

## Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloid-erscheinungen. VII. Die Untersuchung der Wirkung auf die Lösung von Rohrzucker.

Von Naoyasu SATA und Yukio HARISAKI.

(Eingegangen am 11 April 1940).

(1) **Einleitung.** Parallel mit den Versuchen an typisch kolloide hochmolekulare Substanzen, wie Gelatine<sup>(1)</sup> bzw. Tannin,<sup>(2)</sup> haben wir die Untersuchung auf echte Lösungen hochmolekularer Substanzen erweitert. Als ein Beispiel von solcher, wurde zuerst der Rohrzucker ausgewählt.

A. Szalay<sup>(3)</sup> hat schon die Wirkung der USW. (Abkühlung von Ultraschallwellen) auf Zuckerlösung untersucht. Dadurch wurde gefunden, dass der Rohrzucker die Zersetzung erleidet, welche etwa 0.2% beträgt durch die 30 minutige Beschallung von USW. von 722 kHz.. Die Ergebnisse seitdem ausgeführter zahlreichen Untersuchungen betreffend der chemischen Wirksamkeit der USW. haben aber gezeigt, dass die Intensität gegenwärtiger USW. vielleicht noch nicht soweit genügen würde die Bindung beständiger Moleküle zu zerstören sondern höchstens an Substanzen kolloider Dimensionen die Wirkung ausüben könnte.<sup>(4)</sup> Selbstverständlich ist es andere Frage, ihre Wirkung an unbeständige Verbindungen, metastabile Systeme usw.<sup>(5)</sup>

(1) N. SATA, *Kolloid-Z.*, **87** (1939), 185.

(2) N. SATA, *Kolloid-Z.*, **88** (1939), 182.

(3) A. SZALAY, *Z. physik. Chem.*, A, **164** (1933), 238

(4) G. SCHMID, *Z. Elektrochem.*, **44** (1938), 723; G. SCHMID u. O. ROMMEL, *Z. Elektrochem.*, **45** (1939), 659; *Z. physik. Chem.*, A, **185** (1939), 97.

(5) L. BERGMANN, *Der Ultraschall*, S. 179, Berlin (1937).

Ausserdem hat Szalay den Wert 0.2% durch chemische Zuckeranalyse erhalten, bei denen die Fehlergrenze kaum unter 0.2% abzuschätzen ist.<sup>(6)</sup>

Der nachstehende Versuch ist angestellt, um es von neuem zu kontrollieren, ob die USW. wirklich mit der Zuckerspaltung unmittelbar zu tun haben oder eine sonstige sekundäre Erscheinung darauf verantwortlich ist.

(2) **Versuch durch optische Methode.** Zuerst wollten wir die Rohrzuckerinversion, wie gewöhnlich, durch die Messung der optischen Drehung nachweisen. Da die grösste Möglichkeit der Fehlerquelle in Reinheit des Rohrzuckers zu liegen ist, wurde der Zucker vorher vorsichtig gereinigt. Nämlich der käufliche Rohrzucker in Kristallform haben wir aus frisch destilliertem Methylalkohol zweimal umkristallisiert, wobei für allen Behandlungen immer die Geräte aus geschmolzenem Quarz benutzt worden sind. Man nimmt nun ca. 25 ccm 10%-Lösung in einem Quarz-Reagenzrohr vom inneren Durchmesser 20 mm. und lässt kräftigen USW. von 450 kHz.<sup>(7)</sup> beschallen. Um den Temperatureinfluss auszuschliessen wurde die USW.-Behandlung wie anderes Mal<sup>(1)</sup> durchgeführt, indem jeweils nach 1 Minute Beschallung 30 Sekunden abgekühlt wurde. Tabelle 1 stellt die Versuchsergebnissen das.

Tabelle 1.

Beschallungsdauer (Min.)		0	20	40	60
Abgelesener Winkel gleich nach Beschallung.		13.28	13.21	13.23	13.22
Abgelesener Winkel nach dem Stehenlassen von	1 Tag	13.28	—	—	13.13
	2 Tagen	13.26	—	—	13.00
	4 Tagen	13.29	—	—	12.98

Die Zahlen ergeben die absolute Drehungswinkel, weil es in diesem Falle nur die Änderung der Drehung uns interessiert. Daraus ersieht man, dass die USW. auf die Drehung gar keine Wirkung ausüben, wenigstens gleich nach Beschallung. Aber es ist dabei bemerkenswert, dass die USW.-beschallte Lösung, nach dem Stehenlassen, die Tendenz zeigt die Drehung zu verändern, während die nicht beschallte Kontrolle immer unverändert bleibt. Über diesen Punkt hoffen wir in anderer Gelegenheit noch eingehend untersuchen können. Jedenfalls nur durch optischen Versuch kann man noch nicht entscheiden, dass die USW. auf Rohrzuckerlösung ohne Wirkung sind; denn wir haben mit Tanninlösung erfahren, dass es bei dieser Substanz durch Niederschlagbildung, Färbung usw. etwaige Änderung nicht verneinen ist, obwohl durch optische Messung keine Änderung des Drehungsvermögens zu erkennen war.

Wir haben dann versucht ob man die USW.-Wirkung nach chemisch-analytischer Methode nachweisen könnte.

(3) **Versuch nach Chemischer Analyse.** Da die analytische Methode zur genauen quantitativen Bestimmung der kleinen Menge

(6) I. M. Kolthoff, Die Massanalyse, Bd. II, S. 467, Berlin (1931).

(7) N. Sata, *Kolloid-Z.* **71** (1935), 53.

reduzierendes Zuckers, noch nicht vorhanden ist, haben wir vorläufig die Analyse nach Jodmetrie ohne,<sup>(8)</sup> und unter Anwendung Fehlingscher Lösung<sup>(9)</sup> durchgeführt. Einzelheiten der Ausführung der Analyse sind zwar folgende:

(a) *Jodmetrie*: Etwa 2.00 ccm Zuckerlösung (bezogen auf 10%-Glukose) verdünnt man mit destilliertem Wasser auf 100 ccm. Es wird dann genau 5.00 ccm 0.1 N Jodlösung, ca. 60 ccm 0.1 N NaOH zugesetzt und 5-10 Minuten stehen gelassen. Danach fügt man 5 ccm 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zu und das ausgeschiedene Jod wird mit 0.1 N Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> titriert.

(b) *Jodmetrie mit Fehlingscher Lösung*: 1-2 ccm Probe (bezogen auf 10%-Glukose) wird mit 20 ccm destilliertem Wasser verdünnt und mit 20 ccm Fehlingscher Lösung für 2 Minuten gekocht. Man kühlt sie schnell ab, fügt 3 g KJ hinzu und lässt das Jod mit 10 ccm 25%-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ausscheiden, welches unmittelbar mit Thiosulfat-Lösung titriert wird. Wie bekannt, weil diese Methode keine exakte stöchiometrische Gründe besitzt,<sup>(10)</sup> ist erhaltenes Resultat, nur vertraulich nach vorsichtiger Ausführung unter gleichen Versuchsbedingungen. Noch dazu in unserem Falle, haben wir zu tun mit sehr kleiner Menge invertiertes Zuckers in sehr grosser Menge nicht invertiertes Zuckers, welche auch die analytische Genauigkeit stört.<sup>(11)</sup>

Schlussfolgerung dürfte deswegen nur gezogen werden, aus sorgfältigen vergleichenden Versuchen unter verschiedenen Bedingungen. So wird schon der Vorversuch in drei Arten ausgeführt. Nämlich, zuerst mit Jod allein, um den Einfluss des Stehdauers auf dem wiedermaligen Jod-Ausscheiden zu sehen. Zweitens mit 10%-Glukose, der Vorversuch in gewöhnlichem Sinne und drittens unter Zusatz von Rohrzucker. Die Prüfung der USW.-Wirkung wurde zuletzt parallel mit dem letzten Vorversuche durchgeführt. Die Ergebnisse sind in folgenden Tabellen ersichtlich.

(4) *Versuchsergebnisse.* I. *Jodmetrie ohne Fehlingscher Lösung.*

Tabelle 2. (Vorversuch mit 5.00 ccm Jod allein, ohne Zucker.)

Stehdauer (Min.)*	5	10	15	20	30	60
ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4.97	4.93	4.98	4.96	4.97	4.97

\* Stehdauer bedeutet der Zeittdauer des Stehenlassens nach Alkalizusatz.

Tabelle 3. (Vorversuch mit 10%-Glukose; Stehdauer 5 Min.)

ccm 0.1 N Jod.	15	20	25	30	40	
ccm Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> für 10%-Glukose von	1.00	3.73	8.63	13.57	—	—
	2.00	—	—	—	7.29	17.26
1.00 ccm Glukose entsprechende Jodmenge in ccm.	11.27	11.44	11.45	11.36	11.38	

(8) R. Willstätter u. G. Schudel, *Ber.* **51** (1918), 780.

(9) *Loc. cit.* Die Massanalyse, S. 468.

(10) Ebendorf, S. 467.

(11) Ebendorf, S. 469.

Tabelle 4. (Vorversuch mit 10%-Rohrzucker.)

Für 5.00 ccm Jod, im Vorhandensein von 2.00 ccm Rohrzucker entsprechende ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	Stehdauer	Alter der Zuckerlösung (Tag.)								
		0*	1	2	3	4	5	6	7	8
5	4.82	4.75	4.71	4.78	4.79	4.71	4.83	4.74	4.86	
10	4.59	4.76	4.66	4.72	4.79	4.61	4.76	4.65	4.75	
30	4.48	4.72	4.66	4.66	4.64	4.59	4.71	4.59	4.47	
60	4.49	4.69	4.43	4.63	—	—	—	—	—	
120	4.42	4.55	4.29	4.53	—	—	—	—	—	

\* Alter 0, bedeutet die Lösung gleich nach der Herstellung.

Tabelle 5. (USW.-Wirkung auf 10%-Rohrzucker.)

USW.-Besch.	30 Minuten.						60 Minuten.			
	1		2		3		4		5	
Vers. Nr.	5	10	5	10	.5	10	5	10	5	10
	4.83	4.73	4.81	4.69	4.80	4.70	4.88	4.81	4.87	4.70
Für 2.00 ccm Rohrzucker (vor Beschallung) und 5.00 ccm Jod entsprechende ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	4.81	4.76	4.79	4.67	4.77	4.79	4.89	4.88	4.85	4.73
Mittel	4.84	4.76	4.78	4.68	4.80	4.79	4.89	4.89	4.86	4.69
Wie oben, aber mit USW.-beschallter Zuckerlösung	4.84	4.76								
Mittel	4.82	4.72								
Differenz	4.82	4.74								
%-Änderung	2.1	2.2	2.1	1.5	1.1	1.0	0.4	1.7	1.3	1.9

II. *Jodmetrie mit Fehlingscher Lösung.*

Tabelle 6. (Vorversuch.)

Menge zugegebenes Rohrzuckers.	ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$							
	27.18	27.21	27.28	27.18	—	—	—	—
0	27.18	27.21	27.28	27.18	—	—	—	—
1.00 ccm (10%)	26.98	26.99	26.96	26.97	26.95	—	—	—
2.00 ccm (5%)	26.94	26.96	26.91	26.81	27.00	26.96	26.94	26.91

Tabelle 7. (USW.-Wirkung.)

Versuchsnr.	1	2	3
Beschallungsdauer	30	60	60
ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ vor Beschallung	26.78	26.85	26.86
	26.72	26.87	26.85
	26.78	26.84	26.80
	—	26.88	26.79
Mittel	26.76	26.83	26.81
	26.76	26.81	26.72
ccm $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ nach Beschallung	26.75	26.77	26.59
	26.69	26.74	26.68
	26.68	26.82	26.66
Mittel	26.73	26.79	26.66
Differenz	0.03	0.04	0.15
%-Änderung	0.1	0.2	0.5

(5) **Erörterung.** Von den Versuchsresultaten, könnte man ungefähr folgendes zusammenfassen.

(a) Die Vorversuche unter verschiedenen Bedingungen ergeben, in beiden Methoden, befriedigende Übereinstimmung. D.h., die Methoden sind zum Zweck der Analyse reduzierender Zuckerarten ganz gut brauchbar, wenn die Versuchsbedingungen richtig reguliert sind, obwohl sie keine stöchiometrische Gründe haben.

(b) Der Stehdauer nach Alkali-Zusatz bei der Methode ohne Fehlingscher Lösung und die Bedingung beim Sieden in der Methode mit Fehlingscher Lösung, scheinen die grösste Fehlerquelle zu verursachen.

(c) Von dem Vergleich der Ergebnissen der parallelen Versuche ohne und mit Zucker; vor und nach USW.-Beschallung ersieht man, dass der reine Rohrzucker in reinem destillierten Wasser schon eine sehr geringe reduzierende Kraft vor sich zeigt,<sup>(11)</sup> welche durch die Beschallung

eine Spur vermehrt wird. Diese Vermehrung des Reduktionsvermögens durch USW. liegt jedenfalls fast innerhalb der Fehlergrenze der analytischen Methoden, wie aus den Tabellen 5 bzw. 7 zu erkennen ist. Diese winzige Veränderung kann man doch nicht mit Sicherheit als USW.-Effekt entschliessen. Von der Natur der Wirkungsweise der USW., welche unmittelbar mit mechanischer Anregung verknüpft ist, sind im Ultraschallfeld die metastabile Zustände, wie Übersättigung, Unterkühlung usw. ganz ausgeschlossen.<sup>(5)</sup> In anderen Worten, sollte der Effekt, entweder schnell der Sättigung erreichen oder mit Beschallungsdauer immer weiter zunehmend verlaufen. Die Ergebnisse vorhergehender Versuche<sup>(1), (2)</sup> stimmen auch damit überein. Dagegen in diesem Falle, ist der Effekt, nicht nur in seinem absoluten Wert sehr klein, sondern zeigt kaum einen Unterschied nach 30-minutiger und 60-minutiger Beschallung.

Hier haben wir natürlich den anfangs erwähnten Fall von Tanninlösung erinnert, wobei die USW.-Zersetzung nicht zu verneinen ist, trotz des Konstantbleibens der optischen Drehung. Aber mit Rohrzuckerlösung konnten wir weder durch optische Messung noch durch chemische Analyse, die deutliche USW.-Wirkung nachweisen. Ausserdem bleibt die Lösung nach der Beschallung scheinbar ganz unverändert, vollkommen klar ohne irgendeine Trübung oder Färbung. Daraus möchten wir konstatieren, dass die hierzu angewandte USW. wenigstens mit dieser Intensität und Frequenz vielleicht noch nicht genügend sind um die Inversion des Rohrzuckers hervorzurufen.

### Zusammenfassung.

- (1) Die Wirkung von USW. auf Rohrzuckerlösung wurde nach optischer und chemischer Methode untersucht.
- (2) Der Drehungswinkel zeigt keine Änderung nach der Beschallung bis 60 Minuten.
- (3) Die jodmetrische Zuckeranalyse mit und ohne Fehlingscher Lösung wurde zuerst auf ihrer Genauigkeit unter verschiedenen Bedingungen geprüft, welche ein befriedigendes Resultat gegeben hat.
- (4) Es wurde bestätigt, dass die wässrige Lösung von reinem Rohrzucker schon ein geringes Reduktionsvermögen besitzt, welches durch USW.-Beschallung eine Spur vermehrt wird.
- (5) Da der gefundene USW.-Effekt nicht nur sehr klein ist, sondern mit zunehmendem Beschallungsdauer kaum zunimmt, wurde es konstatiert, dass die USW. wenigstens bei dieser Intensität und Frequenz keinen Einfluss auf die Rohrzucker-Inversion ausüben.