

ANGEWANDTE CHEMIE

HERAUSGEGEBEN VON DER GESELLSCHAFT DEUTSCHER CHEMIKER

65. Jahrgang · Nr. 10 · Seite 249–272 · 21. Mai 1953

FORTSETZUNG DER ZEITSCHRIFT »DIE CHEMIE«

Untersuchungen zur Klärung chemischer Wirkungen des Ultraschalls

Von Dr. HANS HEINRICH RUST, Hamburg

Daß die destruktiven chemischen Wirkungen des Ultraschalls, durch die in stehenden Wellenfeldern in Resonanz schwingenden Gasbläschen hervorgerufen werden, wird durch Versuche bestätigt. Es wird gezeigt, daß sich verschiedene Erscheinungen, die mit durch Ultraschall hervorgerufenen chemischen Wirkungen zusammenhängen — Verhalten von Gelen und Flüssigkeiten mit hohem Gasgehalt, Ort maximaler chemischer Effekte, Flüssigkeitsmindestmenge, Wirkungsabfall bei Sprudelbildung, Abhängigkeit von Impulsdauer und Frequenz — zwanglos mit Hilfe bereits vom Autor mitgeteilter Erkenntnisse¹⁾ über das Wesen der chemischen Wirkungen des Ultraschalls erklären lassen.

Durch die grundlegenden Untersuchungen von *Rust*¹⁾ konnte der Wirkungsmechanismus der durch Ultraschall bewirkten Sprengung der Molekelpbindung bei Wasser und Tetrachlorkohlenstoff in wäßriger Lösung²⁾ aufgeklärt werden. Danach sind für die chemischen Wirkungen³⁾ in Resonanz schwingende Gasbläschen verantwortlich. Verhindert man das Zustandekommen einer stehenden Welle, in deren Wechseldruckbäuchen sich die Gasbläschen ansammeln und danach die für Resonanzschwingungen erforderliche Einschwingzeit zur Verfügung haben, so treten keine chemischen Wirkungen ein. Dies ist selbstverständlich auch der Fall, wenn die Gasphase in der Flüssigkeit fehlt. *Rust* hat beide Möglichkeiten experimentell geprüft und fand, daß bei Anwendung beliebiger Energien von einzelnen, aufeinander folgenden Impulsen hinreichender Kürze⁴⁾ wohl Entgasung einer Kaliumjodid-Stärkelösung, aber keine Jod-Abscheidung eintritt. Beschallt man die so entgaste Lösung mit kontinuierlichen Ultraschallschwingungen konstanter Amplitude, so tritt kein freies Jod auf. Erst nach Zugabe der Gasphase in Form eines Tropfens Leitungswasser wird Jod frei.

Notwendigkeit des Vorhandenseins von wenigstens einem Wechseldruckbauch einer stehenden Welle

Haul, Studt und *Rust*⁵⁾ hatten bei ihren Versuchen über Ultraschallbildwandler mit Kaliumjodid-Stärkelösung bereits beobachtet, daß nur bei einer Mindestfüllhöhe im Versuchsbecher Jod abgeschieden wird. Dies leuchtet ohne weiteres ein, da ohne einen Wechseldruckbauch, in dem die Gasbläschen sich ansammeln und pulsieren bzw. in Resonanz schwingen können, keine chemischen Wirkungen eintreten können. Es ist also die Ausbildung von mindestens einem Wechseldruckbauch erforderlich.

¹⁾ H. H. Rust, diese Ztschr. 64, 162 [1952].

²⁾ 1 g Wasser löst $9,7 \cdot 10^{-4}$ g Tetrachlorkohlenstoff bei 0 °C, vgl. A. Rex, Z. physik. Chem. 55, 355 [1906].

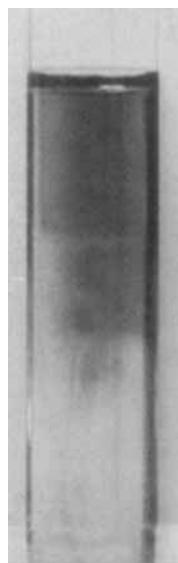
³⁾ Es ist hier stets von destruktiven Wirkungen die Rede; konstruktive Effekte (Polymerisationen) werden, wie A. Henglein und R. Schulz (Z. Naturforsch. 7b, 484 [1952]) gezeigt haben, gerade besonders gut in entgasten Flüssigkeiten erzielt.

⁴⁾ Hierüber werden weiter unten noch Betrachtungen angestellt.

⁵⁾ R. Haul, H. J. Studt u. H. H. Rust, diese Ztschr. 62, 186 [1950].

Gebiet maximaler Jod-Abscheidung in Kaliumjodid-Stärkelösungen

Wird bei Flüssigkeitssäulen, die ein Vielfaches der Wellenlänge der benutzten Ultraschallfrequenz (1 MHz) betragen, der Ultraschall von unten derart eingestrahlt, daß sein Wellenvektor etwa senkrecht die Flüssigkeitsoberfläche schneidet (Wellenvektor und Flächenvektor parallel), so beobachtet man zuerst an der Vektorschneidstelle unter der Flüssigkeitsoberfläche Blaufärbung. Dieser Vorgang ist so zu deuten, daß sich an dieser Stelle die größte Wechseldruckamplitude ausbildet. Da an der Grenze Flüssigkeit/Luft wegen des hohen Unterschiedes der Schallwellenwiderstände praktisch vollkommene Reflexion auftritt, muß unter der Flüssigkeitsoberfläche die größte Wechseldruckamplitude entstehen. Obgleich wegen Absorption in der Flüssigkeit die Amplitude der fortschreitenden Schwingung in der Nähe des Ultraschallgebers größer ist, ist wiederum in Ultraschallgebernähe die Wechseldruckamplitude der stehenden Welle infolge Absorption der reflektierten Schwingung kleiner als an der Reflexionsstelle, an der die stehende Welle zu existieren beginnt. An dieser Stelle ist demnach die größte Wechseldruckamplitude zu erwarten und damit die stärkste Jod-Abscheidung. Bild 1 zeigt das Ergebnis des Experiments. Es bilden sich im ersten Augenblick der Ultraschall-Einwirkung unmittelbar unter der Flüssigkeitsoberfläche blaue Wolken, die infolge von Strömungseffekten im Schallfeld und thermischer Diffusion gleichmäßige, von oben nach unten zunehmende Einfärbung hervorrufen.



A 493.1

Bild 1
Versuchsaufbau mit Kaliumjodid-Stärkelösung. Bei Beginn der Ultraschalleinwirkung setzt unter der Flüssigkeitsoberfläche (Schnittstelle des Wellenvektors) erste Jod-Abscheidung ein. u. bewirkt von oben nach unten fortschreitende Blaufärbung

Bild 1 zeigt deutlich, daß der untere Teil der Säule, also in der Nähe der Einstrahlstelle, zunächst farblos bleibt.

Wirkungslosigkeit bei flüssigen Medien mit extremen Gasgehalten

Flüssigkeiten mit hohem Gasgehalt, z. B. mit Kohlendioxid gesättigtes Wasser, zeigen keine chemischen Wirkungen⁶⁾. Dieser Befund ist dadurch erklärbar, daß bei Einstrahlen von Ultraschall sofort heftige Entgasung eintritt (Befreiung der gelösten Gasphase). Die übermäßige Entgasung bewirkt, daß ein disperses System mit flüssiger Phase als Dispersionsmittel und Gas als Dispersum entsteht, wobei der disperse Anteil so hoch ist, daß wesentliche Streuung des Ultraschalls an den Gasbläschen zustandekommt, da an der Grenze Flüssigkeit/Gas, wie bereits erwähnt, 100 proz. Reflexion eintritt. Es folgt ohne weiteres, daß es nicht zur Ausbildung einer stehenden Welle, die für chemische Wirkungen unerlässlich ist, kommen kann. Erst von einem bestimmten, niedrigen Wert des Gasgehalts an — gelöst oder adsorbiert — bauen sich stehende Wellenfelder auf und leiten in bekannter Weise die chemischen Wirkungen ein. Ist der Anteil der Gasphase sehr gering, so kommen zwar leicht stehende Wellen zustande, aber es können keine wesentlichen chemischen Effekte hervorgerufen werden, weil die Anzahl der resonierenden Gasbläschen zu gering ist. Dieser Sachverhalt ist gut experimentell zu zeigen.

Wie bereits angedeutet, ist die entgasende Wirkung des Ultraschalls nicht an stehende Wellen gebunden. Wird nun Kaliumjodid-Stärkelösung mit nur fortschreitenden Wellen beschallt, z. B. durch kurze Impulse, so treten keine chemischen Wirkungen ein, sondern es findet nur Entgasung statt. Treibt man diese Entgasung nicht allzu weit, so ist bei nachfolgender Beschallung mit stehendem Wellenfeld nur geringe, erst allmählich sich bemerkbar machende Jod-Abscheidung zu beobachten. Mit der geringen, noch verbliebenen Gasphase bilden sich nur allmählich relativ wenig resonierende Gaskugeln. In diesem Zusammenhang soll noch darauf hingewiesen werden, daß manche Forscher die Gasbefreiung aus der Lösung mit Kavitation bezeichnen, z. B. *Dognon* und *Simonot*⁷⁾. Unter Kavitation (genauer: Schwingungskavitation) wird aber üblicherweise das an Lockerstellen begünstigt auftretende Zerreissen der flüssigen Phase während der Dilatation verstanden, wodurch sich Mikrobläschen bilden, die sich mit Dampf des flüssigen Mediums unter dem bei der vorhandenen Temperatur herrschenden Dampfdruck füllen. Sie existiert also jeweils nur während der halben Schwingungsdauer.

Wirkungslosigkeit in Gelen

Bei Beschallung von Gelen ergibt sich der zunächst überraschende Befund, daß keine chemischen Wirkungen zu erzielen sind (abgesehen von der thixotropen Umwandlung, die physikalischer Natur ist). Bei Gelen, insbes. Lyogelen, handelt es sich nicht um Flüssigkeiten im *Newton*schen Sinne, sondern sie weisen eine Struktur auf und setzen damit der freien Beweglichkeit von Gasblasen eine Grenze. Es können demnach gegebenenfalls vorhandene Gasblasen nicht in die Wechseldruckgebiete stehender Wellen wandern. Nur solche Bläschen, die sich zufällig in Wechseldruckgebieten befinden und außerdem Resonanzabmessungen aufweisen, können Wirkungen verursachen. Da die Bläschen — die Befreiung einer in Gelen gelösten Gasphase

durch Ultraschall konnte bisher nicht beobachtet werden — nicht wachsen können und es sich nur um wenig Bläschen mit Resonanzabmessungen handeln dürfte, sind nur verschwindend kleine Effekte zu erwarten.

Abnahme der chemischen Effekte bei Sprudelbildung

Wird in eine Kaliumjodid-Stärkelösung so hohe Ultraschall-Leistung eingestrahlt, daß es zur Ausbildung eines Sprudels kommt, so ist die abgeschiedene Jod-Menge in bestimmtem Bereich nicht mehr proportional der eingeschalteten Energie. Dies ist bereits mit dem Colorimeter oder durch Titrieren leicht festzustellen. Bei kleiner Leistung, bei der nur Unebenheiten der Flüssigkeitsoberfläche auftreten (infolge Ausbildung von stehenden Wellenfeldern derartiger Phasenlage, daß maximale Entdämpfung am Ultraschallgeber eintritt⁸⁾), sind nach wenigen Sekunden tiefblaue Kaliumjodid-Stärkelösungen zu erzielen. Bei großer Leistung, mit einem kräftigen Sprudel, tritt erst nach längerer Einwirkungszeit mäßige Bläuing ein.

Auf Grund der Kenntnis der durch Ultraschall bewirkten chemischen Effekte ist diese Diskrepanz erklärbar. Ohne Sprudelbildung, also bei kleiner Ultraschall-Leistung, bauen sich stehende Wellen derart auf, daß phasenrichtiges Ein treffen der reflektierten Welle am Ultraschallgeber maximale Entdämpfung bewirkt, so daß kräftige stehende Wellen entstehen können. Bei Sprudelbildung ist dagegen keine definierte Reflexionswand mehr vorhanden. Der reflektierte Ultraschall wird diffus gestreut, womit der Aufbau stehender Wellen verhindert ist. An einigen Stellen des Sprudels, dessen Oberfläche Reflexionsfläche ist, werden jeweils vorübergehend stehende Wellen in irgendwelchen Richtungen auftreten, die für die beobachteten geringfügigen chemischen Wirkungen verantwortlich sind.

Notwendige Dauer eines stehenden Wellenzuges

Für die Abschätzung derjenigen Impulsdauer (Impulsbreite), bei der gerade chemische Effekte beginnen, ist zunächst die Kenntnis der Dämpfung des Resonators, der Gasbläschen, erforderlich. *Meyer* und *Tamm*¹⁰⁾ haben gefunden, daß das Dekrement sich aus zwei Termen zusammensetzt, dem der frequenzunabhängigen Strahlungsdämpfung und einem weiteren, frequenzabhängigen, der im gemessenen Bereich (rd. 2 bis 30 kHz) mit wachsender Frequenz zunimmt. Das Wesen des letzten Terms ist noch nicht geklärt. Wollte man die Ergebnisse dieser Untersuchungen (Dekrement nimmt von 10^{-1} bei 1,65 kHz auf $9 \cdot 10^{-1}$ bei 25 kHz zu) extrapoliieren, so ergäben sich bei Frequenzen von einigen 100 kHz so hohe Dämpfungsdekmemente, daß bei weitem der aperiodische Grenzfall überschritten wäre. Das Wesen des frequenzabhängigen Terms wird teilweise mit Abführung der Wärme, die während der Kompressionsphase in der Gasblase entsteht⁹⁾, erklärt. Betrachtet man nur die Wärmeabführung, so müßte dieser Term mit wachsender Frequenz abnehmen, da die Zeit (halbe Schwingungsdauer), die für Wärmeabführung aus dem Blasengas zur Verfügung steht, geringer wird, womit der irreversible Energieaustausch abnehmen muß. Darüber hinaus ist bei hoher Frequenz zu bedenken, daß zwar bei Kompression Translationen und Rotationen den neuen Energiezustand ohne Verzögerung annehmen, dies aber nicht für die Molekel-

⁶⁾ A. Weißler, H. W. Cooper u. S. Snyder, J. Amer. Chem. Soc. 72, 1769 [1950].

⁷⁾ A. Dognon u. Y. Simonot, Strahlentherapie 89, 152 [1952].

⁸⁾ H. H. Rust u. H. Drubba, Kolloid-Z. 127, 38 [1952].

⁹⁾ V. Griffing, J. Chem. Physics 18, 997 [1950]; 20, 939 [1952].

schwingungen zutrifft; sie bedürfen einer endlichen Einschwingzeit (Druck und Verdichtung verlaufen nicht konphas). Hieraus folgt, daß bei kleiner Schwingungsdauer, also im Gebiet hoher Frequenzen, kleinere Dekrete hinsichtlich irreversiblen Energieaustausches zu erwarten sind.

Mit der Kenntnis des Dekrements ist jedoch noch nicht die Anzahl der Schwingungen einer stehenden Welle, die für den Beginn chemischer Wirkungen notwendig sind, definiert. Bei einem Dekrement von 10^{-1} wären 10 Schwingungen einer stehenden Welle erforderlich, um Einschwingen eines sich im Wechseldruckgebiet befindlichen Gaskugel-Resonators zu erzielen (von e^{-1} bis zur maximalen Amplitude). Nennenswerte chemische Effekte hätten zur Voraussetzung, daß viele Bläschen bereits die für Resonanz erforderliche Größe haben und sich außerdem bereits an der richtigen Stelle – im Wechseldruckbauch des begrenzten Zeit bestehenden Wellenzuges – befinden. Beide Voraussetzungen treffen nur sehr beschränkt zu. Auf Grund der vor der Schalleinwirkung statistischen Verteilung der Bläschen befinden sich einige in den Wechseldruckgebieten, von denen wiederum nur einige Resonanzabmessung haben. Wenn die fortschreitenden Wellen das Medium in Richtung Reflexionswand (z. B. Grenze flüssig/gasförmig) durchlaufen, wird Gas aus der Lösung frei, so daß Bläschen, die bereits dispers vorhanden waren und unterhalb der Resonanzabmessung liegen, gespeist werden und außerdem neue entstehen. Das Abdriften von weiteren Bläschen in die Wechseldruckgebiete geschieht nach Aufbau der stehenden Welle; erst dann können sie aus den Gebieten der Partikelbewegung gelangen, in denen sie so lange hin- und hergestoßen werden, bis sie sich an der Stelle der Bewegungslosigkeit, im Wechseldruckbauch, ansammeln und pulsieren. Also bestimmt nicht allein die aus dem Dekrement des Schwingungssystems Gaskugel sich ergebende Schwingungszahl den Beginn chemischer Effekte, sondern weitere Gesichtspunkte spielen eine Rolle. Sie sind die Ursache dafür, daß das zeitliche Existenzminimum eines stehenden Wellenzuges erheblich größere Dauer aufweisen muß.

Frequenzabhängigkeit chemischer Wirkungen

Bei Versuchen mit Kaliumjodid-Stärkelösung und Anwendung verschiedener Frequenzen zeigt sich deutlich, daß die chemischen Effekte mit wachsender Frequenz bei konstanter Ultraschallenergie abnehmen, worauf auch *Renaud*¹⁰⁾ hinwies. Es wurde titrimetrisch (mit $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Lösung) ermittelt, daß unter gleichen Versuchsbedingungen bei einer Frequenz von 3 MHz die rd. 20-fache Energie aufgewendet werden muß als bei 1 MHz. Auf Grund der *Rustschen* Untersuchungen¹⁾ läßt sich diese Frequenzabhängigkeit zwangsläufig erklären. Mit steigender Frequenz nimmt der Durchmesser der resonierenden Gasbläschen ab, wie aus der Beziehung für die Berechnung der Resonanzfrequenz hervorgeht¹¹⁾. Falls die Speisung von Mikrobläschen durch aus der Lösung mit Ultraschall freigesetztes Gas konstant ist (was sicher zutrifft, solange noch keine Verarmung der Gasphase eingetreten ist), muß die Dauer, während der ein Gaskügelchen in Resonanz schwingt, bei niedriger Frequenz größer sein als bei höherer. Für eine sehr kleine Blase, deren Eigenfrequenz demnach sehr hoch liegt, kann der konstante Volumen-Zuwachs ΔV eine verhältnismäßig große Frequenzänderung bedeuten, so daß die Eigenfrequenz erheblich von der an-

¹⁰⁾ *P. Renaud*, J. Chim. physique 48, 336 [1951]; 50, 136 [1953].

¹¹⁾ *M. Minnaert*, Philos. Mag. (7) 16, 235 [1933]; *F. D. Smith*, Philos. Mag. (7) 19, 1147 [1935].

regenden Ultraschallfrequenz abweicht. Für eine große Blase (niedere Eigenfrequenz) dagegen kann der Zuwachs ΔV eine so geringe Frequenzabweichung bedeuten, daß Eigenfrequenz und anregende Ultraschallfrequenz praktisch noch identisch sind.

Die Voraussetzung, daß die Speisung der Bläschen bei konstanter Schalleistung und konstanter Absorption im durchstrahlten Medium als konstant betrachtet wird¹²⁾, leuchtet ohne weiteres ein, sofern es sich um die aus der Lösung freigesetzte (molekeldisperse) Gasphase handelt. Es besteht jedoch noch die Möglichkeit, daß Blasen auf Kosten anderer, benachbarter, wachsen. Nach *Fricke*¹³⁾ haben aneinander grenzende Bläschen keine Neigung, sich zusammenzuschließen¹⁴⁾; er nimmt als Ursache gleichsinnige elektrische Ladung für alle Bläschen an. Es liegt jedoch die Vermutung nahe, daß die Adsorption zwischen Flüssigkeit und Gas, also die an der Grenze auftretende Wechselwirkung zwischen Flüssigkeits- und Gasmolekülen, für die geringe Vereinigungsneigung zweier nebeneinander liegender Gaskugeln von maßgebender Bedeutung ist¹⁵⁾. Die Haftfestigkeit zwischen beiden Phasen beträgt nach *Dupret*:

$$H = \sigma_1 + \sigma_2 - \gamma_{1,2} \quad [\text{erg cm}^{-2}]$$

σ_1 – freie Oberflächenenergie der flüssigen Phase
 σ_2 – freie Oberflächenenergie der Gasphase
 $\gamma_{1,2}$ – Grenzflächenenergie zwischen beiden Phasen.

Zwei Bläschen können sich demnach nur dann vereinigen, wenn die Haftarbeit (= Haftfestigkeit) aufgebracht wird. Wird die blasenhaltige Flüssigkeit mit kontinuierlichen Ultraschallwellen konstanter Amplitude durchstrahlt, so daß sich stehende Wellen bilden können, dann wäre ein Aufbringen der für die Vereinigung von Bläschen erforderlichen Haftarbeit nur in den Bäuchen der Partikelbewegung vorstellbar. Dort führen sie torkelnde Bewegungen aus und können unter gewissen Bedingungen, z. B. bei Zusammenstoßen genügender Stärke, die zur Vereinigung notwendige Haftarbeit erlangen. In den Wechseldruckgebieten der stehenden Welle ist es dagegen unwahrscheinlicher, daß es zu Vereinigungen kommt. Ein Zusammenstoß, bei dem die zur Vereinigung erforderliche Haftarbeit frei wird, ist verhältnismäßig selten zu erwarten; das Wachsen von Blasen wird im wesentlichen auf die aus der Lösung durch Ultraschall frei gewordene Gasphase zurückzuführen sein.

Optimale Frequenz

Da mit wachsender Frequenz die Lebensdauer von Resonanzgasblasen abnimmt und damit die chemischen Wirkungen geringer werden, erhebt sich die Frage nach der optimalen Frequenz. Mit zunehmender Blasengröße wächst

¹²⁾ Dagegen findet *Fricke*¹³⁾ bei Versuchen mit freischwebenden Gasblasen in übersättigten Lösungen und bei Annahme konstanten Konzentrationsgefälles (was natürlich bei Aufhören der Überschußkonzentration nicht gilt) an der Oberfläche der Blase, daß der Zuwachs des Blasenradius δr in der Zeit δt von der jeweils herrschenden Oberfläche und damit vom Radius unabhängig ist. Das leuchtet ohne weiteres ein, da hierbei die in der Blase eindiffundierenden Gasmengen eine Funktion der Blasenoberfläche sein müssen, was natürlich bei nicht übersättigter Lösung und Befreiung der Gasphase durch Ultraschall nicht zutrifft.

¹³⁾ *R. Fricke*, Z. physik. Chem. 104, 363 [1923].
¹⁴⁾ *R. Schnurmann*, Z. physik. Chem. Abt. A 143, 456 [1929], hat ermittelt, daß massenhafte Vereinigungen von Blasen zustande kommen, wenn das die Blasen bildende Gas aus einer Filterplatte in die flüssige Phase gedrückt wird. Die Vereinigung findet dabei in *statu nascendi* der Bläschen statt, könnte also auf mechanische Effekte zurückzuführen sein. Es wäre aber auch denkbar, daß Ladung der Blasen bei der Phasentrennung fest/gasförmig (Passieren der Filterporen) und Entladung oder Umladung bei der Phasenwechselwirkung flüssig/gasförmig eintritt und hierbei die für die Vereinigung erforderliche Energie frei wird. *H. Rudolph*, Kolloid-Z. 60, 308 [1932], fand, daß bei ebenfalls durch Filter hergestellten Blasen in einem Abstand vom Filter keine Vereinigungstendenz vorhanden ist.

¹⁵⁾ Die Viscosität der Flüssigkeit spielt auch insofern eine Rolle, als die thermisch bedingte Bewegung der Gaskugeln zu pro Zeiteinheit und als Funktion der Zähigkeit mehr oder weniger oft stattfindenden Aneinanderlagerungen führt. *Schnurmann*¹⁴⁾ hat festgestellt, daß die Koagulation kolloider Luft mit sinkender Viscosität zunimmt.

die Zeit, während der die Blaseneigenfrequenz mit der anregenden Ultraschallfrequenz übereinstimmt oder annähernd übereinstimmt, so daß noch Resonanzüberhöhung vorhanden ist. Den in den Wechseldruckgebieten freischwebenden Blasen ist hinsichtlich ihres Wachstums dadurch eine Grenze gesetzt, daß sie auftreiben. Die optimale Frequenz ergibt sich demnach aus der Eigenfrequenz derjenigen Blasengröße, bei der gerade sich die ponderomotorischen (aufreibenden) Kräfte im Gleichgewicht mit den rückhaltenden (adsorbierenden) Kräften zwischen den Molekülen des flüssigen Mediums und denen des Gases befinden. Daraus folgt, daß für die Ermittlung der günstigsten Frequenz die Kenntnis der Wechselwirkung zwischen Flüssigkeits- und Gasmolekülen die Hauptrolle spielt. Für wäßrige Lösungen könnte daran gedacht werden, die optimale Frequenz und damit den maximalen Durchmesser einer noch eben freischwebenden Blase dadurch zu ermitteln, daß mit Hilfe von Kaliumjodid die Jod-Abscheidung als Funktion der Frequenz bei konstanter Ultraschallenergie bestimmt wird. Bei derartigen Messungen ist ganz besonders darauf zu achten, daß die reflektierte Welle am Geber stets die gleichen Verhältnisse hervorruft, z. B. maximale Entdämpfung. Ändert man den Versuchsaufbau nur wenig, beispielsweise den Abstand zwischen Geber und Reflexionswand um $\lambda/4$, so treten ganz andere Energieverhältnisse ein. Verschiedene Forscher haben sich um die Ermittlung der optimalen Frequenz bei Untersuchungen über chemische Wirkungen bemüht. Weissler, Cooper und Snyder⁶) finden verschiedene optimale Frequenzen, weisen aber selbst darauf hin, daß die Ursache ihres Resultats möglicherweise im Versuchsaufbau zu suchen ist¹⁷⁾. Busnel und Picard¹⁸⁾ geben bei Versuchen mit Kaliumjodid-Stärkösung eine optimale Frequenz von 300 kHz an. Hiernach würde sich auf Grund der Beziehung für die Berechnung der Eigenfrequenz von Gasblasen¹¹⁾ unter Berücksichtigung der umgebenden Mediummasse Wasser

$$v_R = \frac{0,657}{d} \text{ [kHz]}; v_R = \text{Resonanzfrequenz} \\ d = \text{Blasendurchmesser [cm]}$$

ein Blasendurchmesser von

$$d = \frac{0,657}{300} = 2,19 \cdot 10^{-3} \text{ cm.}$$

ergeben. Setzt man die Richtigkeit der genannten Frequenz als optimale voraus, so würde dies bedeuten, daß bei dem errechneten Blasendurchmesser von $2,2 \cdot 10^{-3}$ cm noch die adsorbierenden Kräfte zwischen Wasser- und Gasmolekülen überwiegen. Bei größerem Durchmesser tritt Neigung zum Auftrieb ein, so daß die Zeit, während der Resonanzschwingungen im Wechseldruckbauch ausgeführt werden,

¹⁶⁾ E. Meyer, u. K. Tamm, Akust. Z. 4, 145 [1939].

¹⁷⁾ Verwendung nicht ein und desselben Reagenzglases als Versuchsbecher; unterschiedliche Bodendicke, Wölbung, Glasart, Inhomogenität des Glases können völlig andersartige Verhältnisse schaffen, so daß nicht nur die Phasenlage der reflektierten Welle anders, sondern auch z. B. der Wellenvektor in andere Richtung gelenkt sein kann.

¹⁸⁾ R. Busnel, D. Picard u. H. Bouzigues, J. Chim. Physique 50, 97 [1953]; R. Busnel u. D. Picard, C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 235, 1217 [1952].

hierdurch begrenzt wird. Allmählich aufperlende Blasen werden (bei vertikalem und nach oben gerichtetem Wellenvektor) von Wechseldruckbauch zu Wechseldruckbauch aufsteigend wandern. In jedem Wechseldruckbauch werden sie mehr oder minder lange Zeit noch verweilen und schwingen, bis sie schließlich die Flüssigkeitsoberfläche erreichen.

Zusammenfassung

Neue Untersuchungen über chemische Wirkungen des Ultraschalls hinsichtlich Jod-Abscheidung in Kaliumjodid-Stärkösungen und Bruch der Molekelbindung von Tetrachlorkohlenstoff in wäßriger Lösung bestätigen, daß durch Ultraschall freigesetzte und in Resonanz schwingende Gasblasen destruktive chemische Effekte auslösen. In der durchstrahlten Flüssigkeitssäule muß sich wenigstens ein Wechseldruckbauch einer stehenden Welle bilden können, sonst treten keine chemischen Wirkungen ein. Das Gebiet maximaler Jod-Abscheidung befindet sich bei vertikaler Durchstrahlung von unten nach oben unter der Flüssigkeitsoberfläche, wo die größte Wechseldruckamplitude auftritt. In Flüssigkeiten mit hohem Gasgehalt sind keine chemischen Wirkungen zu erzielen, da die Ultraschallstrahlung an der befreiten Gasphase Reflexion erleidet und sich keine stehenden Wellen aufbauen können. Bei Beschallung von Gelen treten keine nennenswerten chemischen Effekte ein, da eine freie Beweglichkeit der Gasblasen in ihnen unmöglich ist. Auch Gasabscheidung konnte bisher in Gelen nicht beobachtet werden. Bei Sprudelbildung (Wellenvektor parallel zum Oberflächenvektor) ist die Jod-Abscheidung geringer als ohne Sprudel, denn ohne Sprudel ist eine definierte Reflexionswand (Flüssigkeitsoberfläche) vorhanden, an der sich stehende Wellen aufbauen können. Es wird diskutiert, aus wieviel Schwingungen ein Schwingungszug, der eine vorübergehende stehende Welle durch Reflexion erzeugt, bestehen muß, um chemische Wirkungen einzuleiten. Die sich aus dem Dämpfungsderement der Gaskugel ergebende, zum Einschwingen erforderliche Mindestanzahl von Schwingungen ist nicht ausreichend, da erst mit Beginn der fortschreitenden Welle Entgasung einsetzt und mit Beginn der stehenden Welle die für das Einschwingen von Bläschen unerlässliche räumliche Ordnung derselben — Abwandern in die Gebiete der Bewegungslosigkeit (Wechseldruckbäuche) — eintritt. In diesen Gebieten pulsieren sie und wachsen allmählich bis zu der Größe, bei der Blasen-Eigenfrequenz und anregende Ultraschallfrequenz übereinstimmen. In bestimmten Bereichen nehmen mit sinkender Frequenz die chemischen Wirkungen zu. Dies wird darauf zurückgeführt, daß — unter der Voraussetzung konstanter Gaszuspeisung — kleine Bläschen (hohe Frequenz) rascher außer Resonanz geraten als größere (niedere Frequenz). Dadurch existieren in Resonanz schwingende Bläschen großen Durchmessers länger als kleine. Die Eigenfrequenz von Blasen, bei denen die adsorbierenden Kräfte in der Grenze flüssig/gasförmig im Gleichgewicht mit den ponderomotorischen (aufreibenden) sind, ist als chemisch günstigste Frequenz anzusehen.

Eingeg. am 13. März 1953

[A 493]