höheren Wert; man erhält eine Dispersion der Schallgeschwindigkeit mit der Frequenz. Tragen wir die bei verschiedenen Frequenzen gemessenen Schallgeschwindigkeiten  $V$  (bzw. wie in der Figur  $V^2$ ) gegen die zugehörigen Frequenzen  $v$  (bzw.  $\log v$ ) auf, so erhalten wir Kurven von nebenstehendem Typus (Abb. 4). Die Frequenz  $v_w$  des Wendepunktes kann zur Bestimmung der Geschwindigkeitskonstante der Gleichgewichtseinstellung herangezogen werden, denn bei ihr ist die Raschheit des Druckwechsels vergleichbar mit der Raschheit der Gleichgewichtseinstellung.

Auf diese Weise haben Richards und Reid<sup>59)</sup> für den  $\text{N}_2\text{O}_4$ -Zerfall bei  $25^\circ$  und 260 mm Hg eine Geschwindigkeits-

<sup>57)</sup> Szalay, Physik. Z. **35**, 639 [1934].

<sup>58)</sup> Falkenhagen u. Bachem, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41**, 570 [1935]; Nature **135**, 830 [1935].

<sup>59)</sup> Richards u. Reid, J. chem. Physics **1**, 114, 737 [1933].

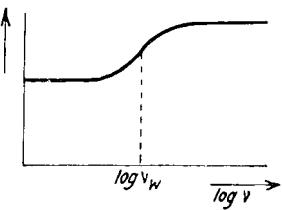


Abb. 4.

konstante von  $5,3 \cdot 10^4$  und eine Aktivierungswärme von 13,9 kcal berechnet. Dieser Zerfall ist aber bisher die einzige untersuchte chemische Reaktion geblieben, und auch bei ihr ist das Resultat noch unsicher. Teeter<sup>60)</sup>, der ähnliche Versuche ausgeführt hat, zieht es vor, keine Geschwindigkeitskonstante zu berechnen und glaubt überhaupt, daß die Schallmethode zur Messung von Geschwindigkeitskonstanten die Hoffnungen ihrer Befürworter nicht erfüllen könne. Die Hauptschwierigkeit der Methode liegt darin, daß auch schon die reinen Gase für sich Schalldispersion zeigen, was natürlich die Deutung der gefundenen Dispersion außerordentlich erschwert.

Es mag zunächst merkwürdig erscheinen, daß auch an reinen Gasen, in denen natürlich keine chemische Reaktion stattfindet, eine Dispersion der Schallgeschwindigkeit gefunden werden soll. Doch liegen hier die Verhältnisse ganz ähnlich. Die Schalldispersion ist sogar fast ausschließlich an reinen Gasen oder an Mischungen von Gasen, die chemisch nicht miteinander reagieren, bearbeitet worden<sup>61)</sup>.

Chemisch betrachtet ist ein reines Gas freilich einheitlich; energetisch betrachtet jedoch — und darauf kommt es hier genau so an — besteht es aus mehreren Sorten verschieden angeregter Moleküle. Wir wissen, daß bei tiefen Temperaturen die Wärmeenergie eines Gases ausschließlich aus translatorischer Bewegungsenergie der Moleküle besteht. Bei etwas höheren Temperaturen nehmen mehratomige Moleküle jedoch allmählich Rotationsquanten und bei noch höherer Temperatur außerdem noch Schwingungsquanten auf. Diese verschiedenen angeregten Moleküle stehen in einem temperaturabhängigen molekularkinetischen Gleichgewicht miteinander derart, daß die Konzentration der höher angeregten Moleküle bei höherer Temperatur zunimmt. Darnach ist der Parallelismus mit einem temperaturabhängigen chemischen Gleichgewicht vollkommen. Wird das Gas langsam komprimiert, so hat die dabei entstehende Kompressionswärme, die dem Gas zunächst als translatorische Energie zugeführt wird, genügend Zeit, sich gleichgewichtsmäßig auch in Rotations- und Schwingungsenergie umzusetzen. Nach dem Prinzip vom kleinsten Zwang bedeutet dies, daß Druck und Temperatur nicht ganz so stark steigen, wie ohne Gleichgewichtsverschiebung. Das Gas ist mit Gleichgewichtsverschiebung kompressibler als ohne diese. Arbeitet man nun mit so hochfrequentem Schall, daß der Austausch von Translations-, Rotations- und Schwingungsenergie den raschen Druckschwankungen nicht mehr folgen kann, so wird die Kompressibilität kleiner und damit die Schallgeschwindigkeit größer. Man erhält genau dieselbe typische Dispersionskurve wie bei einem chemischen Gleichgewicht, und die Frequenz  $v_w$  des Wendepunkts ist ein Maß für die Anregungsgeschwindigkeit, d. h. für die Zeitdauer, die zur Einstellung des molekularkinetischen Gleichgewichts notwendig ist. Selbstverständlich kann diese Einsteldauer für verschiedenartige Anregungen verschieden sein, und man erhält dann treppenförmige Dispersionskurven. Eine genauere Behandlung der Dispersionstheorie kann natürlich hier nicht gebracht werden<sup>62)</sup>, es sei nur noch darauf hingewiesen, daß an den Anstiegstellen der Dispersionskurve immer auch eine besonders starke Schallabsorption auftritt, deren Maximum im selben Frequenzgebiet liegt wie der Wendepunkt der Dispersionskurve und ebenfalls gemessen werden kann<sup>63)</sup>.

Dispersions- und Absorptionsmessungen sind in großer Anzahl und mit den verschiedensten Gasen ausgeführt worden. Sämtliche beobachteten Dispersions lassen sich durch Anregung von Schwingungsquanten erklären, während die Rotationsanregung offenbar sehr

<sup>60)</sup> Teeter, J. chem. Physics **1**, 251 [1933].

<sup>61)</sup> Entdeckung des Dispersionseffekts: Pierce, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **60**, 271 [1925]. Deutung: Herzfeld u. Rice, Physic. Rev. **31**, 691 [1928]. Erste systematische Bearbeitung: Kneser u. Mitarb., Ann. Physik **1931** ff.

<sup>62)</sup> Vgl. dazu vor allem Kneser, Ann. Physik **11**, 761 [1931], **16**, 360 [1933]. Der Parallelismus zwischen chemischer Reaktion und Anregungsvorgang wird besonders deutlich von Rutgers, Ann. Physik **16**, 350 [1933] herausgearbeitet.

<sup>63)</sup> Zusammenfassender Bericht über molekulare Schallabsorption in Gasen s. Kneser, Z. techn. Physik **16**, 213 [1935].

viel rascher verläuft und sich deshalb im beobachtbaren Frequenzgebiet noch nicht bemerkbar gemacht hat. In allgemeinen tritt die Dispersion im Ultraschallgebiet bei Frequenzen von der Größenordnung 100—1000 kHz auf. Das entspricht einer mittleren Einstellzeit der Schwingungsquanten von der Größenordnung  $10^{-6}$  s. Würde jeder Zusammenstoß der Moleküle auch zur Anregung der Schwingungen führen, so müßte die Einstellung viel rascher vor sich gehen. Beim Stickoxydul z. B. führt nur jeder 5000ste Stoß zur Anregung eines Schwingungsquants, und es sind 5000 Stöße notwendig, bis sich das Schwingungsquant wieder in translatorische Bewegung zurückverwandelt<sup>64)</sup>. Interessant ist, daß die Elemente der Luft, Stickstoff und Sauerstoff, nach Eucken, Mücke und Becker<sup>65)</sup> sowie auch Kneser und Knudsen<sup>66)</sup> eine so kleine Anregungsgeschwindigkeit haben, daß die Dispersions- und anomale Absorption schon im Hörfeld auftritt. Hier sind nahezu 1 Million Zusammenstöße erforderlich, bis einmal die Translations- in Schwingungsenergie umgesetzt wird.

Besonders interessant sind ferner die Messungen an Gasmischungen. Es genügen oft schon ganz geringe Mengen eines beigemischten Fremdgases, um das Dispersionsgebiet beträchtlich zu verschieben, weil die Fremdmoleküle bei ihren Zusammenstößen mit den Eigenmolekülen des Gases unter Umständen die Energieumwandlung leichter vollziehen und deshalb als Energieüberträger wirken. Beispielsweise bewirkt ein geringer HCl-Zusatz zu Chlor eine kräftige Steigerung der Anregungsgeschwindigkeit, und man kann daraus berechnen, daß die Zusammenstöße der HCl-Moleküle mit den Cl<sub>2</sub>-Molekülen für die Anregung etwa 300 mal wirksamer sind, als diejenigen zwischen den Cl<sub>2</sub>-Molekülen unter sich<sup>67)</sup>. Die Betrachtungen von Frank und Eucken<sup>68)</sup> und die Versuchsergebnisse von Eucken und Becker und von Eucken und Jaacks<sup>69)</sup> sprechen dafür, daß dabei die chemische Affinität zwischen den Stoßpartnern von ausschlaggebender Bedeutung ist. Je größer die Affinität der Moleküle zueinander ist, desto leichter tauschen sie auch Anregungsenergie aus. Setzt man z. B. zu Chlor geringe Mengen von Kohlenoxyd, so ist dieser Zusatz für die Stoßanregung mehrere hundertmal wirksamer als eine gleich große Beimischung von Stickstoff. Kohlenoxyd- und Stickstoffmoleküle sind zwar hinsichtlich ihrer physikalischen Eigenschaften außerordentlich ähnlich, hinsichtlich ihrer chemischen Affinität zum Chlor aber sehr unähnlich. Bedenkt man, daß der Anregungsvorgang gewissermaßen die erste Stufe zur chemischen Reaktion, also ein Zwischending zwischen mechanischem Stoß und chemischer Reaktion ist, so erkennt man, daß hier auch der chemischen Forschung durch die Dispersionsmessungen ein neues Feld erschlossen ist. Man kann durch den Ultraschall über die feineren Wirkungen der Moleküle aufeinander verhältnismäßig direkt zu Erkenntnissen gelangen, die man früher nur schwierig und ungenau aus Fluoreszenzmessungen oder reaktionskinetischen Daten erschließen konnte. Gerade für die Reaktionskinetik und die Aufklärung der Aktivierungsvorgänge bieten derartige Dispersionsmessungen ein großes Interesse.

#### 4. Bestimmung der Masse von Ionen.

Zum Schluß wollen wir noch eine Voraussage kennenlernen, die zwar bis heute noch nicht experimentell bestätigt ist, die aber gerade für den Chemiker von Interesse ist. Debye<sup>70)</sup> hat nämlich gezeigt, daß man mit Hilfe von Ultraschall die Masse von Ionen in einer Lösung bestimmen

<sup>64)</sup> Kneser u. Zühlke, Z. Physik **77**, 649 [1932].

<sup>65)</sup> Eucken, Mücke u. Becker, Naturwiss. **20**, 85 [1932]; Z. physik. Chem. Abt. B **20**, 467 [1933].

<sup>66)</sup> Kneser u. Knudsen, Ann. Physik (5) **21**, 682 [1934].

<sup>67)</sup> Eucken u. Becker, Z. physik. Chem. Abt. B **27**, 235 [1934].

<sup>68)</sup> Frank u. Eucken, ebenda **20**, 460 [1933].

<sup>69)</sup> Eucken u. Jaacks, ebenda **30**, 85 [1935].

<sup>70)</sup> Debye, J. chem. Physics **1**, 679 [1933].

könnte und zwar würde man darnach die gesamte Masse eines Ions einschließlich seiner Hydrat- oder Solvathülle erhalten. Da die Masse des nackten Ions meist bekannt ist, könnte man damit die Hydratation oder allgemein die Solvation von Ionen bestimmen. Der Grundgedanke ist sehr einfach. Die durch den Schall in Longitudinalschwingungen versetzte Flüssigkeit nimmt die Ionen durch Reibung mit. Dieser Mitnahme widersetzt sich die Trägheit der Masse der Ionen. Zwar ist, wie die Rechnung zeigt, das Beharrungsvermögen der Ionen i. allg. gering gegenüber den Reibungskräften, so daß die Ionen im großen ganzen glatt mit der Flüssigkeit hin und her schwimmen. Etwas aber wirkt sich das Beharrungsvermögen doch aus; die Ionen hinken etwas hinter den Flüssigkeitsteilchen her, und zwar um so stärker, je größer ihre Masse ist. Wenn also eine Lösung zwei Ionensorten von verschiedener

Masse enthält, so werden diese im Schallfeld verschieden stark nachhinken, d. h. sie werden mit einer Phasenverschiebung gegeneinander schwingen, die um so größer ist, je größer der Massenunterschied der beiden Ionen ist. Dadurch aber entstehen in der Flüssigkeit periodische Ladungsanhäufungen und, damit unmittelbar zusammenhängend, periodische Potentialschwankungen, die gemessen werden können, und die ein Maß für die Massendifferenz der beiden Ionensorten sind. Die Potentialschwankungen sind allerdings nur klein, aber immerhin messbar.

Selbstverständlich gibt es noch eine ganze Reihe weiterer Möglichkeiten, Ultraschall als physikalisch-chemisches Forschungsmittel zu verwenden. Die Untersuchungen darüber sind aber zum Teil erst im Gange, zum Teil wohl auch aus anderen Gründen nicht veröffentlicht worden. [A. 4.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Deutsche Chemische Gesellschaft Berlin.

Sitzung vom 13. Januar 1936.

O. Hahn, L. Meitner (unter experimenteller Mitarbeit von F. Straßmann): „Künstliche radioaktive Atomarten aus Uran und Thor.“ (Vorgetragen von O. Hahn.)

Die Elemente mit den höchsten Ordnungszahlen im Periodischen System sind die Elemente 90, 91 und 92, das Thorium, das Protactinium und das Uran. Von ihnen entsteht das Protactinium erst durch radioaktiven Zerfall aus dem Uranisotop Actinouran. Von diesen Elementen mit den höchsten Ordnungszahlen leiten sich die zahlreichen radioaktiven Atomarten ab, wie z. B. das Radium, das Polonium, das Mesothor und die aktiven Niederschläge. Entsprechend ihrer Halbwertszeit entstehen sie alle durch radioaktiven Zerfall dauernd aus ihren Muttersubstanzen und zerfallen wieder.

Zu diesen natürlichen radioaktiven Atomarten kommen seit der jüngsten Zeit künstliche radioaktive Atomarten hinzu, die man als aktive Isotope von fast allen gewöhnlichen chemischen Elementen herstellen kann.

Im Jahre 1934 hat das Ehepaar Curie-Joliot gefunden, daß beim Beschießen leichter Elemente mit  $\alpha$ -Strahlen neben dem von Rutherford entdeckten Atomzertrümmerungs-Prozeß, nämlich dem Einfangen des  $\alpha$ -Teilchens, Abspaltung eines Protons und Bildung eines anderen bekannten stabilen Atomkerns, noch ein zweiter Prozeß stattfindet: unter Aussendung eines Neutrons wird eine instabile Atomart gebildet, aus der dann erst durch weitere Aussendung eines Positrons wieder eine bekannte stabile Atomart entsteht. Während aber die Beschießung mit  $\alpha$ -Strahlen nur bei den leichten Elementen gelingt und dabei zur Bildung künstlicher radioaktiver Atomarten führen kann, hat Fermi bald darauf gezeigt, daß durch die Bestrahlung mit Neutronen fast bei allen Elementen künstliche radioaktive Atomarten gebildet werden, die sich alle unter Aussendung von  $\beta$ -Strahlen wieder in bekannte stabile Atomarten umwandeln. Durch die Aufnahme des Neutrons in den ursprünglichen Atomkern ist die Bildung dreier verschiedener künstlich radioaktiver Atomarten möglich, je nachdem, ob gleichzeitig ein  $\alpha$ -Teilchen oder ein Proton oder gar kein Atombruchstück abgespalten wird. Die beiden ersten genannten Bildungswägen treten nur bei den leichten Elementen auf. Der dritte Weg dagegen, der durch Aufnahme eines Neutrons ohne Abspaltung eines Atombruchstückes zur Bildung einer radioaktiven, mit dem bestrahlten Element isotopen Atomart führt, tritt außer bei den leichten Elementen auch bei den schweren Elementen auf, und zwar bei letzteren ausschließlich. Wie Fermi gezeigt hat, läßt sich dieser dritte Prozeß, die Isotopenbildung, durch Zwischenschalten wasserstoffhaltiger Substanzen zwischen Neutronenquelle und zu bestrahlendem Element wesentlich verstärken; die Neutronen verlieren beim Zusammenstoß mit den gleich schweren Wasserstoffkernen erheblich an Energie, und gerade die langsamsten Neutronen sind zur Isotopenbildung befähigt.

Alle diese beim Bestrahlung von Elementen mit Neutronen auftretenden Erscheinungen wurden von Fermi und seinen Mitarbeitern geklärt.

Einer gesonderten Behandlung bedürfen jedoch die Erscheinungen, die sich bei der Neutronenbestrahlung der eingangs erwähnten Elemente mit den höchsten Ordnungszahlen zeigen.

Bei der Bestrahlung von Uran durch Neutronen hatte Fermi<sup>1)</sup> die Bildung von vier  $\beta$ -strahlenden Körpern beobachtet, nämlich zwei mit sehr kurzer, einen mit 13 min und einen mit ~ 100 min Halbwertszeit. Da bei allen anderen schweren Elementen ausschließlich der dritte Weg, nämlich die Isotopenbildung, beobachtet worden war, schloß Fermi hier auf eine Bildung eines radioaktiven Uranisotops. Bei dem darauf folgenden  $\beta$ -Zerfall konnte sich jedoch nicht wie sonst ein bekanntes stabiles Element höherer Ordnungszahl bilden, sondern es mußte daraus ein ebenfalls instabiles Element 93 entstehen. Aus diesem Grunde nahm Fermi an, daß die beiden bei der Bestrahlung von Uran auftretenden 13-min- und 100-min-Körper einem Element jenseits Uran zuzuordnen seien und weiterhin, daß sie vermutlich miteinander isotop sind. Bei dieser Untersuchung wurde nur kurze Zeit bestrahlt, um nicht durch die natürlichen radioaktiven Folgeprodukte des Urans (UX und UZ) gestört zu werden.

Auf Grund von Fällungsversuchen mit Protactinium glauben dann v. Grosse und Agruß<sup>2)</sup>, den 13-min-Körper dem Element 91 zuordnen zu müssen.

Eine ausführliche Untersuchung von O. Hahn und L. Meitner konnte nun in diese widerspruchsvollen und komplizierten Verhältnisse eine gewisse Klärung bringen<sup>3)</sup>. Sie wurde ermöglicht durch entsprechende chemische und radioaktive Reinigung des zu bestrahlenden Urans, Ausdehnung der Bestrahlungszeiten und weitgehende Verwendung von Fällungs- bzw. Trennungsreaktionen. Die Ergebnisse sind nunmehr folgende:

1. Durch Abtrennung von zugegebenem UZ (als Indicator für das Element 91) von dem 13-min-Körper wurde bewiesen, daß letzterer kein Protactiniumisotop ist. Hahn und Meitner finden dabei eine etwas größere Halbwertszeit als 13 min.
2. Durch verschiedene Fällungs- und Abscheidungsmethoden konnte der 13-min-Körper von dem Fermischen 100-min-Körper abgetrennt werden, die beiden sind also sicher nicht isotop.
3. Nach seinen chemischen Reaktionen handelt es sich bei dem 13-min-Körper sehr wahrscheinlich um das Element 93.
4. Durch Veränderung der Bestrahlungsdauer konnte gezeigt werden, daß der Fermische 100-min-Körper aus drei verschiedenen  $\beta$ -Strahlern mit den Halbwertszeiten 70—80 min ~ 12 h und 3 Tage besteht. Durch Fällungsreaktionen, wurde sichergestellt, daß diese drei Halbwertszeiten keinem Isotop der Elemente 86 bis 92 zuzuordnen sind, alle drei Körper zeigen Reaktionen der Platinmetalle.

<sup>1)</sup> E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti u. E. Segré, Proc. Roy. Soc., London, Ser. A, **146**, 483 [1934]. E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti u. E. Segré, ebenda **149**, 522 [1935] und Ricerca Scientifica (VI) I, 7 [1935].

<sup>2)</sup> A. v. Grosse und M. S. Agruß, Nature **134**, 773 [1934].

<sup>3)</sup> Die bisherigen Veröffentlichungen hierüber sind: O. Hahn und L. Meitner, Naturwiss. **23**, 37 [1935]; O. Hahn und L. Meitner, ebenda **23**, 230 [1935]. O. Hahn, L. Meitner u. F. Straßmann, ebenda **23**, 544 [1935].