

haben für zahlreiche Reaktionsprobleme in Natur und Technik. Das gilt z. B. für die vielen Reaktionen im festen Zustand, die, zum wenigsten in erster Phase, sämtlich über Oberflächenprozesse verlaufen. Das gilt ferner für die heterogene Katalyse, soweit sie nicht ausschließlich energetischer Natur ist, sondern morphologisch-strukturelle Einflüsse zweidimensionaler oder eindimensionaler, unendlicher oder endlicher Art einschließt. Strukturelle Einflüsse dürften aber gerade bei der heterogenen Katalyse in den weitaus meisten Fällen mitwirken, obwohl sie bisher noch wenig diskutiert wurden. Weitere zahlreiche Anwendungsbeispiele für morphologisch-strukturell gebundene Keimbildungen und Reaktionsabläufe wurden bereits erwähnt, so z. B. die Eutektstrukturen, Mitreißvorgänge, chromatographische Selektionen^{30a}), Inhibitoren-Effekte, Trachtbeeinflussungen, Metallkorrosion, Anlaufhäute, Metallverlackung, Bildung galvanischer Überzüge.

Großes Interesse erweckten neuerdings zwei weitere Anwendungen des Prinzips der strukturelbundenen Keimbildung bzw. des strukturelbundenen Reaktionsansatzes auf festen Oberflächen, nämlich die künstliche Regenbildung und die Entstehung der Silicose.

Die neueren Forschungen über die Regenbildung haben ergeben, daß die Entspannung einer übersättigten Regenwolke über eine sehr kurzzeitige Bildung von α -Eis-Kernen bzw. ihrer instabilen Vorformen verläuft und sich erst dann Kondenströpfchen bilden³¹). Es lag also nahe, die Keimbildung von α -Eis durch feinste Verteilung eines dem α -Eis zweidimensional-analog gebauten Feststoffes anzuregen. Als solcher Feststoff erschien hexagonales AgJ geeignet. Entsprechende Versuche verliefen bisher sehr aussichtsreich. Strukturgebundener Reaktionsansatz wird neuerdings für die Entstehung der Silicose mehr und mehr diskutiert³²). Doch scheint dem Verfasser, daß bei strukturelbundenen Reaktionen auf biologischen Festoberflächen ein Schritt weiter zu gehen und der im allgemeinen enantiomorphe Bau der biologischen Materie zu berücksichtigen ist. Dieser Gedanke liegt gerade bei der Silicose besonders nahe, da der Tiefquarz das Hauptagens der Silicoseerkrankungen zu sein scheint³³).

Eingeg. am 17. Dezember 1951 [A 408]

³¹) S. E. Reynolds, W. Hume II u. McWhirter, Vorbericht d. Diskuss.-Tag. d. Bunsen-Ges. Berlin, Jan. 1952, S. 44-52.

³²) Staublungsforschung u. Gewerbehygiene, Münster 1951 (Tagung).

³³) A. Neuhaus, Diskussionsbemerkung Tagg. d. Sektion f. Kristallkunde, Frankfurt, Mai 1951.

Untersuchungen zur Klärung einiger chemischer Wirkungen des Ultraschalls

Von Dr. HANS HEINRICH RUST, Hamburg

Aus dem Institut für angewandte Physik der Universität Hamburg

Es wird nachgewiesen, daß die durch Ultraschall bewirkte Sauerstoff-Bildung in wasserhaltigen Flüssigkeiten und der Bruch der Molekel-Bindung von in Wasser gelöstem CCl_4 an das Vorhandensein von in Resonanz schwingenden Gasbläschen gebunden ist. Bei entgasteten Flüssigkeiten sowohl wie auch bei Verhinderung stehender Wellen finden die erwähnten chemischen Ultraschallwirkungen nicht statt.

Bekanntlich wird Jodkaliumstärke-Lösung unter dem Einfluß von Ultraschall blau gefärbt¹), wobei die abgeschiedene Jod-Menge bzw. die Extinktion der Lösung eine Funktion der Ultraschallenergie ist²). Weissler, Cooper und Snyder³) haben nachgewiesen, daß die Jod-Abscheidung nicht von in der Flüssigkeit befindlichem gelöstem oder adsorbiertem Sauerstoff abhängt; es ist lediglich erforderlich, daß sich in ihr überhaupt eine Gasphase befindet (mit Ausnahme von CO_2 ³), N_2O , SF_6 , CCl_2F_2 ⁴), Äther-Dampf). Es kommt demnach zu einer Sauerstoff-Genese, die an das Eintreten von Kavitation⁵) gebunden ist. Wird Tetrachlorkohlenstoff in wässriger Lösung beschallt, so entsteht freies Chlor^{2, 3}), und zwar bei Ultraschalleinstellungen, die weit unter dem Leistungsschwellwert, bei dem Kavitation in Wasser einsetzt, liegen²). So gelingt es, mittels Lösung von Tetrachlorkohlenstoff in Jodkaliumstärke-Lösung eine Empfindlichkeitssteigerung zu erzielen. Ob dabei das entstandene Chlor infolge der höheren Affinität zum Kalium gegenüber Jod das letztere direkt ersetzt oder ob über unterchlorige Säure Sauerstoff gebildet wird, der das Jod substituiert, ist hierbei von sekundärer Bedeutung.

Es ist nicht einfach, zu verstehen, wie es zum Bruch der Tetrachlorkohlenstoff-Molekel kommt. In reinem Tetrachlorkohlenstoff wird selbst bei erheblichen Ultraschallintensitäten kein Chlor in Freiheit gesetzt. Weissler und Mitarbeiter³) vermuten ein Zerreißen der Chlor-Bindungen in der Tetrachlorkohlenstoff-Molekel durch mechanische Schallwirkung. Dies ist jedoch nicht sehr einleuchtend, müßte es doch auch im reinen Tetrachlorkohlenstoff zu beobachten sein. Es ist also naheliegend anzunehmen, daß die Gegenwart von Wasser eine maßgebliche Rolle spielt. Außerdem ist zu bedenken, daß Resonanzüberhöhungen der Molekel-schwingungen ausgeschlossen sind, da deren Eigenfrequenz im

Ultraroten liegt. Auch der Gedanke, daß möglicherweise so hohe harmonische Frequenzen im Ultraschallspektrum enthalten sind, daß Resonanzanregung der Molekel stattfindet, ist abwegig. Selbst wenn im Ultraschall derart hohe Frequenzanteile auftreten würden, blieben sie ohne Wirkung, da ihre Reichweite infolge der mit der Frequenz quadratisch zunehmenden Absorption minimal wäre. Prudhomme und Grabard^{6, 7}) deuten die chemische Wirkung derart, daß Ultraschall-Lumineszenz photochemisch im Wasser eine Molekeltrennung hervorrufen könnte, wobei gleichzeitig nebenher mechanische Effekte beim Zusammenfallen der Kavitationsblasen eine Rolle spielen. Weyl und Marboe^{8, 9}) erklären die chemische Wirkung wie folgt: Sie setzen voraus, daß flüssiges Wasser nicht aus Einheiten in Form diskreter Wassermolekeln analog zur Langmuirschen¹⁰) Auffassung besteht (Langmuir bezeichnet in drastischer Weise den ganzen Ozean als einzige lockere Molekel). Infolge der Kavitation kommt es zum Bruch der Makromolekel Wasser, wobei Wasserstoff- und Sauerstoff-Atome freigelegt werden. Nicht polare Substanzen, wie z. B. Tetrachlorkohlenstoff in Wasser, bilden schwache Stellen (Lockerstellen) in der Wassermakromolekel, die die Ultraschall-Kavitation erleichtern.

Haul, Studt und Rust²) nehmen an, daß es in dem System Wasser-Tetrachlorkohlenstoff nicht zu einem molekeldispersen Zustand kommt, sondern daß die Tetrachlorkohlenstoff-Molekeln in lose gebundenen Aggregaten vorliegen. Eine derartige Konzeption läßt es als möglich erscheinen, daß es bei Aggregaten passender Größe zu Resonanzschwingungen derselben kommt, die eine Bindungsstrennung innerhalb der Molekel bewirken.

¹) F. O. Schmitt, C. H. Johnson u. R. A. Olson, J. Amer. Chem. Soc. 51, 370 [1929].

²) R. Haul, H. J. Studt u. H. H. Rust, diese Ztschr. 62, 186 [1950].

³) A. Weissler, H. W. Cooper u. S. Snyder, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1769 [1950].

⁴) V. Griffing, J. Chem. Physics 18, 997 [1950].

⁵) R. O. Prudhomme, J. Chim. Physique 46, 318 [1949].

⁶) R. O. Prudhomme u. P. Grabard, ebenda 46, 323 [1949].

⁷) W. A. Weyl u. E. C. Marboe, Research 2, 19 [1949].

⁸) E. C. Marboe, Chem. u. Engng. News 27, 2198 [1949].

⁹) I. Langmuir, zitiert in J. Kendall: Structure and Molecular Forces in Pure Liquids and Solutions, London 1936, S. 3.

Versuche

Zur Klärung des Wirkungsmechanismus des Ultraschalls wurden vergleichende Untersuchungen mit kontinuierlichem und diskontinuierlichem Ultraschall angestellt. Die Versuchsanordnung war die gleiche, die *Rust* und *Feindt*¹⁰⁾ in anderem Zusammenhang gewählt hatten. Es wurde sowohl für die Erzeugung des kontinuierlichen wie auch des Impulsschalls der gleiche Quarzgeber (Eigenfrequenz ca. 570 KHz, 30 mm Plattendurchmesser) verwendet. Die Impulse bestanden aus gedämpften an- und abklingenden Schwingungszügen, die mit einem Löschfunkensender erzeugt wurden. Die Impulsbreite betrug weniger als 10^{-4} sec.

Das Versuchsergebnis ist außerordentlich interessant. Während bekanntlich²⁾ bei Anwendung von kontinuierlichem Ultraschall bereits bei sehr kleinen Leistungen schon nach kurzer Zeit eine tiefblaue Färbung einer mit Tetrachlorkohlenstoff versetzten Jodkaliumstärke-Lösung eintritt (3 cm³ bei einer Gesamtleistung von 3 W nach ca. 5 sek.), ist mit Impulsschall keinerlei Blaufärbung zu erzielen. Es wurden Impulsbeschallungen bis zum Fünffachen der Leistung des kontinuierlichen Schalls und bis zur fünfzigfachen Dauer durchgeführt, ohne daß auch nur der geringste Effekt zu beobachten war. Gibt man der Jodkaliumstärke-Lösung im Überschuß Tetrachlorkohlenstoff zu, so kann man bereits nach kurzer Einwirkungszeit der Impulse beobachten, daß sich ein disperses System Tetrachlorkohlenstoff-Wasser bildet. Es findet bei Impulsschall die gleiche kräftige Entgasung wie bei kontinuierlichem statt. Der angestellte Versuch zeigt auch, daß es bei kontinuierlicher Schalleinwirkung nicht zu einer Chlor- bzw. Sauerstoff-Befreiung kommt, wenn in der Lösung die Gasphase fehlt. Eine längere Zeit intensivem Impulsschall ausgesetzte, mit Tetrachlorkohlenstoff aktivierte Jodkaliumstärke-Lösung bleibt im kontinuierlichen Ultraschallfeld unverändert. Erst nach Zugabe von einem Tropfen Leitungswasser (und damit Zugabe der Gasphase) tritt augenblicklich Jod-Abscheidung und damit Blaufärbung ein. Dieser einfache, schöne Versuch ist sehr lehrreich und eindrucksvoll.

Diskussion des Versuchsergebnisses

Betrachtet man die beiden verwendeten Ultraschallarten kritisch, so erkennt man, daß bei gleicher integrierter Leistung der Impulsschall Maximalamplituden der Bewegung, der Geschwindigkeit und des Wechseldrucks aufweisen muß, die diejenigen des kontinuierlichen erheblich übertreffen. Da bei gleicher integrierter Leistung auch die entstehenden Absorptionswärmen im Feldmedium die gleichen sein müssen, können sowohl die genannten spezifischen Schallfeldgrößen wie auch die Temperatur des Mediums nicht für das Zustandekommen der chemischen Wirkungen verantwortlich sein. Der Grund muß vielmehr in einem dem kontinuierlichen Schall eigentümlichen Verhalten gesucht werden. Bei vergleichender Gegenüberstellung erkennt man sogleich eine spezifische Eigenschaft des kontinuierlichen Ultraschalls: Die Möglichkeit zur Bildung stehender Wellen. Dieser Sachverhalt bietet wiederum die Möglichkeit des Zustandekommens von in Resonanz schwingenden Gaskugeln. Man hat sich den Vorgang so vorzustellen, daß bei der durch den Ultraschall bewirkten Befreiung der in der beschallten Flüssigkeit enthaltenen Gasphase zunächst sehr kleine Gaskugeln entstehen. Diese wachsen ständig auf Kosten anderer, entweder bereits vorhanden gewesener bzw. neu entstandener oder durch laufende Speisung aus der in Lösung befindlichen Gasphase, bis sie eine Größe erreicht haben, bei der

die durch den Ultraschall bewirkte erzwungene Schwingung in Resonanz übergeht. Infolge der Resonanzüberhöhung können Drucke in der Umgebung der Gaskugel auftreten, die das etwa 10^4 -fache des an der betreffenden Stelle herrschenden hydrostatischen Druckes betragen¹¹⁾. Daneben können durch die Gaskompressionen Gastemperaturen von mehreren 100° C zustande kommen, wie aus den Untersuchungen von *Mastagli*, *Mahoux* und *Bricard*¹²⁾ sowie *Griffing*⁴⁾ hervorgeht. Es sind also in der Nachbarschaft derartiger in Resonanz schwingender Gaskugeln erhebliche mechanische und thermische Wirkungen zu erwarten.

Zweifellos beruht der Effekt der Jod-Abscheidung auf der mechanischen Wirkung der Gaskugeln, da eine thermische Beanspruchung nicht nur keinen Effekt auslöst, sondern sogar nach Einfärbung der Lösung eine Zurückführung in die Leukoform hervorruft, wie leicht durch Erwärmen auf ca. 90° C nachzuweisen ist.

Die angestellten Betrachtungen werden gestützt durch den erwähnten experimentellen Befund, daß nur gashaltige Lösungen (unter Berücksichtigung der eingangs vermerkten Ausnahmen) Jod abscheiden. Eine weitere Bestätigung folgt aus dem von *Meyer* und *Tamm*¹³⁾ mitgeteilten Sachverhalt, daß es praktisch nicht möglich ist, in mit Kohlensäure übersättigtem Wasser eine stehende Welle darzustellen. Diese Tatsache scheint das bisher noch ungelöste Problem, warum diese Gasphase die Jod-Abscheidung verhindert, in Verbindung mit den vorliegenden Experimenten zu klären.

Es soll noch darauf hingewiesen werden, daß nicht nur mit den gedämpft an- und abklingenden Schwingungszügen des Löschfunken-Generators, die einen Spezialfall der Amplituden-Modulation darstellen, stehende Wellen zu verhindern sind. Dies kann auch durch phasen- oder frequenzmodulierten Ultraschall geschehen. Die bei den vorliegenden Untersuchungen verwendete Ultraschallart ist als besonders günstig zu erachten; sie zeigt in drastischer Weise, daß die oft für das Zustandekommen von chemischen Wirkungen verantwortlich gemachten Schallfeldgrößen Partikel-Geschwindigkeit, -Beschleunigung und -Amplitude sowie Wechsel- und Gleichdruck völlig aus dem Kreis der Betrachtungen ausscheiden.

Zusammenfassung

Es wird gezeigt, daß es bei mit Tetrachlorkohlenstoff gesättigter Jodkaliumstärke-Lösung nur bei kontinuierlichen Ultraschallschwingungen zu einer Jod-Abscheidung kommt. Impuls-Ultraschall gleicher und höherer Leistung sowie gleicher und höherer Einwirkungsdauer gegenüber dem kontinuierlichen bewirkt keine Jod-Abscheidung. Dieser Sachverhalt läßt es als naheliegend erscheinen, daß in Resonanz schwingende Gaskugeln im stehenden Wellenfeld die Ursache für Sauerstoff- bzw. Chlor-Entstehung bei Gegenwart von Tetrachlorkohlenstoff sind. Pulsierende Gaskugeln erzeugen infolge der Resonanzüberhöhung in ihrer Nachbarschaft starke Druckwirkungen und hohe Temperaturen. Für die Auslösung der chemischen Wirkung können nur die Druckeffekte maßgebend sein, da blau gefärbte Jodkaliumstärke-Lösung bei thermischer Beanspruchung in die Leukoform zurückgeht.

Für die Bereitstellung von Institutsmitteln danke ich dem Leiter des Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Raether, vielmals. – Herrn H. Drubba möchte ich für viele anregende Diskussionen und Hilfe bei den Experimenten meinen ganz besonderen Dank aussprechen. Eingeg. am 26. November 1951 [A 410]

¹¹⁾ F. D. Smith, Philos. Mag. J. Sci. (7), 19, 1137 [1935].

¹²⁾ P. M. Mastagli, A. P. Mahoux u. A. Bricard, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci., 226, 667 [1948].

¹³⁾ E. Meyer u. K. Tamm, Akust. Z. 4, 145 [1939].