

**Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloider-scheinungen. VIII. Mitteilung<sup>(1)</sup>: Über die Oxydationszersetzung der KJ-Lösung durch Ultraschall.**

Von Naoyasu SATA und Kyôzô NAKASIMA.

(Eingegangen am 9. März 1943.)

**Einleitung.** Eine der wichtigsten Wirkungen des Ultraschalls ist in erster Linie seine Oxydationswirkung. Obschon zahlreiche Untersuchungen<sup>(2)</sup>, darüber angestellt worden sind, liegt doch noch wegen der Schwierigkeit des Ausschliessens der Nebenerscheinungen, der Fixstellung der Versuchsbedingungen usw. kein quantitativer Rückschluss vor. Qualitativ ist aber klar erwiesen, dass die Ultraschall-Oxydation durch den aus seiner Kavitation ausgetriebenen aktiven Sauerstoff hauptsächlich verursacht worden ist. Weiter wurde neulich bestätigt, dass der Oxydationseffekt mit der Schallintensität in einer Maximum-Beziehung steht,<sup>(3)</sup> womit die Schallfrequenz, d.h. die Schwingungszahl kaum etwas zu tun haben kann.<sup>(4)</sup>

Um eine quantitative Abhängigkeit zwischen Schalleigenschaften und deren Oxydationswirkung ausfindig zu machen, haben wir die Ultraschallzersetzung der wässrigen KJ-Lösung untersucht, und zwar mit besonderer Berücksichtigung analytisch-chemischer Bedingungen.

(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.

(2) L. Bergmann, "Der Ultraschall," 179, Berlin (1937); H. Beuthe, *Z. physikal. Chem.*, A. **163**(1932), 161.

(3) H. Oyama, S. Ogata, T. Yokonawa und N. Nagasawa, *Denki-Hyôron*, **29** (1941), 1.

(4) N. SATA, "Kwagaku-Zikkengaku (Handbuch der Experimentalchemie)", Bd. IV, 388.

**Versuchsanordnung.** Die Ausführung der Beschallungsversuche ist ganz einfach, und zwar wurde 10 ccm 0.1 N KJ-Lösung (Jodat frei) in einem Reagenzgläschen (15 mm Durchmesser, 15 cm Länge, Wanddicke 0.5 mm) pipettiert. Nach Schliessung desselben mit einem Gummipfropfen, beschallt man die Probe mit dem Ultraschall einer bestimmten Zeit unter bestimmten Bedingungen. Die anfangs farblose Lösung färbt sich schwach gelblich, wodurch die Jod-Ausscheidung zutage tritt.

Die unmittelbare Bestimmung dieses Jods durch Kolorimetrie war wegen zu grossem Versuchsfehler nicht geglückt, da die Jod-Menge dafür zu klein ist. So haben wir das Jod folgenderweise analysiert. Die Probe säuert man mit einer geeigneten Menge von Essigsäure an, lässt sie in einem Thermostaten von 30°C eine bestimmte Zeit stehen, um die Reaktion zu vollenden, wonach die Jod-Menge mit 0.0025 N-Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Lösung, Stärke als Indikator, titriert wird. Da es sich bei der Analyse einer kleinen Menge von Jod im gemeinsamen Vorhandensein einer grossen Menge von Jodkalium handelt, empfiehlt sich als Ansäuerungsmittel eine schwache organische Säure.

Die anorganische Säure ist für diesen Fall so stark, dass sie die unerwartete Zersetzung von Jodkalium verursacht und dadurch einen grossen Fehler hervorruft.<sup>(5)</sup> Aus diesem Grunde haben wir 0.13 N Essigsäure benutzt. Die Ultraschallquelle ist ein Quarz-piezoelektrischer Generator von 450 kHz.<sup>(6)</sup> Sein Ölsprudel erreicht die Höhe von 8–10 cm bei höchster Leistung mit 1600–1800 Volt; 0.2–0.4 Amp. in sekundärem Umkreis.

Um den im Versuchsgefäß verursachten Fehler zu vermeiden, wurde zur Beschallung immer dasselbe Reagenzgläschen gebraucht, welches von der Quarzplatte in konstanter Entfernung gerade auf der Öloberfläche gehalten war. Nötigenfalls wurde das Gefäß mit fliessendem Wasser abgekühlt, wie in Abb. 1 skizziert ist.

Wie schon erwähnt, wurde das Gefäß während der Beschallung immer mit einem Gummistöpsel verschlossen gehalten, um unnötigen Einfluss der atmosphärischen Luft auszuschliessen.

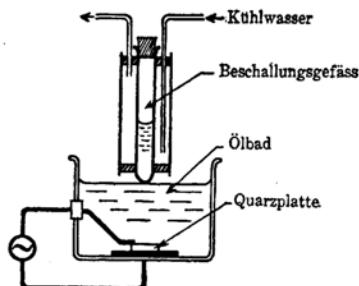


Abb. 1.

**Versuchsergebnisse.** 1) Analytisches: Bevor wir auf die Ultraschall-Jod-ausscheidung der KJ-Lösung eingehen, müssen die analytischen Probleme des Jods aus der KJ-Lösung beachtet werden. Weil die Jod-Ausscheidung in neutraler KJ-Lösung sehr langsam und unvollständig verläuft, wurde es gewöhnlich in sauren Medien bearbeitet, jedoch ging die Reaktion nicht in kurzer Zeit vor sich.<sup>(7)</sup> Wir haben zuerst den Einfluss der Stehdauer nach dem Ansäuren untersucht.

Die Resultate sind in Abb. 2 übertragen. Daraus ersieht man, dass

(5) I. Kolthoff, "Die Massanalyse," Bd. II, 357, Berlin (1931).

(6) Loc. cit., "Kwagaku Zikkengaku," 293.

(7) I. Kolthoff, "Die Massanalyse," Bd. II, 411, Berlin (1931).

die Jod-Ausscheidung ein Maximum nach der Stehdauer von 20–30 Stunden erreicht, um sich dann langsam abzusetzen. Die Kurvengruppe 1, 2 und 3 bzw. 4, 5 und 6 entsprechen derselben Ultraschallbeschallten Probe, welche nach dem Ansäuren zum Stehenlassen nur in verschiedenen Gefässen geteilt im Thermostaten hingestellt wurde. Diesen, trotzdem 10% überschreitenden Fehler können wir vorläufig nicht einfach erklären.

Wie noch später erwähnt, da die Reaktion mit Wasserstoffperoxyd an der Phasengrenzfläche besonders grossen Einfluss erleidet, können wir nur vermuten, dass Agitationen der Probe beim Wechseln des Gefäßes den unerwartet grossen Fehler hervorgerufen haben.

Dahingegen erklärt sich der Einfluss der Säurekonzentration als nicht bedeutend.

Wie aus Abb. 3 ersichtlich ist, bleibt der Fehler innerhalb 5%. So haben wir als endgültige Jod-Menge aufgenommen den Maximumwert der Jod-Kurve, welcher nach 24–30 stündigem Stehenlassen nach Ansäuren erhalten wird.

2) Über den Mechanismus der Jod-Ausscheidung durch Ultraschall: Wie aus Abb. 2 bzw. 3 zu erkennen ist, ergibt die durch Ultraschall ausgeschiedene Jod-Menge gegen Stehdauer nach Säurezusatz eine eigenüm-

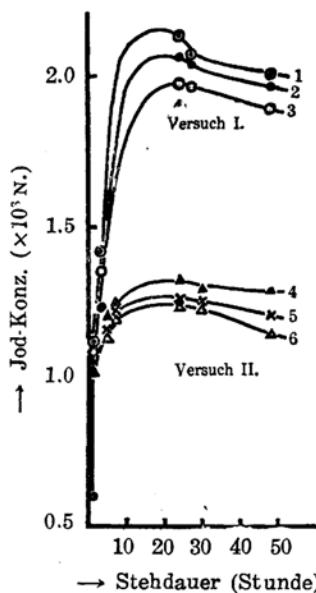


Abb. 2.

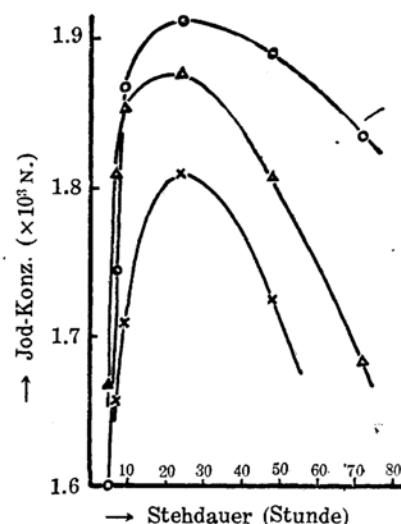
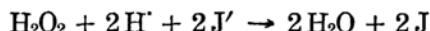


Abb. 3.

liche Kurve mit einem Maximum. Wie schon erwähnt, kann die Jod-Ausscheidung durch Beschallung aus neutraler KJ-Lösung sehr schwach sein, jedoch durch Ansäuren plötzlich stark beschleunigt werden. Man könnte deshalb annehmen, dass es sich vielleicht um eine katalytische Wirkung der H-Ionen handelt. Zur weiteren Erklärung haben wir zwei Möglichkeiten. Die eine versteht man so, dass der durch Ultraschall ausgetriebene, aktivierte Sauerstoff zuerst mit Wasser reagiert und  $H_2O_2$  bildet. Es ist wohl bekannt, dass die Jod-Ausscheidung durch  $H_2O_2$  in

sauen Medien stark beschleunigt wird.<sup>(8)</sup> Die andere Möglichkeit schliesst, dass der aktivierte Sauerstoff unmittelbar mit Jodkalium reagiert, woraus eine Art Oxysäure des Jods gebildet wird, welche in sauren Medien sich zersetzt und Jod ausscheidet. Um diese Anschauung sicher zu stellen, haben wir folgende Kontrollversuche angestellt.

(a) Untersuchung der Jod-Ausscheidung aus KJ-Lösung durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>: Mit 0.13 N CH<sub>3</sub>COOH angesäuert 0.1 N KJ-Lösung wurde 0.025 N H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zugefügt und die zeitliche Änderung der Jod-Ausscheidung nachgefolgt, wodurch man Kurve 1 in Abb. 4 erhielt. Die Reaktion verläuft also:



(b) Bestimmung der Jod-Ausscheidung aus KJ-Lösung durch KJO<sub>3</sub>. In diesem Fall, in sauren Medien, scheint die Reaktion sich augenblicklich zu vollziehen, wie aus der Kurve 2 in Abb. 4 ersichtlich ist. Namentlich die ausgeschiedene Jod-Menge bleibt gegen Stehdauer unabhängig konstant. Durch Vergleichen dieser Kurven der Kontrollversuche in Abb. 4 mit denen der Jod-Ausscheidungskurven durch Ultraschallbeschallung (Abb. 2 bzw. 3), können wir ohne weiteres schliessen, dass es dem Fall (a) entspricht. D.h. bei der Ultraschall-Oxydation, wenigstens in KJ-Lösung, reagiert der aktive Saerstoff nicht direkt mit KJ, sondern durch H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Zwischenprodukt geht die Oxydationswirkung vor sich.

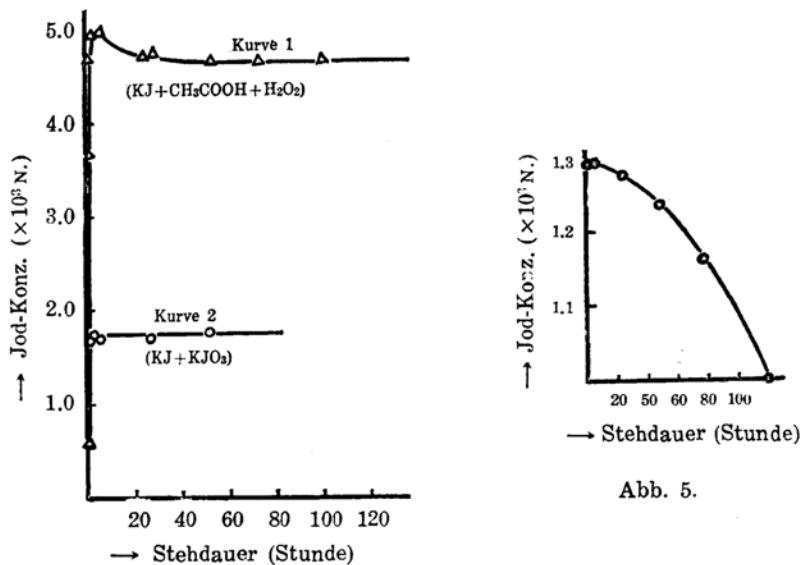


Abb. 4.

(c) Untersuchung der Reaktion von Jod, Jodkalium und Essigsäure. Wir haben noch die Änderung der Jod-Menge in KJ-Lösung in essigsauren Medien untersucht.

Wie aus Abb. 5 ersichtlich ist, nimmt die Jod-Menge mit der Zeit

(8) J. Eggert, "Lehrbuch der physikalischen Chemie," 3 Aufl., 485, Leipzig (1931).

stets ab, wodurch der herabgesetzte Teil der Jodausscheidungskurve (Abb. 2 bzw. 3) erklärt wird.

**Über den Einfluss der Ultraschallintensität.** Von den Ultraschall-eigenschaften, hinsichtlich der chemischen bzw. kolloidwissenschaftlichen Wirkungen, kommt der Intensitätsfaktor vorerst in Frage. Die Ab-

hängigkeit zwischen Jod-Ausscheidung und Schallintensität ist in Abb. 6 zusam-mengestellt. (Beschallungszeit, 5 Minuten). Jeder Punkt ergibt ein einzelnes Versuchsresultat und die Kurve bindet die Mittelwerte.

Die Jod-Menge ist wie erwähnt mit dem Maximalwert der Ausscheidungs-kurve angegeben. Weil wir zum Ausdruck der Schallintensität noch kein ideales Merkmal haben,<sup>(9)</sup> wird sie vorläufig mit der Spannung im sekundären Stromkreis gezeichnet. Die Jod-Ausscheidung er-reicht bei 1450 Volt ihr Maximum, wo die Ölsprudel noch kaum merkbar ist. An-dererseits liegt die höchste Intensität unseres Ultraschalls in der Nähe von 1700 Volt, welche sich aus der Höhe des Ölsprudels erkennen lässt. Die

Tatsache, dass die Oxydationswirkung mit der Schallintensität von-einander nicht parallel verläuft, wurde schon in einigen anderen Fällen<sup>(3)</sup> gefunden. Aus Abb. 5 möchten wir auf folgendes besonders hinweisen nämlich, dass die einzelnen Werte der erhaltenen Jod-Menge bis zum Erreichen des Maximums recht befriedigend gut übereinstimmen; da-hingegen ergeben sich nach dem Maximum und in der Gegend der höchsten Schallintensität ausserordentlich schwankende Werte, welche die analy-tische Fehlergrenze weit überschreiten. Zur Kontrolle wurde noch der Einfluss der Stehdauer zwischen Beschallung und Säurezusatzes und der der Wanddicke des zur Beschallung gebrauchten Reagenzgläschen untersucht. Wie die Tabelle 1 zeigt, ist es nach der Beschallung ganz gleich ob die Säure sofort zugegeben wird oder nicht, und ergibt fast keinen bedeutenden Einfluss.

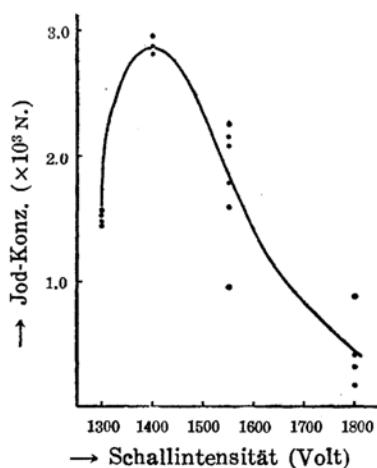


Abb. 6.

Tabelle 1.

Pause nach Beschallung bis Säurezusatz. (Stunde)	Jod-Konz. ( $\times 10^3$ N.)
0	1.27
7	1.278
24	1.43

Tabelle 2.

Wanddicke (mm)	Jod-Konz. ( $\times 10^3$ N.)
0.45	1.13
1.05	0.79

(9) *Loc. cit.*, L. Bergmann, "Der Ultraschall," 35.

Hingegen, stellt die Wanddicke des Reagenzgläschen einen recht merklichen Einfluss dar, wie aus Tabelle 2 ersichtlich ist. Wir möchten hierbei darauf hinweisen, dass der Boden eines Reagenzgläschen fast niemals in seiner Dicke und Krümmung gleichmässig ist, sondern alle möglichen Fälle, wie z.B. in Abb. 7 skizziert ist, vorkommen können.

Wenn man dadurch an den hervorgerufenen Einfluss auf Absorption, Reflexion, Refraktion usw. des Ultraschalls denkt, wird die grosse Schwankung wegen der Wanddicke in Tabelle 2 leicht verständlich. Andererseits liegt die Vermutung nahe, dass die Unbestimmtheit bisheriger zahlreicher ähnlicher Untersuchungen, seinen Grund mit höchster Wahrscheinlichkeit nach hierbei d.h. nicht dem Schall selbst, sondern der Beschallungseinrichtung, zu haben scheint.

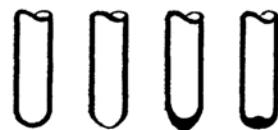


Abb. 7.

**Schlussbemerkung.** Der Wirkungsfaktor bei der Ultraschalloxydation, wenigstens an wässriger KJ-Lösung, ist nicht einfach direkt auf den durch Kavitation ausgetriebenen Sauerstoff in naszierendem Zustand zurückzuführen, sondern verläuft über das von demselben im Wasser gebildete Wasserstoffperoxyd als Zwischenprodukt.

Dass die Ultraschallwirkung, wenigstens ihrer Oxydation nach, eine Maximumerscheinung ist, deren Maximum mit dem der Schallintensität nicht übereinstimmt, konnten wir auch bestätigen. Aber die unregelmässige und stark schwankende Jod-Ausscheidung, welche nach dem Erreichen des Jod-Maximums zu erkennen ist, darf man nicht als einfachen Versuchsfehler übersehen, sondern ihr muss grösste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Wir möchten hier darauf aufmerksam machen, dass dieses schwankende Gebiet gerade in der Nähe des Intensitätsmaximums eintritt, wo der Ölsprudel seine höchste Höhe erreicht.

Trotzdem die Fehlergrenze der Jodanalyse in diesem Fall gross ist, ist die eingetretene Schwankung noch viel zu gross, um darauf zurückzuführen, wie Abb. 5 zeigt. Vorläufig können wir nur die Meinung aussprechen, dass die Sache mit einem Wettbewerb zwischen Oxydationseffekt und Entgasung durch Ultraschallkavitation zu tun hat, worüber aber noch eingehendere Untersuchungen nötig sind.

### Zusammenfassung.

- (1) Die Ultraschall-Oxydationszersetzung einer wässrigen Jodkalium-Lösung kam zur Untersuchung.
- (2) Zuerst wurde die Ausscheidung und Bestimmung des Jods, vom analytischen Standpunkt aus, untersucht.
- (3) Die Jod-Menge erreicht nach der Beschallung und dem Ansäubern mit Essigsäure nach dem Stehenlassen von 24 Stunden ein Maximum, welches als endgültige Jod-Menge aufgenommen wurde.
- (4) Durch einige Kontrollversuche wurde bestätigt, dass die Ultraschall-Jodausscheidung mittelbar durch das Wasserstoffperoxyd als Zwischenprodukt vor sich geht.

(5) Der Oxydationseffekt zeigt eine Maximumbeziehung mit zunehmender Schallintensität, d.h. durch Beschallung mit zu starkem Ultraschall setzt sich der Oxydationseffekt wieder herab.

(6) Das Schlussresultat ergab, dass mit starkem Ultraschall die ausgeschiedene Jod-Menge stark schwankt, was vielleicht auf einen Wettbewerb zwischen Oxydation und Entgasung durch Ultraschallkavitation zurückzuführen ist.

Diese Forschung wurde auf Kosten der Ausgaben des Unterrichtsministeriums für wissenschaftliche Forschung durchgeführt.

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

---