

Über die Wirkung von Ultraschall auf Kolloiderscheinungen. IX-Mitteilung⁽¹⁾: Das Verhalten der Flüssigkeiten im Ultraschall- feld in Abhängigkeit ihrer Viskositäten.

Von Haruhiko OKUYAMA.

(Eingegangen am 31. August 1943.)

(1) Einleitung.

Infolge der kleinen Absorption oder grossen Durchlässigkeit, ist die chemische bzw. kolloidwissenschaftliche Wirkung von Ultraschall meistens in flüssigen Medien bearbeitet worden.⁽²⁾ Um die flüssige Probe mit Ultraschall zu beschallen, mit Ausnahme ganz spezieller Fälle,⁽³⁾ wird sie in ein Gefäss im Ultraschallfeld, welches in einem Ölbad entstanden ist, gebracht.

Dann müssen die Schallwellen, welche von einer Quarzplatte oder anderen Oszillatoren ausgegangen sind, bevor sie die Probeflüssigkeiten erreichen durch ein Ölbad unbestimmter Tiefe und durch die Gefässwand von verschiedener Dicke, Form und Material hindurchgehen.

Mit anderen Worten, der Ultraschall muss, bevor er die beschallende Probe erreicht, zuerst zwei andere Substanzen, namentlich Ölbad und Gefässmaterial und zwei Grenzflächen unbestimmter Formen, d.h. Aussen- und Innenwand des Gefässes hindurchgehen.

Dann ist es ohne weiteres verständlich, dass die Absorption, Reflexion, Refraktion, Diffraktion und andere schallphysikalischen Probleme parallel den chemischen sowie kolloidwissenschaftlichen Wirkungseffekten berücksichtigt werden müssen. Da die ganz gleichen Umstände in Probeflüssigkeiten wieder zu berücksichtigen sind, werden die Wirkungsweise und Effekte des Ultraschalls auf flüssigen Proben recht komplizierter Natur, worüber eine gründliche und systematische Untersuchung von neuem erwünscht wird.⁽⁴⁾ Der erste Schritt wird mit nachstehendem Versuch unter besonderer Berücksichtigung ihrer Viskositäten unternommen.

(1) N. Sata, *Kolloid-Z.*, **71**(1935), 48; N. Sata und S. Watanabe, *Kolloid-Z.*, **73**(1935), 50; **78**(1937), 277; **81**(1937), 182; N. Sata und Y. Niwase, *Kolloid-Z.*, **81**(1937), 294; N. Sata und N. Naruse, *Kolloid-Z.*, **86**(1939), 102; **89**(1939), 341; N. Sata, **87**(1939), 185; **88**(1939), 182; N. Sata und Y. Harisaki, dieses Bulletin, **15**(1940), 180; N. Sata und K. Nakasima, dieses Bulletin, **18**(1943), 220.

(2) N. Sata, "Kagaku-Zikkengaku", Bd. IV, S. 290, Tokyo (1942).

(3) S. Morita, *Mazda-Kenkyû-Zihô*, **17**(1942), 308.

(4) H. Oyama und S. Ogata, *Nippon-Onkyô-Gakkaisi*, **4**(2603), 25; *Denki-Hyôron*, **29**(2601), 1.

(2) Über die Ultraschallkavitation und Oberflächenerscheinungen reiner Flüssigkeiten in Abhängigkeit ihrer Viskositäten.

Der wichtigste Faktor der Ultraschallwirkung in Flüssigkeiten, chemisch sowie kolloidwissenschaftlich, ist die Kavitation.⁽⁵⁾

Qualitativ oder anscheinend ist sie leicht erkennbar durch die eigentümliche Blasenbildung in den im Schallfeld gestellten Flüssigkeiten, aber quantitativ wird noch kein Aufschluss darüber gegeben. Um das Kavitationsverhalten zu systematisieren, habe ich zuerst diese Erscheinung in Flüssigkeiten verschiedener Viskositäten vergleichend beobachtet. Die Versuchsbedingung ist folgende. 10 cc von jeder Flüssigkeit wurde in den Reagenzgläsern möglichst gleicher Qualität aus Hartglas⁽⁶⁾ mit 17 mm Innendurchmesser, 0.5 mm Dicke⁽⁷⁾ und 250 mm Länge einpipettiert.

Man bringt dieses Reagenzglas ins Ultraschallfeld und verstärkt allmählich seine Intensität. Die Schallquelle ist ein piezoelektrischer Generator mit Quarzoszillator von 450 kHz.⁽⁸⁾ Bei bestimmter Intensität lässt sich in der Flüssigkeit die Ausscheidung zahlreicher Bläschen erkennen, wodurch das Eintreten der Kavitation nachzuweisen ist.

Es scheint, dass diese Blasenbildung wie die des Siedens, anfangs einen merklichen Widerstand zu überwinden hat. So stimmt die Grenzintensität des Kavitationsbeginns nicht immer reproduzierbar überein, wenn man den Versuch der Schallintensität in zunehmender Richtung durchführt. Durch einige Vorversuche habe ich gefunden, dass, wenn man umgekehrt, in der Richtung abnehmender Intensität, die Grenzbedingung des Aufhörens der Blasenbildung sucht, sich die Grenzintensität sehr bequem und exakt reproduzierbar feststellen lässt. So habe ich durch Regulieren des Erhitzungsstroms der Gleichrichterröhren bei ca 75% voller Leistung, die Spannung des sekundären Kreises des Generators bei 1100 Volt fixiert und die Intensität mit dem Drehkondensator abgelesen. Also bringe ich eine Probe im Schallfeld genügender Intensität in lebhafte Kavitationsblasenbildung, wonach der Drehkondensator vorsichtig zurückgedreht wird. Dadurch wird die Stelle, wo die Blasenbildung gerade aufhört, gesucht. Die Kondensatorablesung an dieser Stelle habe ich als Kavitationsgrenze aufgenommen, die recht befriedigend reproduzierbare Werte ergibt. Die Beobachtung der Kavitationserscheinung wurde im Dunkelzimmer unter Anwendung eines Bogenlichts ausgeführt. Tabelle 1. stellen die Ergebnisse dar.

(5) *Loc. cit.* "Kagaku-Zikkengaku", S. 302; "Handbuch der Physik", Bd. VII, S. 18, Berlin (1927).

(6) N. Sata, *Kolloid-Z.*, **71**(1935), 49.

(7) Schalleffekt ist ausser der Wanddicke von der Gefässform stark abhängig (N. Sata und Nakasima, dieses Bulletin, **18**(1943), 205). Als bestes Unterscheidungsmerkmal haben wir den thermischen Effekt aufgenommen, worüber in nächster Mitteilung eingehend berichtet wird.

(8) *Loc. cit.* "Kagaku-Zikkengaku", S. 295.

Tabelle 1.

Flüssigkeit	Relative Viskosität*	Oberflächen- spannung (30°C)	Kapazität** bei der Kavitationsgrenze		Oberflächen- zustand
			Blasen- bildung in Flüssig- keit	Blasen- bildung an Gefäß- boden	
Azeton	20.0	22.2	85	85	Nebelung***
Chloroform	29.0	26.2	80	80	Nebelung
Benzol	31.0	27.6	80	80	Nebelung
Amylacetat	43.0	23.6	65	65	Nebelung
Wasser	44.5	71.18	90	90	Nebelung
Tetrachlorkohlenstoff	48.0	25.53	60	60	Nebelung
Äthylalkohol	56.0	21.4	60	60	Nebelung
Brombenzol	59.0	35.3	65	50	Nebelung
Essigsäure	63.0	26.8	—	25	Fontäne
Nitrobenzol	95.3	42.6	—	60	Fontäne
Benzilalkohol	190.0	38.0	—	55	Fontäne
n-Oktylalkohol	400.0	26.6	—	70	Fontäne
Glyzerin	4100.0	62.8	—	—	—

* Relative Viskosität: Ausgedrückt mit %-Verhältnis der Viskosität des Wassers bei 0°C (International Critical Tables, Bd. VII, S. 211, New York and London (1930)).

** Kapazität: Sie ergibt die Kondensatorablesung bei der Kavitationsgrenze. Nach der Natur der Flüssigkeiten geht die Blasenbildung der Kavitation entweder im Innern der Flüssigkeiten vor sich oder vom Gefäßboden aus.

*** Nebelung: Wenn die Schallintensität eine bestimmte Grenze überschreitet, so findet an der Oberfläche einer Gruppe der Flüssigkeiten die Flüssigkeitsdispargierung statt, d.h. die Nebelbildung ist erkennbar.

(3) Der Versuch an Flüssigkeitsgemischen verschiedener Viskositäten.

Durch obenausgeführten Versuch wurde gezeigt, dass zur Kavitationserscheinung die Viskosität die wichtigste Rolle spielt. Um das Verhalten noch eingehender zu untersuchen, wurde der Versuch erweitert an den Flüssigkeitsgemischen verschiedener Natur und Viskositäten.

Aufgenommene Flüssigkeitspaare und ihre physikalischen Eigenschaften sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Die Versuchsergebnisse sind in Tabelle 3–6 ersichtlich.

Tabelle 2.

	Flüssigkeits- paar	Relative Viskosität	Spezifisches Gewicht
I	{ Glyzerin	93.0	1.221
	{ Wasser	1.00	0.996
II	{ Rizinusöl	491.0	0.957
	{ Äthylalkohol	1.18	0.796
III	{ Olivenöl	119.2	0.923
	{ Petrolbenzin	0.53	0.708
IV	{ Paraffinöl	12.43	0.876
	{ Petrolbenzin	0.53	0.708

Tabelle 3. (Glyzerin—Wasser).

Volum %		Relative* Viskosität	Kapazität bei Kavitationsgrenze und die Stelle, wo Kavitation beginnt	Oberflächenzustand** bei	
Glyzerin	Wasser			mittlerer Intensität (1100 V)	höherer Intensität (1600 V)
100	0	93.000	—	—	—
90	10	41.300	—	—	wenig erhoben
80	20	24.200	—	—	Erhoben
70	30	10.950	23 am Gefässboden	—	Fontäne
60	40	6.230	40 in Flüssigkeit	wenig erhoben	Fontäne
50	50	<u>4.530</u>	45 in Flüssigkeit	Erhoben	max. Fontäne
40	60	3.340	45 in Flüssigkeit	Fontäne	Fontäne
30	70	2.170	60 in Flüssigkeit	Fontäne	Fontäne
20	80	1.780	60 in Flüssigkeit	Fontäne	Fontäne
10	90	<u>1.400</u>	75 in Flüssigkeit	max. Fontäne	Nebelung
0	100	1.000	90 in Flüssigkeit	Nebelung	Nebelung

* Die Viskosität ist hier auf denen des Wassers bei 30°C. als Einheit bezogen.

** Nach der Schallintensität und der Natur der Flüssigkeiten, spritzt ihre Oberfläche wie Fontäne oder dispergiert direkt und Nebelbildung ist zu erkennen. 1100 Volt entspricht dem Gebiet mittelmässiger Intensität und 1600 Volt dem der höheren Intensität mit unserem Generator.

Tabelle 4. (Rizinusöl—Äthylalkohol).

Volum %		Relative Viskosität	Kapazität bei Kavitationsgrenze und die Stelle, wo Kavitation beginnt	Oberflächenzustand bei	
Rizinus	Alkohol			mittlerer Intensität (1100 V)	höherer Intensität (1600 V)
100	0	491.000	25 am Gefässboden	wenig erhoben	Fontäne
90	10	176.000	30 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
80	20	52.000	35 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
70	30	28.400	35 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
60	40	<u>17.000</u>	40 am Gefässboden	Fontäne	max. Fontäne
50	50	12.000	40 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
40	60	<u>6.440</u>	45 am Gefässboden	max. Fontäne	Fontäne
20	80	2.320	50 in Flüssigkeit und am Gefässboden	Fontäne	Nebelung
0	100	1.180	60 in Flüssigkeit	Nebelung	Nebelung

Tabelle 5. (Olivenöl—Petrolbenzin).

Volum %		Relative Viskosität	Kapazität bei Kavitationsgrenze und die Stelle, wo Kavitation beginnt	Oberflächenzustand bei	
Olivenöl	Petrol- benzin			mittlerer Intensität (1100 V)	höherer Intensität (1600 V)
100	0	119.200	25 am Gefässboden	—	Erhoben
90	10	60.200	35 am Gefässboden	Erhoben	Fontäne
80	20	35.100	40 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
70	30	21.900	45 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
60	40	<u>11.200</u>	45 am Gefässboden	Fontäne	max. Fontäne
50	50	6.250	50 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
40	60	<u>3.490</u>	55 am Gefässboden	max. Fontäne	Fontäne
20	80	2.030	60 am Gefässboden	Fontäne	Nebelung
0	100	0.534	80 in Flüssigkeit	Nebelung	Nebelung

Tabelle 6. (Paraffinöl—Petrolbenzin).

Volum %		Relative Viskosität	Kapazität bei Kavitationsgrenze und die Stelle, wo Kavitation beginnt	Oberflächenzustand bei	
Para-ffinöl	Petrol-benzin			mittlerer Intensität (1100 V)	höherer Intensität (1600 V)
100	0	12.430	40 am Gefässboden	Fontäne	max. Fontäne
95	5	9.120	40 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
90	10	6.630	40 am Gefässboden	max. Fontäne	Fontäne
80	20	4.310	40 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
70	30	2.860	50 am Gefässboden	Fontäne	Fontäne
60	40	—	65 am Gefässboden	Fontäne	Nebelung
50	50	1.472	—	Fontäne	Nebelung
40	60	—	75 am Gefässboden	Nebelung	Nebelung
30	70	0.794	—	Nebelung	Nebelung
20	80	—	60 in Flüssigkeit	Nebelung	Nebelung
0	100	0.534	80 in Flüssigkeit	Nebelung	Nebelung

(4) **Erörterung.**

(a) *Über die Kavitation:* In einer Flüssigkeit, die in einem Gefäss gehalten wird, tritt im Ultraschallfeld geeigneter Intensität die Kavitation auf, dessen Grenzbedingungen nach der Natur der Flüssigkeiten sehr verschieden sind. Wenn die Kavitationsblasenbildung hauptsächlich mit innerer Zerspaltung oder Zerreißung der Flüssigkeiten zu tun hat, musste die Viskosität in erster Linie davon abhängig sein. Dass die Grenzschallintensität zum Kavitationsbeginn mit zunehmender Viskosität grösser wird, ist aus der Tabelle 1 leicht ersichtlich. In der Flüssigkeit mit sehr grosser Viskosität, wie z.B. in verschiedenen Ölen, tritt die Kavitation auch auf, wenn die Schallintensität genügend stark ist. Nur in Glycerin konnte ich niemals die Kavitationsblasenbildung nachweisen. Ob die Leistung unseres Generators dafür nicht ausreichend ist oder ob es mit den speziellen Eigenschaften des Glycerins zu tun hat, konnte noch nicht geklärt werden. Es sei hier wieder betont, dass die Kavitationsblasenbildung wie das Sieden, einen mässigen Widerstand erleidet, was durch den Versuch der Intensität in zunehmender und abnehmender Richtung zu erkennen ist. Die Kavitationserscheinung ist nach der Viskosität der Flüssigkeiten in Einzelheiten recht verschieden. Es wurde deutlich unterscheidend beobachtet, dass die Kavitationsblasenbildung in zähen Flüssigkeiten vom Gefässboden an der Glaswand beginnt, während in den Flüssigkeiten kleinerer Viskositäten die Blasenbildung im ganzen Teil der Flüssigkeit zu erkennen ist. Die Grenzviskosität liegt, in meinem Versuch, bei ungefähr dem doppelt grossen Wert der Viskosität des Wassers. Mit der Kavitationserscheinung scheint ausser der Viskosität noch die Affinität zwischen Flüssigkeit und Gefässmaterial (Glas) auch zu tun zu haben, worüber ich in anderen Gelegenheit eingehend mich beschäftigen möchte.

(b) *Über Flüssigkeitsfontäne und Nebelbildung:* Die Kavitation ist, wie oben erwähnt, die Ultraschallerscheinung, welche in der Flüssigkeit oder an der Grenzfläche Flüssigkeit/Glas zur Beobachtung kommt.

Andererseits wird an der Grenzfläche Flüssigkeit/Luft, d.h. an der Oberfläche durch Schalldruck eine eigentümliche Erscheinung erkannt. Nun, wenn die Schallintensität noch nicht so stark ist, dass in der Flüssigkeit die Kavitation gerade beginnt, wird die Flüssigkeitsoberfläche nur herumgeschleudert und ein wenig erhoben.

Mit zunehmender Intensität aber wird die Flüssigkeitsoberfläche nach und nach erhoben und endlich wie eine Fontäne herausgesprudelt, welcher als Ölsprudel oder -fontäne wohlbekannt ist.⁽⁹⁾

Dieses Verhalten der Flüssigkeitsoberfläche ist auch nach der Viskosität sehr verschieden. Wie in der Tabelle 1 (Spalte 6) ersichtlich ist, tritt die Fontänebildung nur bei den Flüssigkeiten geeigneter Viskositäten ein. Die Flüssigkeit niedrigerer Viskosität wird oberflächlich dispergiert, und es findet keine hohe Fontäne, sondern die Nebelbildung statt. In derselben Flüssigkeit wird die Fontänehöhe mit zunehmender Schallintensität selbstverständlich höher. Aber im Schallfeld bestimmter Intensität, erreicht die Fontänehöhe mit einer Flüssigkeit geeigneter Viskosität ein Maximum. Nämlich in Flüssigkeiten mit nicht genügender Viskosität, tritt die Nebelung statt der Fontänebildung ein. Hingegen, wenn die Flüssigkeit zu viskös, so ist die Intensität angewendeten Ultraschalls nicht hinreichend genug, um die Fontäne zu bilden. Hier muss besonders darauf aufmerksam gemacht werden, dass das Wasser einen Ausnahmefall darstellt. Im Wasser ist die Fontänebildung verhältnismässig schwieriger, während die Blasenbildung sehr stark ist, was auf seine Spezialeigenschaften betreffend der Luftlöslichkeit, Oberflächenspannung, Viskosität, Wärmekapazität usw. zurückzuführen ist. Mit anderen Flüssigkeiten, stimmt die Schallintensität, welche das Fontäne- bzw. Nebelungsmaximum hervorruft, bei bestimmtem Viskositätswert überein, unabhängig sonstiger Eigenschaften der Flüssigkeiten. (In den Tabellen 3–6 mit Unterstrich bezeichnet.) Es ist auch bemerkenswert dass die Oberflächenspannung der Flüssigkeit scheint zur Nebelung bzw. Fontäne keine besondere Bedeutung zu haben (S. Tabelle 1, Spalte 3).

(c) *Schlussbemerkung*: Mit diesem Versuch habe ich in Erfahrung gebracht, dass z.B. von der Kavitation, die von Anfang an als Ultraschallerscheinungen bekannt war, sich noch kein quantitativer Aufschluss ergibt. So setzt sich die Blasenbildung der Kavitation, die nie aufgehört hat unter fortgesetzter Beschallung an allen Flüssigkeiten, ganz unabhängig ihrer Luftlöslichkeiten, immer weiter sehr glatt fort, wenn nur die Schallintensität genügend ist.

Bei plötzlichem Abschalten des Schalls, verschwinden die Kavitationsblasen nicht sofort vollständig, wie es aus der sogenannten Dekavitationserscheinung⁽¹⁰⁾ zu erwarten ist. Das bringt uns die Vermutung nahe, dass die Ultraschallkavitation in Flüssigkeiten keine so einfache Erscheinung zu sein scheint, die aus der Rayleighschen Theorie⁽¹¹⁾ rein physikomathematisch zu erklären ist, worüber wir noch weitere systematische Untersuchungen fortzusetzen beabsichtigen.

(9) Loc. cit. "Kagaku-Zikkengaku", S. 300.

(10) Loc. cit. "Kagaku-Zikkengaku", S. 302.

(11) Lord Rayleigh, *Phil. Mag.*, **34**(1917), 94.

Zusammenfassung.

(1) Es wurde der Versuch unternommen, die Ultraschallerscheinungen in Flüssigkeiten systematisch zu untersuchen.

(2) Wenn eine Flüssigkeit mit Ultraschall beschallt wird, tritt in ihr die Blasenbildung auf, wegen Kavitation, während ihrer Oberfläche wegen Schalldruck, Fontäne oder Nebelung erkennen lässt.

(3) Die Grenzbedingungen zur Kavitationsblasenbildung und Fontänebildung oder Nebelung in verschiedenen Flüssigkeiten und Flüssigkeitsgemischen untersucht.

(4) Es wurde geklärt, dass sie mit den Viskositäten der Flüssigkeiten in engstem Zusammenhang stehen.

(5) Die Kavitationsblasenbildung lässt sich, mit Ausnahme von Glyzerin (vielleicht wegen seiner zu grossen Viskosität), entweder in Flüssigkeit oder an Grenzfläche „Glas/Flüssigkeit“ erkennen, nach der Natur der Flüssigkeiten.

(6) Wenn die Schallintensität eine bestimmte Grenze überschreitet, tritt auf der Flüssigkeitsoberfläche die Fontäne oder Nebelung auf, nach der Viskosität.

(7) Es wurde dadurch gezeigt, dass die Ultraschallerscheinungen in Flüssigkeiten von recht komplizierten Mechanismen sind, worüber nicht nur die physikalischen Eigenschaften der Flüssigkeiten, sondern die Materialien und Formen des Gefässes auch stark abhängig sind.

Herrn Prof. Dr. N. Sata spreche ich an dieser Stelle meine herzlichsten Dank aus, für seine stets lebenswürdige Anregung und Unterstützung. Diese Forschung wurde zum Teil auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung ausgeführt.

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