

Neueres über die Anwendung von Ultraschall in der Chemie*)

Von Prof. Dr. G. SCHMID

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und Elektrochemie der T. H. Stuttgart

Ultraschallwellen sind bekanntlich Schallwellen, deren Frequenz über der oberen menschlichen Hörgrenze, also über etwa 20000 Schwingungen in der Sekunde, liegt. Jenseits dieser Hörgrenze liegt noch ein ausgedehntes Reich der Töne, von denen zwar niemand etwas hört, die man aber noch bis etwa 15 Oktaven über die Hörgrenze hinaus experimentell herstellen und nachweisen kann. Ja, man kann sogar seit etwa 25 Jahren Ultraschallwellen von ganz außerordentlicher Intensität erzeugen, die um viele Größenordnungen höher liegen, als wir vom gewöhnlichen Schall beim Sprechen gewohnt sind. Die verhältnismäßig einfache Herstellbarkeit eines so hochintensiven Ultraschalls hat in den letzten 15 Jahren zur Entdeckung einer Reihe überraschender Wirkungen des Ultraschalls auf Stoffe und Stoffsysteme geführt, die in das Fachgebiet der Chemie fielen, und die meist weniger eine Angelegenheit der hohen Frequenz des Ultraschalls als vielmehr der hohen Intensität waren, d. h. man konnte sie nachträglich auch im Hörbereich erzielen, wenn man dort nur eben auch dafür sorgte, daß die Intensität auf eine entsprechende Höhe gesteigert wurde¹⁾. Daneben aber erwies sich bald auch der schwache Ultraschall, der keine dauernden Veränderungen in der Materie hinterließ, als ein hervorragendes Forschungsmittel in der Hand des Physikochemikers, und zwar diesmal dank seiner hohen Frequenz.

Die überraschenden Wirkungen und Forschungsergebnisse wurden dann wohl zum Anlaß, daß die Bedeutung des Ultraschalls für die Chemie eine Zeitlang überschätzt wurde und daß man vielleicht mancherorts zu großen Hoffnungen auf ihn setzte. Die Enttäuschung konnte nicht ausbleiben, und so scheint es, daß heute die Bedeutung des Ultraschalls für die Chemie vielfach eher unterschätzt wird, obgleich gerade auch die jüngste Zeit nicht arm an neuen Forschungsergebnissen auf diesem Gebiet gewesen ist.

Es sind wohl weniger die Wirkungen des intensiven Ultraschalls, die uns noch viele neue Überraschungen bescherten werden, als vielmehr die methodischen Möglichkeiten der Verwendung des schwachen, aber hochfrequenten Ultraschalls zu Meßzwecken, die bisher noch nicht annähernd ausgeschöpft sind und die mehr und mehr die „Phonochemie“ als wertvolle Ergänzung neben ihre älteren und entwickelteren Schwestern, die Thermochemie, die Elektrochemie, die Photochemie usw., treten lassen.

Nachdem über die älteren Ergebnisse in dieser Zeitschrift bereits ausführlich und zusammenfassend berichtet worden ist²⁾, sei im folgenden ein kurzer, notwendig sehr unvollständiger Überblick über die Ergebnisse der phonochemischen Forschung der letzten 5 Jahre gegeben.

Methodisches.

1. Erzeugung. Man kann bekanntlich im Reagensglas mit intensivem Ultraschall eine Anzahl Wirkungen hervorbringen, die von allergrößter technischer Bedeutung wären, wenn sie sich wirtschaftlich ins Großtechnische übersetzen ließen. Man denke nur daran, daß es im Reagensglas mit Ultraschall gelingt, fast jede beliebige Flüssigkeit in einer anderen zu emulgieren, überhaupt kolloide Zerteilungen aller Art zu erzeugen, Kornverfeinerungen bei Kristallisationsprozessen zu erzielen, Abgase fast augenblicklich zu entstauben, gashaltige Glas- oder Metallschmelzen rasch zu entgasen, makromolekulare Substanzen abzubauen, das Potential elektrochemischer Gasabscheidungsprozesse stark zu verschieben, die Metallpassivität zu beseitigen usw. Leider aber

scheiterten die Versuche, die erstaunlich vielseitigen Wirkungen für großtechnische Zwecke nutzbar zu machen, bisher meist an der kostspieligen Erzeugung und verlustreichen Übertragung des Ultraschalls auf das Reaktionsgut.

Zur Erzeugung des Ultraschalls benutzte man Quarzkristalle, die in einem elektrischen Wechselfeld in ihrer mechanischen Eigenschwingung erregt wurden, oder ferromagnetische Stäbe oder Röhren, die durch ein magnetisches Wechselfeld in kräftige mechanische Schwingungen versetzt wurden. Handliche Geräte für Laboratoriumsversuche sind seit kurzem auch im Handel zu haben. Das Schwierige und Kostspielige ist nun meist nicht einmal so sehr die Erzeugung des Ultraschalls an sich, sondern vielmehr die Übertragung auf das zu beschallende Gut; denn hier gilt es fast immer, unangenehme Gefäßwandungen zu überwinden, die meist den Ultraschall stark reflektieren, hier gilt es, die verschiedenen Teile: Schallerzeuger, Überträger, Gefäßwandung, Beschallungsgut, die ein kompliziertes, mehr oder weniger eng oder lose gekoppeltes mechanisches Schwingungssystem darstellen, in ihren Abmessungen auf Resonanz abzustimmen. Es geht nicht an, etwa einfach einen kräftigen Schallgenerator in der Nähe des Beschallungsgerätes aufzustellen und die Luft als Überträger zu benutzen. Denn die Luft scheidet als Schallüberträger zwischen dichten Medien vollkommen aus, weil der Ultraschall über die Grenzfläche Gas/Dichtes Medium nicht ohne gewaltige Schwächung hinwegkommt und außerdem auch in der Luft stark absorbiert wird.

Die großtechnische Anwendung des Ultraschalls würde sofort in ganz anderem Umfang einsetzen, wenn es gelänge, das Beschallungsverfahren zu vereinfachen bzw. zu verbilligen. Es scheint, daß wenigstens für metallkundliche Anwendungen in letzter Zeit ein neuer gangbarer Weg gefunden worden ist.

W. Esmarch, T. Rummel u. K. Beuher³⁾ haben vor knapp 2 Jahren berichtet, daß sie nach einem elektrodynamischen Prinzip Ultraschall unmittelbar in Metallschmelzen erzeugen konnten. Das Metall wurde einfach in einem Induktionsofen im keramischen Tiegel geschmolzen, und dabei wurde dem Wechselstrom der Induktionsspule ein kräftiger Gleichstrom überlagert. Die in der Schmelze induzierten Wechselströme zusammen mit dem statischen Magnetfeld des Gleichstroms führen dann zu einer Erregung mechanischer Schwingungen. Dabei wird also der Ultraschall bzw. Hörschall (10 kHz) in einfacher Weise unmittelbar in der Schmelze erzeugt, so daß die großen Verluste und Schwierigkeiten, die bei der Übertragung des Schalls vom Erzeuger zum Gut auftreten, vollständig wegfallen. Die Verfasser erhielten mit einer behelfsmäßigen Anordnung an Chargen von 4 l Metallschmelze immerhin Beschallungsintensitäten, mit denen sie Leichtmetallentgasungen durchführen konnten, und man darf wohl hoffen, daß sich dieses Verfahren zur großtechnischen Ausführung eignen wird, wenn es auch leider auf Metalle beschränkt bleibt.

Neben diesem neuen Erzeugungsvorschlag, der für die Metallindustrie von großer Bedeutung werden kann, sind noch zwei Neuerungen auf dem Gebiet der Schallerzeugung kurz zu erwähnen, die zwar kein neues Erzeugungsprinzip, aber eine besonderen Laboratoriumszwecken angepaßte Anordnung bringen, nämlich die „Ultraschallzentrifuge“ von P. Girard u. N. Marinesco⁴⁾ und der Objektträger-vibrator von M. v. Ardenne⁵⁾.

Die Ultraschallzentrifuge ist eine Anordnung, bei der Flüssigkeiten im Zentrifugalfeld beschallt werden können, so daß also die durch den Ultraschall erzeugten verschiedenen dispergierten Teilchen eines Sols sofort und noch während der Wirkung des Ultraschalls getrennt werden und sich daher nach Abschaltung des Schalls nicht wieder vereinigen können.

*) Vorgetragen auf der Vortragsveranstaltung des VDCh in Straßburg am 2. Mai 1942.

¹⁾ E. W. Flossdorf u. L. A. Chambers, J. Amer. Chem. Soc. 55, 3051 [1933]; E. W. Flossdorf, L. A. Chambers u. W. M. Malisoff, ebenda 58, 1069 [1936].

²⁾ G. Schmid, diese Ztschr. 49, 117 [1936]; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 44, 728 [1938]; vgl. ferner L. Bergmann: Der Ultraschall, VDI-Verlag, 2. Aufl., 1939, und E. Hiedemann: Grundlagen und Ergebnisse der Ultraschallforschung, Walter de Gruyter-Verlag, 1939.

³⁾ Wiss. Veröff. Siemens-Werken, Werkstoffsonderheft, S. 78 [1940]; Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn., 19, 1029 [1940].

⁴⁾ C. R. hebdt. Séances Acad. Sci. 203, 2000 [1938]; N. Marinesco, Génie civil 113 (58), 317 [1938].

⁵⁾ Kolloid-Z. 93, 158 [1940]; diese Ztschr. 54, 144 [1941]; Fette u. Seifen 48, 619 [1941]

Der Objektträgervibrator ist ein kleines, überaus einfaches Gerät, das allerdings nicht mit Ultraschall, sondern mit gewöhnlichem Schall von 50 oder 100 Hz arbeitet, das aber in der Mikroskopietechnik zu Dispergierzwecken und Vermeidung von Zusammenballungen und Klumpenbildungen in ganz ähnlicher Weise und mit demselben Erfolg wie ein Ultraschallgerät verwendet wird. Der Objektträger wird durch eine Stimmgabel in kräftige Vibrationen versetzt, wodurch die Klumpen zerfallen und die primären Einzelteile einer mikroskopischen Beobachtung besser zugänglich werden. Auch kann man mit diesem Gerät Emulsionen, z. B. von Quecksilber in Wasser, herstellen, ganz ähnlich wie mit Ultraschall.

2. Das Ultraschallfeld. Auch bei der meßtechnischen Anwendung des Ultraschalls im Laboratorium sind wir noch keineswegs am Ziel unserer Wünsche. Gerade für den stärkeren Ultraschall fehlt eine einfache und genaue Intensitätsmeßmethode, und es gehört noch immer zu den wesentlichsten Schwierigkeiten der Experimentiertechnik, starken Ultraschall von einer ganz bestimmten Intensität in ein Versuchsgefäß reproduzierbar einzubringen. Auch alle anderen Meßgrößen, die schließlich auf eine direkte oder indirekte Intensitätsmessung hinauslaufen, sind in ihrer absoluten Größe heute noch nicht sehr genau bekannt, so z. B. auch der Absorptionskoeffizient in Flüssigkeiten, auf dessen Bedeutung für die Erforschung der Flüssigkeitsstruktur wir nachher noch zu sprechen kommen werden, und dessen Größe von verschiedenen Forschern für die gleichen Flüssigkeiten oft noch mit erheblichen Unterschieden angegeben wird.

Demgegenüber ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls in Gasen, Flüssigkeiten und festen Stoffen durch die Ultraschallforschung eine außerordentlich genau zugängliche Größe geworden, und es genügen bereits etwa 100 cm³ einer Flüssigkeit, um deren Schallgeschwindigkeit mit einer der modernen Präzisionsmethoden auf Bruchteile eines Prozente genau zu bestimmen. Hunderte von organischen Flüssigkeiten, in denen die Schallgeschwindigkeit bisher nicht bekannt war, sind in den letzten Jahren mit Ultraschall auf ihre Schallgeschwindigkeit ausgemessen worden.

Die Fortpflanzungsgeschwindigkeit des Schalls ist aber im Ultraschallgebiet nicht nur sehr genau, sondern auch sehr einfach zu bestimmen und kann daher auch in Fällen, in denen es auf die rasche Bestimmung einer physikalischen Kenngröße mehr ankommt als auf allerhöchste Genauigkeit, wie z. B. bei der Betriebskontrolle, herangezogen werden.

Erst vor kurzem haben F. E. Fox u. G. D. Rock⁸⁾ eine überaus einfache optische Anordnung zur Messung der Schallgeschwindigkeit in durchsichtigen Flüssigkeiten angegeben, bei der nicht einmal eine Linse oder ein Spalt erforderlich ist, bei der man vielmehr mit einem kleinen Ultraschallsender bekannter Frequenz, 2 Spiegeln und einem Schirm oder Photographenapparat die Schallgeschwindigkeit einer Flüssigkeit in wenigen Minuten mit erträglicher Genauigkeit messen kann. Aber auch in undurchsichtigen Flüssigkeiten kann man mit dem akustischen Interferometer bei einem Substanzaufwand von einigen Kubikzentimetern die Schallgeschwindigkeit in wenigen Minuten mit großer Genauigkeit bestimmen. Ähnliches gilt für Gase und feste Körper.

Ultraschall als physikalisch-chemisches Forschungsmittel.

Es sind vor allem fünf Hauptgebiete, in denen sich bisher der Ultraschall als physikalisch-chemisches Forschungsmittel entweder schon bewährt hat oder doch zu Hoffnungen Veranlassung gibt: 1. bei der Analyse von Stoffgemischen, 2. bei der Aufklärung der physikalischen Struktur von reinen Flüssigkeiten, von Flüssigkeitsgemischen und von Lösungen, 3. bei der Erforschung der chemischen Konstitution organischer Verbindungen, 4. bei der Kinetik sehr rascher Gasreaktionen und 5. bei der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung.

1. Analyse. Die Vorteile, die die modernen optischen und mechanischen Geräte zur Bestimmung der Schallgeschwindigkeit für analytische Zwecke bieten können, sind bis heute noch sehr wenig ausgeschöpft worden. Eine Gasanalyse von Helium-, Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen mit Hörschall beschreiben z. B. W. B. Dublin, W. M. Boothby u. M. M. D. Williams⁹⁾.

⁸⁾ Rev. sci. Instruments 10, 345 [1939].

⁹⁾ Science [New York] (N. S.) 90, 309 [1939]. Vgl. a. J. Ivanescu, Ann. sci. Univ. Jassy, Part. I 27, 167 [1941], zitiert nach Chem. Ztrbl. 1942 I, 155.

2. Molekulare Struktur der Flüssigkeiten und Lösungen. Die Schallgeschwindigkeit hängt aufs engste mit der Kompressibilität des Mediums zusammen, die ihrerseits der makroskopische Ausdruck der zwischenmolekularen Kräfte ist, die Schallgeschwindigkeit wird daher auf Verbindungsbildung oder Assoziation der Moleküle in besonderer Weise ansprechen.

Dies sei an einem Beispiel erläutert: K. Sacher¹⁰⁾ hat vor 2 Jahren das Schallgeschwindigkeitsdiagramm einer Mischung von Äthylalkohol und Tetrachlorkohlenstoff aufgenommen. Bei einer Molenbruchkonzentration von 4 % der Dipolkomponente Alkohol und 96 % des unpolaren Tetrachlorkohlenstoffs tritt in verschiedenen physikalischen Größen ein unerwartetes Verhalten auf; z. B. hat die Orientierungspolarisation dort ein Minimum. Dies wird darauf zurückgeführt, daß dort die Alkoholdipole sich zu Quadrupolen zusammenlagern. An derselben Stelle zeigt nun auch die Schallgeschwindigkeit ein Minimum.

Man sieht an diesem Beispiel deutlich, wie die Schallgeschwindigkeit mit den zwischenmolekularen Kräften zusammenhängt und wie sie mit einem Extremwert auf eine extreme Assoziation anspricht. Die Möglichkeiten, sie als Forschungsmittel zur Aufklärung der Flüssigkeits- und Lösungsstruktur auszunutzen, liegen hier auf der Hand, sind aber bisher noch wenig erschlossen¹¹⁾.

Eine solche akustische Analyse führt vielleicht zu viel tiefer gehenden Erkenntnissen über die Struktur von flüssigen Mehrstoffsystemen, als dies die thermische Analyse, z. B. bei Legierungen, vermöcht hat. Man könnte etwa den Begriff der partiellen molaren Schallgeschwindigkeit eines gelösten Stoffes in verd. Lösungen bilden und beobachten, wie sich diese Größe mit der Konzentration oder mit dem Lösungsmittel ändert, insbes., ob sich die Schallgeschwindigkeit einer Lösung linear mit der Konzentration des gelösten Stoffes ändert, ob also für die Schallgeschwindigkeit die Mischungsregel gültig ist.

W. Schaaffs¹²⁾ hat vor einigen Jahren gefunden, daß die Mischungsregel zwar manchmal ganz gut anwendbar ist, i. allg. aber nicht gültig ist, daß man vielmehr gekrümmte Linien im Schallgeschwindigkeits-Konzentrationsdiagramm erhält. Man kann aber trotzdem in vielen Fällen, namentlich bei Verwendung verschiedener Lösungsmittel, ganz gut extrapoliieren auf die Schallgeschwindigkeit des reinen, hundertprozentigen gelösten Stoffes. Schaaffs hat so die Schallgeschwindigkeit einer Anzahl gelöster, fester organischer Substanzen, wie z. B. verschiedener Benzol-Derivate, Campher, Naphthalin, Harnstoff, verschiedener Zucker und auch einiger anorganischer Salze, bestimmt, und er vermutet, daß diese extrapolierte Schallgeschwindigkeit gleich der Schallgeschwindigkeit der gelösten Substanz im reinen, unterkühlten, flüssigen Zustand ist, und bestätigt dies auch in einigen Fällen experimentell. Wir werden auf die Bedeutung dieser neuen Meßgröße nachher noch einmal zu sprechen kommen.

Andererseits können in Elektrolytlösungen die in der Solvatshülle der Ionen durch Elektrostriktion weitgehend inkompressibel gewordenen Lösungsmittelmoleküle durch Vergleich der Schallgeschwindigkeit von Lösung und reinem Lösungsmittel bestimmt werden. So haben A. Giacomini u. B. Pesce¹³⁾ nach einem Vorschlag von A. Passynski aus der Schallgeschwindigkeit wäßriger Elektrolytlösungen die Hydratation einer Reihe anorganischer Salze bei verschiedenen Konzentrationen bestimmt.

Ähnlich wie die Schallgeschwindigkeit kann man die Schallabsorption als analytisches Hilfsmittel heranziehen. Sie kann zwar nicht so genau gemessen werden, eignet sich aber trotzdem in manchen Fällen noch wesentlich besser für derartige Zwecke.

Ein Beispiel, bei dem die Schallabsorption mit großem Vorteil als Indicator für den Ablauf einer chemischen Reaktion verwendet werden kann, haben E. Meyer u. G. Buchmann¹⁴⁾ geliefert, indem sie den Abbindevorgang des Zements durch Messung der Ultraschallabsorption verfolgten. Es leuchtet ein, daß der weiche unabgebundene Zementbrei den Schall bzw. Ultraschall viel stärker aufschluckt als der harte abgebundene Zement. Man besitzt also in der Stärke der Absorption ein empfindliches Maß für den Fortgang des Abbindevorgangs.

Die Schallabsorption vermag aber auch infolge ihrer spezifischen Eigenart viel tiefer greifende Einblicke in die Struktur der Materie, insbes. der Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemische zu gewähren.

⁸⁾ Physik. Z. 41, 360 [1940].

⁹⁾ Messungen an Wasser-Methanol-Mischungen s. B. Pesce u. A. Giacomini, Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. 11, 619 [1940], ref. in Chem. Ztrbl. 1941 II, 1119.

¹⁰⁾ Z. Physik 105, 658 [1937].

¹¹⁾ Ric. sci. Progr. tecn. Econ. naz. 11, 605 [1940].

¹²⁾ Akust. Z. 3, 132 [1938].

So fanden z. B. R. Lucas u. P. Biquard¹³⁾, daß eine Mischung aus Nitrobenzol und Hexan in der Nähe der Mischbarkeitsgrenze eine etwa 30mal stärkere Absorption für Ultraschall zeigt als jede der Einzelkomponenten. Die Verfasser machen es wahrscheinlich, daß schon vor der eigentlichen Entmischung, nahe am makroskopischen Entmischungspunkt, eine mikroskopisch-statistische Entmischung eintritt, und daß die Lösungen sozusagen akustisch „trüb“ werden, d. h., daß sie, obwohl sie optisch noch völlig klar und homogen erscheinen, in ihren elastischen Eigenschaften bereits heterogene Bezirke aufweisen, wodurch der Ultraschall diffus zerstreut und entsprechend geschwächt wird. Ganz ähnliche Verhältnisse fand vor kurzem A. F. Gorodetski¹⁴⁾ am System Phenol-Wasser.

Lucas u. Biquard glauben, mit Hilfe der Ultraschallabsorption in ähnlicher Weise sogar auch einen Blick in die Struktur der reinen Flüssigkeiten tun zu können. Es ist nämlich in zahlreichen Messungen der Schallabsorption in reinen Flüssigkeiten den verschiedensten Autoren immer wieder aufgefallen, daß der Absorptionskoeffizient größer, manchmal um Größenordnungen größer gefunden wird, als man auf Grund der Viscosität und Wärmeleitfähigkeit in Flüssigkeiten klassisch berechnet. Lucas u. Biquard schreiben nun diese abnorm hohe Absorption ebenfalls einer diffusen Schallstreuung zu. Auch die reinen Flüssigkeiten wären also danach akustisch trüb, weil in ihnen erstens die normalen Dichteschwankungen und zweitens aber außerdem mikrokristalline Molekularaggregate auftreten, die eine elastische Heterogenität bedingen.

Wir haben hier die ersten Ansätze, den Ultraschall als Forschungsmittel zur Untersuchung der quasikristallinen Struktur der Flüssigkeiten heranzuziehen. Freilich sind es die ersten noch sehr unsicheren Schritte in unberührtes Neuland, und P. Debye¹⁵⁾ hat dieselbe Erscheinung der abnorm hohen Schallabsorption ebenfalls auf Grund der quasikristallinen Struktur der Flüssigkeiten wieder in ganz anderer Weise zu deuten versucht. Wir können darauf hier nicht näher eingehen; es sei nur bemerkt, daß Debye aus der Ultraschallabsorption die Relaxationszeit der quasikristallinen Struktur der Flüssigkeiten abzuschätzen versucht hat.

3. Chemische Konstitution organischer Verbindungen. S. Parthasarathy¹⁶⁾, der allein die Schallgeschwindigkeit von mehr als 100 organischen Flüssigkeiten gemessen hat, hat eine Anzahl empirischer Regeln über den Gang der Schallgeschwindigkeit in homologen Reihen, bei Isomerie, z. B. o- und p-Benzol-Derivaten, beim Auftreten von Doppelbindungen, usw. aufgestellt. Wesentlich grundsätzlicher wurde das Problem vor etwa zwei Jahren von W. Schaaaffs¹⁷⁾ angefaßt, und danach scheint sich der Ultraschall als Konstitutionsforschungsmittel würdig an die Seite der Molrefraktion stellen zu können.

Schaaaffs zeigte, daß man auch das inkompressible Volumen der Flüssigkeiten, also das b der van der Waalschen Gleichung, in sehr einfacher Weise aus der Schallgeschwindigkeit ausrechnen kann, während man es früher aus den kritischen Daten, also in nicht ganz einfachen Versuchen, bestimmen mußte. Dieses b , das in der van der Waalschen Theorie den vierfachen Betrag des von den Molekülen wirklich eingenommenen Raums bedeutet, ist aber, wie schon van Laar gefunden hat, eine Größe, die sich additiv aus entsprechenden Einzelgrößen der Elemente bzw. Molekülgruppen zusammensetzt, wobei die Bindungsverhältnisse mit zu berücksichtigen sind; es ist also genau wie bei der Molrefraktion. Die Methode bleibt nicht nur auf flüssige Stoffe (ähnlich wie die refraktometrische Methode auf durchsichtige Stoffe) beschränkt. Sie läßt sich vielmehr auch auf feste Stoffe ausdehnen; man muß nur die Substanzen in diesem Fall in einem Lösungsmittel lösen, die Schallgeschwindigkeit in verschiedenen Konzentrationen messen und auf die 100% ige gelöste Substanz extrapoliieren, wie bereits oben erwähnt. Auch daraus erhält man b -Werte, die sich den Additivitätsregeln ohne weiteres einfügen.

4. Akustische Relaxationserscheinungen¹⁸⁾. Wenn wir sehr tief ins Ultraschallgebiet hineinsteigen, d. h., wenn wir die Schwingungszahl immer mehr steigern, so kann man sich leicht vorstellen, daß manche Vorgänge, die im Hörgebiet den Schwingungen einer Schallwelle gut folgen können,

schließlich doch zu träge sind, um auch den überaus raschen Schwingungen einer sehr hochfrequenten Ultraschallwelle noch folgen zu können. Denken wir etwa an ein chemisches Gleichgewicht, das ja i. allg. druck- oder mindestens temperaturabhängig ist. Wird der Reaktionsraum beschallt, so verschiebt sich das Reaktionsgleichgewicht an einem bestimmten Ort im Takt der sehr rasch wechselnden Druck- bzw. Temperaturschwankungen der Schallwelle; das chemische Gleichgewicht schwingt ebentags um seine Ruhelage. Wenn aber die Reaktionsgeschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung schließlich nicht mehr ausreicht, um den raschen Wechseln von Druck und Temperatur in der Schallwelle zu folgen, so sprechen wir von einer Relaxation, einer Erschlaffung der Nachstellung des Gleichgewichts.

Ähnliche Relaxationen können natürlich auch durch rein mechanische Trägheitserscheinungen eintreten. Wird ein Aerosol oder auch ein gewöhnliches Hydrosol beschallt, so werden die Kolloidteilchen von den mechanischen Schwingungsbewegungen des schallführenden Mediums vollkommen mitgeschleppt, wenn der Schall keine zu hohe Frequenz hat. Steigt man jedoch die Frequenz bis weit ins Ultraschallgebiet hinein, so sind größere Kolloidteilchen einfach zu träge, um den raschen Schwingungsbewegungen noch folgen zu können. Sie ruhen dann praktisch in dem schwingenden Medium, und auch das ist eine Relaxationserscheinung.

Das Wichtige ist nun, daß man diese Relaxationserscheinungen, auch wenn man äußerlich nichts von ihnen sieht, doch sehr genau nachweisen und messend verfolgen kann, u. zw. wiederum auf Grund der genauen Meßbarkeit der Schallgeschwindigkeit. Sobald nämlich ein chemisches oder physikalisches Gleichgewicht die Schwingungen nicht mehr mitmacht, ändert sich die Kompressibilität des Mediums, und sobald die Kolloidteilchen nicht mehr mitschwingen, ändert sich die Masse des in der Volumeneinheit schwingenden Mediums, also die Dichte des schwingenden Mediums. Von beiden Größen ist aber nach einer bekannten Grundformel die Schallgeschwindigkeit unmittelbar abhängig. Man erhält bei Eintreten einer Relaxation mit wachsender Frequenz als äußeres Kennzeichen immer eine Zunahme der Schallgeschwindigkeit von einem ganz bestimmten niedrigeren auf einen ganz bestimmten höheren Wert, u. zw. in einem ganz bestimmten Frequenzbereich; man nennt diese Erscheinung eine Dispersion der Schallgeschwindigkeit. Die Stärke der Zunahme der Schallgeschwindigkeit bzw. der Abnahme der Kompressibilität oder Dichte gibt dabei einen Hinweis auf die Art des relaxierenden Vorgangs, und die Frequenz des Dispersionsgebiets zeigt unmittelbar, wie rasch die Schwingungen sein müssen, damit der Vorgang nachhinkt, wie groß also die Geschwindigkeit des Vorgangs ist bzw., wenn es sich um nachhinkende träge Teilchen handelt, wie groß die Trägheit der Teilchen ist.

Solche Dispersionserscheinungen sind bisher mit Sicherheit nur in Gasen beobachtet und dort allerdings sehr häufig und genau ausgemessen worden. Dort sind auch einige Geschwindigkeitskonstanten chemischer Zerfallsreaktionen aus der Frequenz des Dispersionsgebiets berechnet worden¹⁹⁾. Vor allem aber sind in den letzten zehn Jahren sehr ausgedehnte Versuche zur Messung der Geschwindigkeit der Schwingungsanregung der Moleküle, also des Übergangs der Translations- in Schwingungsenergie in reinen Gasen und Gasgemischen, gemacht worden, und A. Eucken²⁰⁾ hat hier einen Weg gezeigt, wie man auf Grund dieser Anregungsgeschwindigkeiten einen Blick tun kann in die chemischen Anregungsvorgänge der Moleküle, in die Vorstufen zu einer chemischen Reaktion²¹⁾. Es muß jedoch betont werden, daß der Ultraschall bzw. die Schalldispersion als meßtechnisches Hilfsmittel zur reaktionskinetischen Untersuchung sehr schnell verlaufender Gasreaktionen, z. B. der Verbrennungsvorgänge im Explosionsmotor, bisher noch keineswegs ausgeschöpft ist. Erst vor wenigen Monaten hat G. Damköhler²²⁾ einen Weg gezeigt, wie man diesen wichtigen Vorgängen durch Schalldispersionsmessungen beikommen kann.

¹³⁾ C. R. heb. Séances Acad. Sci. **203**, 459 [1936]; J. Physique Radium [7] **8**, 41 [1937]; Trans. Faraday Soc. **33**, 130 [1937].
¹⁴⁾ J. exp. theoret. Physik [russ.] **10**, 694 [1940], zitiert nach Chem. Ztrbl. **1941** I, 862.
¹⁵⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 174 [1939].
¹⁶⁾ Current Sci. **6**, 322 [1938] sowie eine große Zahl weiterer Arbeiten in Proc. Indian Acad. Sci., Sec. A und in Current Sci. aus den Jahren 1935—1938. Vgl. a. M. Rama Rao, Current Sci. **8**, 510 [1939].
¹⁷⁾ Z. Physik **114**, 110, 251 [1939], **115**, 69 [1940]; Ann. Phys. [5] **40**, 393 [1941].
¹⁸⁾ Ein zuverlässiger Vortrag ist von H. O. Kneser, Physik. Z. **39**, 800 [1938], veröffentlicht worden.

¹⁹⁾ W. T. Richards u. J. A. Reid, J. Amer. chem. Soc. **54**, 3014 [1932]; J. chem. Physics **1**, 114, 737 [1933]; C. E. J. Teeter, ebenda **1**, 251 [1933]; vgl. a. H. O. Kneser u. O. Gauer, Physik. Z. **37**, 677 [1936].
²⁰⁾ J. Frank u. A. Eucken, Z. physik. Chem., Abt. B **20**, 460 [1933]; A. Eucken u. R. Becker, ebenda **27**, 235 [1934]; A. Eucken, Österr. Chemiker-Ztg. (N. F.) **38**, 162 [1935].
²¹⁾ Dies ist bereits kurz in dem 1. Bericht, diese Ztschr. **49**, 117 [1936], behandelt worden; weitere Arbeiten von A. Eucken und seinen Schülern vgl. die Ultraschall-Lehrbücher ferner Z. physik. Chem., Abt. B **46**, 195, 212 [1940], **50**, 73 [1941].
²²⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 62, 116 [1942].

In den letzten Jahren hat man in vielen sehr genauen Messungen an den verschiedensten Stellen²³⁾ sehr viel Mühe darauf verwendet, nun auch eine Dispersion in reinen Flüssigkeiten nachzuweisen, jedoch bisher ohne Erfolg. Wahrscheinlich verlaufen die Gleichgewichtseinstellungen der verschiedenen Energiezustände der Flüssigkeitsmoleküle so außerordentlich rasch, daß Relaxationen in dem heute zugänglichen Ultraschallgebiet noch nicht in nachweisbarem Maße auftreten; bei noch höheren Frequenzen dürfte aber auch hier eine Dispersion gefunden werden. Daß die abnorm hohe Absorption in Flüssigkeiten in diesem Sinne gedeutet werden kann und z. B. von *Debye* im Sinne einer Relaxation der quasikristallinen Struktur der Flüssigkeiten gedeutet worden ist, wurde schon erwähnt.

Die meiste Aussicht, Dispersion und anomale Absorption in Flüssigkeiten auch im heute zugänglichen Ultraschallgebiet zu erhalten, liegt in kolloiden Systemen vor, und wahrscheinlich läßt sich der Ultraschall zu einem sehr wertvollen Hilfsmittel der kolloidchemischen Forschung entwickeln. Denn auch Kolloidteilchen, namentlich gröbere, müssen Relaxationserscheinungen geben, wenn die Frequenz des Ultraschalls so hoch wird, daß die Kolloidteilchen infolge ihrer Trägheit den raschen Schwingungen nicht mehr folgen können. Die Schallgeschwindigkeit muß dann steigen, und die Schallabsorption infolge der Reibung der Flüssigkeit an den ruhenden Teilchen anomal hohe Werte annehmen. Zu dieser anomalen Absorption in kolloiden Lösungen liegen auch einige Beobachtungen und theoretische Betrachtungen²⁴⁾ vor, doch sind die Verhältnisse bei der Absorption ziemlich unübersichtlich. Dagegen liegen die Verhältnisse für eine Schalldispersion in flüssigen Solen, zum Unterschied von den Aerosolen, ganz besonders günstig, weil eben die reinen Flüssigkeiten selbst im Gegensatz zu den Gasen keine Dispersion zeigen. Leider sind aber darüber bisher noch keine Versuche ausgeführt worden.

Besonders auch in makromolekularen Gellösungen ist eine Dispersion zu erwarten, die interessante Aufschlüsse über die Frage der Steifheit der Makromoleküle bzw. über die Frage der Relaxationszeit des Gelgerüsts der Makromoleküle in der Gellösung versprechen²⁵⁾. Eine Gellösung ist ja eine Lösung, in der die Makromoleküle sich schon vielfach gegenseitig berühren und eine lockere Gelstruktur oder wenigstens eine Vorstufe dazu ausbilden, obgleich sie noch in sehr großer Verdünnung vorliegen. Wahrscheinlich verhält sich dieser makromolekulare Filz elastisch wesentlich anders als das reine flüssige Medium und kann wegen der großen Verdünnung unabhängig von der Flüssigkeit schwingen. Bei langsamem Schwingungen wird er sich den Schwingungen des beschalteten Mediums, mit dem er durch Reibungskräfte verknüpft ist, weitestgehend anpassen, bei sehr raschen Schwingungen dagegen ist die Nachstellgeschwindigkeit zu klein. Auch hier ist also Dispersion und anomale Absorption, u. zw. in einem gut messbaren Bereich, zu erwarten. Ein weicher Kautschukschlauch kann z. B. für niederfrequente Schallwellen wie eine zähe Flüssigkeit, für hochfrequente dagegen wie eine Stahlröhre wirken, und es wäre sehr aufschlußreich, die Frequenz zu kennen, bei der eine solche Änderung im Verhalten eintritt. Leider sind die Versuche, die in dieser Richtung bei uns vorbereitet waren, durch den Krieg unterbrochen worden.

5. Zerstörungsfreie Werkstoffprüfung. Man kann mit Ultraschall Werkstoffe aller Art auf Baufehler, Risse, Löcher, Lunker usw. untersuchen, u. zw. gerade auch dort, wo andere Prüfmethoden versagen, z. B. in sehr dicken Materialschichten, durch die Röntgenstrahlen nicht mehr hindurchzudringen vermögen, während die Schallstrahlen nur sehr wenig absorbiert werden, oder beim Auftreten von feinen Rissen, über die die Röntgenstrahlen hinweglaufen, ohne davon Notiz zu nehmen, während die Schallstrahlen dort reflektiert oder stark geschwächt werden. Im übrigen ist das

²³⁾ S. Parthasarathy, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **3**, 297 [1936]; **4**, 17 [1936]; Current Sci. **6**, 55 [1937]; B. Spakovskij, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS [russ.] **3**, 588 [1934], **18**, 169, 173 [1938]; E. Hiedemann, N. Seifen u. E. Schreuer, Naturwiss. **24**, 681 [1936]; R. Bär, Helv. physica Acta **11**, 472 [1938]; A. Deubner, diese Ztschr. **51**, 471 [1938]; A. K. Dutta, Physik. Z. **39**, 186 [1938]; F. Matossi, ebenda **40**, 294 [1939]; L. Zachoval, C. R. heb. Séances Acad. Sci. **203**, 265 [1939]; G. W. Willard, Physic. Rev. [2] **57**, 1057 [1940]; J. acoust. Soc. Amer. **12**, 438 [1941]. Zur Theorie vgl. vor allem: H. O. Kneser, Ann. Physique [5] **32**, 277 [1938]; K. F. Herzfeld, J. acoust. Soc. Amer. **13**, 33 [1941].

²⁴⁾ R. Pohlmann, Physik. Z. **40**, 159 [1939]; G. K. Hartmann u. A. B. Focke, Physic. Rev. **57**, 221 [1940]; R. E. H. Rasmussen, Physik Tidsskr. **39**, 51 [1941]; D. W. Sisicchin, J. exp. theoret. Physik [russ.] **10**, 679 [1940], vgl. Chem. Ztsrl. **1941** I, 862. ²⁵⁾ G. Schmid, Physik. Z. **41**, 326 [1940].

Prinzip des Abtastens mit Ultraschallstrahlen ganz dasselbe wie beim Abtasten mit Lichtstrahlen in durchsichtigen Körpern oder mit Röntgenstrahlen. Der Ultraschall läßt sich infolge seiner kurzen Wellenlänge, genau wie das Licht, zu feinen geradlinigen Strahlen zusammenbündeln, und diese Schallstrahlen, die den Vorzug haben, auch durch undurchsichtige Körper hindurchzudringen, werden an den Fehlstellen reflektiert und verraten so deren Lage.

Leider haben sich der praktischen Durchführung dieses einfachen Grundgedankens erhebliche Schwierigkeiten in den Weg gestellt, auf die wir natürlich nicht näher eingehen können²⁶⁾. Die Hauptschwierigkeiten beruhen in der einwandfreien Ankopplung des Schallstrahlers an das Werkstück, also in dem definierten Einbringen des Ultraschalls, und in dem Auftreten zahlloser Resonanzschwingungen in komplizierteren Werkstücken infolge der vielen verschiedenen dicken Stellen, die zu Eigenschwingungen erregt werden können. Immerhin sind trotzdem auch in neuster Zeit wieder Erfolge mit diesem Verfahren bei der Prüfung von Betonbalken²⁷⁾ und bei der Feststellung der Härtungstiefe in Stählen²⁸⁾ erzielt worden.

Einen sehr interessauten und erfolgversprechenden neuen Weg hat vor kurzem R. Pohlmann²⁹⁾ eingeschlagen. Er baute nämlich akustische Sammellinsen, d. h. linsenförmige Gebilde, die auf die Ultraschallstrahlen in Wasser als Medium gerade so wirken, wie die bekannten optischen Linsen auf Lichtstrahlen. Mit diesen akustischen Linsen gelang es ihm, Fehlstellen im Material oder irgendwelche Gegenstände, die in Wasser eingetaucht waren, statt mit Lichtstrahlen mit Ultraschallstrahlen akustisch abzubilden. Das akustische Bild konnte durch einen Kunstgriff (Glitzereffekt mit Aluminium-Plättchen) in ein sichtbares Bild umgewandelt werden. So war es möglich, statt mit Lichtstrahlen jetzt mit Ultraschallstrahlen sichtbare Abbildungen von Fehlstellen im Innern eines Metallstücks oder von irgendwelchen Gegenständen durch dicke Metallklötze hindurch zu erzeugen.

Chemische Wirkungen des Ultraschalls.

Die kolloidchemischen Wirkungen des Ultraschalls, also die Herstellung von Emulsionen und Suspensionen, die Entstaubung von Rauchen und Nebeln, die Kornverfeinerung von Metallen, die Plättchenorientierung, die Verflüssigung thixotroper Gele usw., sind bereits großenteils in dem früheren Bericht geschildert worden²⁾; trotz vieler neuer Anwendungsvorschläge im einzelnen ist nichts grundsätzlich Neues dazugekommen. Aus demselben Grund wollen wir auch die Bildung von Wasserstoffperoxyd und salpetriger Säure im Ultraschallfeld und ihre Folgeerscheinungen jetzt übergehen.

Dagegen wollen wir ganz kurz auf die depolymerisierende Wirkung der Ultraschallwellen eingehen. Bereits früher wurde darüber berichtet, daß die Vicosität von Gelatine-, Stärke-, Gummiarabicum-, Agar-Agar und ähnlichen Lösungen bei intensiver Beschallung herabgesetzt wird und daß dies i. allg. als eine Depolymerisation, als ein Abbau der Makromoleküle, aufgefaßt wurde²⁾. Die Erscheinung war aber ziemlich rätselhaft, und es war keineswegs sicher, ob es sich dabei um eine unmittelbare Wirkung der Ultraschallwellen oder nur um eine sekundäre Wirkung der H_2O_2 -Bildung, der Wärmeentwicklung, der Kavitation oder anderer Begleiterscheinungen handelte.

Diese Depolymerisationsversuche sind nun in unserem Berichtsabschnitt auf sehr viel geeigneteren Substanzen übertragen worden, nämlich auf Polystyrol und andere Vinylpolymerate, auf Nitrocellulose, Naturkautschuk usw., und es zeigte sich³⁰⁾, daß der Abbau an diesen ausgesprochen fadenförmigen Makromolekülen um Größenordnungen stärker war als an den früher untersuchten. An ihnen konnte dann auch der Beweis erbracht werden, daß diese Fadenmoleküle tatsächlich vom Ultraschall selbst zerrissen werden. Es ist also unter geeigneten Bedingungen möglich, echte chemische Hauptvalenzen mit Ultraschall unmittelbar zu lösen. Wahrscheinlich tritt in den Gellösungen, in denen der Abbau stattfindet, eine Relaxation der Gelstruktur gegen das schwingende Lösungsmittel auf. Dadurch kommt es zu Relativbewegungen

²⁶⁾ Ausführliche Diskussion bei F. Kruse, Akust. Z. **4**, 153 [1939], **6**, 137 [1941].

²⁷⁾ E. Meyer u. G. Buchmann, ebenda **3**, 132 [1938].

²⁸⁾ S. Ja. Ssokolow, J. techn. Physics [russ.] **11**, 160 [1941], ref. in Chem. Ztsrl. **1941** II, 2492.

²⁹⁾ Z. Physik **113**, 697 [1939].

³⁰⁾ G. Schmid u. O. Rommel, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 659 [1939]; Z. physik. Chem., Abt. A **185**, 97 [1939]; G. Schmid, ebenda **186**, 113 [1940].

zwischen Makromolekülen und Lösungsmittel, und die Makromoleküle werden dann von dem schwingenden Lösungsmittel zerrieben³¹⁾. Man kann durch eine Überschlagsrechnung zeigen, daß die Reibungskräfte, die dabei an sehr langen Fadenmolekülen frei werden, tatsächlich in die Größenordnung der chemischen Bindekräfte fallen, daß also lange Fadenmoleküle von der schwingenden Flüssigkeit einfach auseinandergezogen werden. Interessant ist, daß die Fadenmoleküle dabei nicht bis zum Grundmolekül abgebaut werden, sondern nur bis zu einer immer noch hochpolymeren Form. Der Polymerisationsgrad wird nur bis zu einem gewissen Grad herabgesetzt, und auch dies ist zur technischen Anwendung vorgeschlagen worden, da ein solcher mittlerer Polymerisationsgrad in der Technik z. B. bei der Kunstseide oder beim Kautschuk oder bei Kunststoffen erwünscht und meist auf andere Weise nicht einfach zu erreichen ist.

G. A. Kausche, E. Pfannkuch u. H. Ruska³²⁾ haben vor kurzem mit dem Elektronenmikroskop die Zerreiung der Proteinkomplexe des Tabakmosaikvirus durch Ultraschall auch dem Auge sichtbar gemacht und sehr schöne elektronenmikroskopische Bilder veröffentlicht, in denen der stufenweise Abbau der Virusstäbchen von 320 μ Länge über 120, 80 nach 40 μ verfolgt werden kann. Auch mit der Ultrazentrifuge ist schon früher von S. Brohult³³⁾ ein solcher stufenweiser Abbau eines Proteins durch Ultraschall nachgewiesen worden.

Auf einige weitere neue Beobachtungen chemischer Wirkung, die zum größten Teil noch nicht geklärt sind, sei nur noch kurz hingewiesen. So fanden H. Beuthe, E. Furbach u. Ch. Sorensen³⁴⁾, daß man mit Ultraschall eine Ausscheidung der Carbonathärte und der Nichtcarbonathärte des Wassers erzielen kann, wobei erstere eine sekundäre thermische Wirkung des Ultraschalls, letztere wahrscheinlich eine Wirkung des im Ultraschallfeld aktivierten Sauerstoffs ist, die bis jetzt nicht weiter erklärt werden kann. Weiter wurden in letzter Zeit eine schwache, aber reproduzierbare Beeinflussung des Flammepunktes von Mineralölen³⁵⁾, eine Änderung der elektrischen Leitfähigkeit und dielektrischen Eigenschaften von nichtleitenden Flüssigkeiten³⁶⁾ und eine Reihe von Zersetzungreaktionen³⁷⁾, wie Flockenbildung in Eiweißlösungen, Abbau von Gelatine, Tannin, Stärke usw., beobachtet, die aber alle noch ziemlich rätselhaft sind.

Auch einige neuere Beobachtungen auf dem Gebiet der chemischen Kinetik seien nur kurz erwähnt; bekanntlich sind früher schon verschiedentlich Beschleunigungen chemischer Reaktionen durch Ultraschall beobachtet worden. In den letzten Jahren wurden Beschleunigungen der Zersetzung von Benzazid³⁸⁾ und der Hydrolyse von Kaliumpersulfat³⁹⁾ beobachtet, während die Zersetzung von Trichloressigsäure und die Umwandlung von Rhodaniammonium in Thioharnstoff im Schmelzfluß durch den Ultraschall nicht beeinflußt wurden⁴⁰⁾. Auch die Anlaufvorgänge von polierten Kupferstäben in Schwefelwasserstoff oder Jod-Dampf erfahren eine bemerkenswerte Be-

³¹⁾ G. Schmid, Physik. Z. **41**, 326 [1940].

³²⁾ Naturwiss. **29**, 573 [1941].

³³⁾ Nature [London] **140**, 805 [1937].

³⁴⁾ Akust. Z. **4**, 209 [1939].

³⁵⁾ E. Furbach, ebenda **5**, 212 [1940].

³⁶⁾ W. Meyer, Z. Physik **102**, 279 [1936]; F. Seidl, ebenda **110**, 359 [1940].

³⁷⁾ N. Saita, Kolloid-Z. **87**, 186 [1939]; **88**, 182 [1939]; Bull. chem. Soc. Japan **15**, 180 [1940]; S. Ono, Rev. physie. Chem. Japan **14**, 25 [1940].

³⁸⁾ C. W. Porter u. L. Young, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1497 [1938].

³⁹⁾ W. C. Schumb u. E. S. Rittner, ebenda **62**, 3416 [1940].

⁴⁰⁾ G. Schmid u. U. Jetter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 155 [1941]; **48**, 227 [1942], und weitere demnächst erscheinende Arbeiten.

⁴¹⁾ S. S. Urasowski u. I. G. Polotzki, Acta physicochim. URSS **13**, 443 [1940].

schleunigung⁴¹⁾. Diese Versuche sollen außerdem eine Methode zur Beurteilung der Sprödigkeit und Haftfestigkeit von Metallbelägen liefern. Stark beschleunigt wurde auch die Auflösung von Eisen in einer Zink-Schmelze⁴²⁾. Interessant ist ferner die Mitteilung aus den Krupp-Werken⁴³⁾, daß der Ultraschall auf Polymerisations- und Kondensationsprozesse stark beschleunigend wirken soll; selbst die gewöhnliche Aldol-Kondensation soll danach unter Ultraschaleinwirkung sehr viel rascher und andersartig verlaufen als ohne Ultraschall, eine Erscheinung, die theoretisch bis heute schwer faßbar ist. Diese Kondensations- oder Polymerisationsbeschleunigung soll sogar Aussicht auf praktische Anwendung haben, indem es gelingt, mit Ultraschall aus Treibölen verharzbare Bestandteile herauszuholen. Nach kurzer Beschallung, u. U. unter Zugabe von Waschmitteln oder unter gleichzeitiger Druckerhitzung, können die verharzbaren Bestandteile als Harz abfiltriert werden und stören dann bei der Verwendung von Benzin oder Benzol nicht mehr.

Als letztes seien noch einige neue Beobachtungen auf dem Gebiet des Ferromagnetismus kurz besprochen. Es hat sich nämlich in allerjüngster Zeit⁴⁴⁾ ergeben, daß die Magnetisierung von Nickel durch Ultraschall sehr stark gesteigert werden kann. Das ist an sich nichts Besonderes, da man ja durch Erschütterungen wie auch durch Druck oder Zug allgemein die Magnetisierung von ferromagnetischen Materialien steigern kann. Das Interessante an diesen neuen Versuchen ist jedoch das Ergebnis, daß die raschen Wechselspannungen, die durch den Ultraschall in das Material hereingebracht werden, um Größenordnungen stärker wirken als eine gleich große statische Zug- oder Drucklast. Wir haben hier eine ähnliche Erscheinung, wie sie in der Festigkeitslehre unter dem Namen Dauerfestigkeit, Ermüdungsbruch usw. geläufig ist: ein einmaliger Wechsel von Druck und Zug hat nicht annähernd die Wirkung einer dauernden Wechselbelastung. Da wir über die Vorgänge der Magnetisierung schon ziemlich gesicherte theoretische Vorstellungen haben, werden auch diese Versuche mit Ultraschall auf dem Umweg über den Magnetismus vielleicht ein neues Licht auf das große Problem der Dauerfestigkeit überhaupt werfen.

Diese kurze Übersicht über die Ergebnisse und Aussichten der phonochemischen Forschung der letzten fünf Jahre dürfte zeigen, wie der Ultraschall als Forschungsmittel in der Analyse, in der Aufklärung der Flüssigkeitsstruktur und der Betätigung der Nebenvalenzkräfte, in der chemischen Konstitutionsforschung, in der Kinetik schneller Gasreaktionen, in der Untersuchung makromolekularer Substanzen, in der zerstörungsfreien Werkstoffprüfung wertvolle Dienste leisten kann, und wie auch in den letzten Jahren wieder neue Wirkungen gefunden worden sind, die in das Gebiet der Kolloidchemie, der reinen Chemie, der Reaktionskinetik, der Elektrochemie und des Magnetismus fallen. Zahllose Einzelheiten und praktische Anwendungsvorschläge der Patentliteratur müßten übergangen werden, da sie nichts grundsätzlich Neues bringen, wenn sie zum Teil auch sehr interessant sind.

Eing. 27. April 1942. [A. 22.]

⁴²⁾ J. A. Hedwall u. O. Jönsson, Naturwiss. **29**, 726 [1941].

⁴³⁾ G. Schmid u. A. Roll, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **48**, 653 [1940].

⁴⁴⁾ W. Demm u. H. R. Asbach, Techn. Mitt. Krupp, Forschungsber. **3**, 12 [1940]; Chem. Fabrik **13**, 274 [1940].

⁴⁵⁾ G. Schmid u. U. Jetter, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **47**, 155 [1941]; **48**, 227 [1942], und weitere demnächst erscheinende Arbeiten.

Neuere Erkenntnisse zum Stoffwechsel der Mikroorganismen

Von Prof. Dr. WILHELM FRANKE

Institut f. organisch-chemische Technologie u. Gärungsschemie d. Universität Würzburg

(Schluß von S. 60)

IV. Abbaureaktionen von Mikroorganismen.

Bekanntlich unterscheidet man bei den biologischen Abbau- oder Dissimilationsprozessen zwischen den vorbereitenden und aufschließenden hydrolytischen und den destruktiven und dadurch energieliefernden desmolytischen Reaktionen^{46a)}. Über beide Gruppen von Vorgängen bei Mikroorganismen liegt — im Gegensatz zu den synthetischen Zellprozessen — ein so gewaltiges Tatsachenmaterial vor, daß eine auch nur auf die Hauptlinien beschränkte zusammenfassende Betrachtung im hier gegebenen Rahmen zur Unmöglichkeit wird. Gerade auf diesem Gebiete zeigt sich der ganze „Erfindungs-

^{46a)} Allgemeines über den Mechanismus desmolytischer Reaktionen vgl. W. Franke, diese Ztschr. **53**, 580 [1940].

reichtum“ der Mikrobenzelle und eine gegenüber der höheren Organismenwelt erstaunliche Vielgestaltigkeit der Stoffwechselformen: Während sich z. B. die höhere tierische Zelle beim anaeroben Kohlenhydrat-Abbau auf die Milchsäure-Gärung, die Glykolyse, die höhere Pflanzenzelle im wesentlichen auf die alkoholische Gärung beschränkt, kennen wir bei den Mikroorganismen Dutzende verschiedener Gärungsformen, zu denen bei manchen Bakterien und vielen Pilzen noch charakteristische gemischt anaerob-aerobe Abbauformen, die sog. oxydativen Gärungen, hinzukommen. Hier liegt ein erst teilweise erschlossenes Forschungsgebiet von z. T. erheblicher praktischer Bedeutung vor.