

# ÜBER DIE ENTSTEHUNG VON ARAGONITKRISTALLEN IM ULTRASCHALLFELD

Von

I. LIPOVETZ und P. GREGUSS

Lehrstuhl für Anorganische Chemie, Technische Universität, Budapest

(Eingegangen am 6. Juni, 1964)

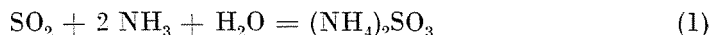
Vorgelegt von Dr. József NAGY, Vorstand des Lehrstuhles

Der oft als Ultraschall bezeichneten mechanischen Energie wird auf den verschiedensten technischen und biologisch-therapeutischen Gebieten wachsendes Interesse entgegengebracht. Dieses erhöhte Interesse an der aktiven akustischen Energie ist durch die Eigenheiten bedingt, die sie von anderen Energiesorten unterscheidet. Bekanntlich kann die intensive akustische Energie in dem Medium, von dem sie fortgeleitet wird, beträchtliche physikalisch-chemische Veränderungen hervorrufen. Im allgemeinen führt man diese oft verblüffende Vorgänge auf die in der energiereichen Schallwelle herrschenden intensiven Schallstrahlungsdrücke, Wechseldrücke usw. zurück, die meist fast gleichzeitig von bestimmten Auswirkungen, wie Kavitation, thermische Effekte usw. begleitet sind. Wenig Aufmerksamkeit wurde jedoch bislang einerseits den an den Grenzflächen zweier Phasen sich abspielenden sonochemischen Vorgängen, andererseits jenen enormen Werten der Teilchenbeschleunigungsamplitude gewidmet, die im Ultraschallgebiet in vielen Fällen um mehrere Größenordnung höher sind als die Erdbeschleunigung und die ohne besondere Maßnahmen — wie z. B. Fokussierung des Strahlenbündels — erreicht werden können. Unsere Aufmerksamkeit wurde auf die erwähnten Faktoren durch jene Untersuchungen gelenkt, die das Ziel hatten, die zur Kristallbildung führenden chemischen Reaktionen durch akustische Energie zu beeinflussen. Aus der Literatur [1] war uns nämlich bekannt, daß die Ultraschallerregung einen Einfluß auf die Kristallisationsvorgänge ausübt.

Einer dieser Versuche galt der Befreiung von Abgasen mit Ammoniak von ihrem  $\text{SO}_2$ -Gehalt im aktiven akustischen Feld. Der Gedanke — soweit es sich um die chemische Reaktion selbst handelt — ist selbstverständlich nicht neu; er tauchte schon im Jahre 1852 auf und wurde im Jahre 1909 von BURKHEISER [2] auch industriell erprobt. Seine Bemühungen scheiterten jedoch, denn es gelang ihm nicht, die Ammonsulfite gleich in kristallisierter Form zu erhalten.

Wir wiederholten die Versuche von BURKHEISER — laboratoriumsmäßig — mit dem Unterschied, daß wir die Komponenten nicht in der Wasser-, sondern in der Dampfphase unter der Einwirkung eines akustischen Feldes von unge-

fähr 150 dB und 8—15 kHz miteinander reagieren ließen. Bei geeigneten SO<sub>2</sub>-, NH<sub>3</sub>- und Wasserdampf-Verhältnissen lief die Reaktion nach der Formel



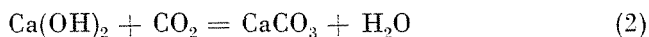
ab, und unter der koagulierenden Wirkung des akustischen Feldes schied das Ammonsulfit an der Wand bzw. im Abscheideraum aus, wobei sich ein Teil zu Sulfat oxydierte.

Die von der Wand des Abscheideraums stammenden Kristalle zeigten bei der mikroskopischen Untersuchung (Abb. 1) die für das Ammonsulfit charakteristische nadelförmige Gestalt. Spielten sich jedoch die Reaktionen bereits in der wässrigen Phase ab, so daß der Ultraschall in der Dampfphase nicht zur Wirkung gelangen konnte, ergaben sich — nach dem Auskristallisieren — neben den charakteristischen nadelförmigen Ammonsulfitkristallen — auch hexagonale Ammonbisulfitkristalle (Abb. 2).

Wir fanden also, daß die Reaktion zwischen NH<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in der Dampfphase unter der Einwirkung des aktiven akustischen Feldes nur Ammonsulfit liefert.

Die Erscheinung, die unsere Aufmerksamkeit auf die im Ultraschallfeld auftretenden Beschleunigungsamplitude lenkte, hängt mit unseren ausführlichen Untersuchungen über den Einfluß des intensiven Ultraschalls auf den Vorgang der Präzipitation von Kreide zusammen.

Bei Deutung des Einflusses der intensiven akustischen Energie auf den Vorgang



gingen wir von der Tatsache aus, daß eine Carbonatverbindung, sofern in ihr der Halbmesser des Metallions kleiner ist als 1 Å, in der Calcitreihe auskristallisiert wird. Ist dagegen der Halbmesser größer als 1 Å, bilden sich Kristallformen vom Aragonittyp. Da nun der Ionhalbmesser von Ca 1,06 Å mißt, können beide Kristallformen vorkommen. Die Form, in der Calciumcarbonat auskristallisiert wird, hängt nun bekanntlich einerseits von der Zusammensetzung, andererseits von der Temperatur der Lösung ab.

Bei unseren Versuchen benutzten wir nur reine Ausgangsstoffe, arbeiteten bei Zimmertemperatur und — da aus reinen Lösungen unter 30 °C nur Calcit ausscheidet —, erwarteten wir demnach als Präzipitat nur feine Calcitkristalle. Diese erhielten wir denn auch, wenn kein akustisches Feld vorhanden war. Sobald wir aber an die Lösung ein Ultraschallfeld von 800 kHz mit einer Intensität bis zu 1 W/cm<sup>2</sup> anlegten, zeigte die Meigersche Probe, daß unter dem Einfluß der Ultraschallwellen auch Aragonitkristalle ausgeschieden wurden. Bei der genannten Probe kocht man eine Kobaltnitratlösung mit dem ausgeschiedenen Kristallpulver und erhält, sofern Aragonitkristalle vorhanden sind, eine violette Färbung. Reine Calcitkristalle geben diese

Reaktion nicht. Für quantitative Untersuchungen kommt aber diese Reaktion natürlich nicht in Frage. Da aber die gleichfalls nur qualitative Feigell-Lettmeiersche Probe die Bildung von Aragonitkristallen im Ultraschallfeld

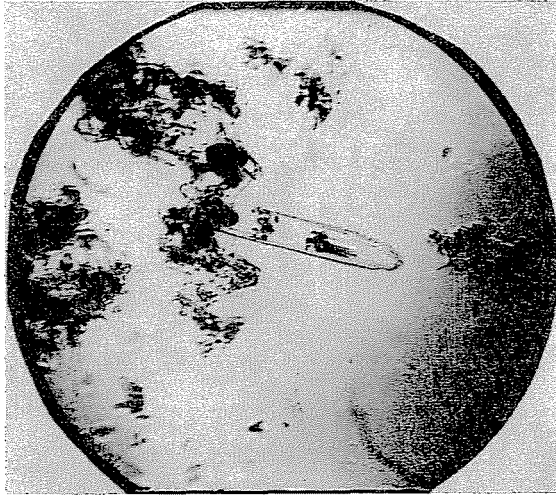


Abb. 1. Mikroskopische Aufnahme nadelförmiger, unter der Wirkung des akustischen Feldes an der Wand des Abscheideraums entstandener Ammonsulfidkristalle

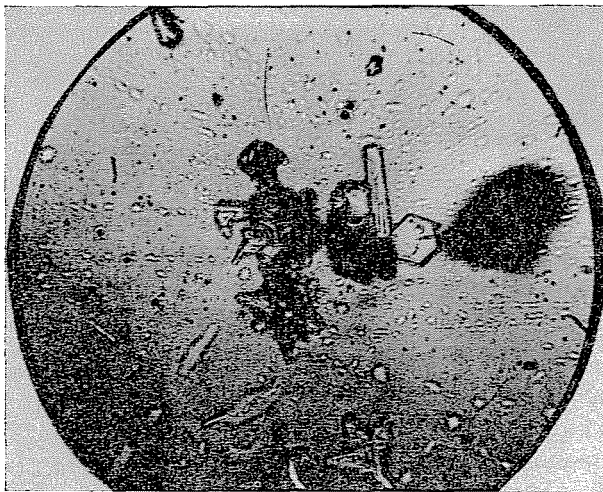


Abb. 2. Mikroskopische Aufnahme vom Abscheiden der hexagonalen Ammonbisulfidkristalle, wenn die Wirkung des Ultraschalls in der wäßrigen Phase nicht zur Geltung gelangen kann

ebenfalls bestätigte, wurde das erhaltene Kristallpulver nach der Debye-Scherrer-Methode untersucht.

Die Aufnahmen wurden mit einem «Mikrometa»-Apparat unter Verwendung einer Cu-Antikathode und eines Ni-Filter auf Agfa-Laue Film mit

Tabelle I

| hkl. | Calcit       |            |      | Gemessene Int. |    |    |    |    |   | Aragonit     |          |       |       |     |    |    |       |       |       |       |       |       |     |
|------|--------------|------------|------|----------------|----|----|----|----|---|--------------|----------|-------|-------|-----|----|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-----|
|      | Lit. Angaben |            |      | Muster         |    |    |    |    |   | Lit. Angaben |          |       |       |     |    |    |       |       |       |       |       |       |     |
|      | dA           | 2 $\theta$ | Int. | 1              | 2  | 3  | 4  | 5  | 6 | Int.         | $\theta$ | dA    | hkl   |     |    |    |       |       |       |       |       |       |     |
| 1012 | 3,849        | 23,12      | 2    | 2              |    | 6  | 6  | 2  |   | 9            | 26,26    | 3,391 | 111   |     |    |    |       |       |       |       |       |       |     |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       | 4   | 6  | 10 | 7     | 27,24 | 3,270 | 012   |       |       |     |
| 1014 | 3,029        | 29,46      | 10   | 10             | 10 | 10 | 10 | 10 | 1 | 1            | 31,18    | 2,862 | 020   |     |    |    |       |       |       |       |       |       |     |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       | 2   | 10 | 2  | 8     | 33,20 | 2,696 | 021   |       |       |     |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       | 2   | 2  | 10 | 8     | 34,48 | 2,598 | 201   |       |       |     |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       |     |    |    | 1     | 34,48 | 2,598 | 201   |       |       |     |
| 1120 | 2,490        | 36,04      | 5    | 2              | 4  | 4  | 4  |    | 2 | 6            | 36,22    | 2,478 | 200   |     |    |    |       |       |       |       |       |       |     |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       |     |    |    | 2     | 1     | 8     | 37,96 | 2,368 | 121   |     |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       |     |    |    |       |       | 8     | 5     | 38,66 | 2,327 | 022 |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       |     |    |    |       |       |       |       |       |       |     |
| 1123 | 2,277        | 39,54      | 6    | 4              | 4  | 6  | 4  | 4  | 6 | 2            | 5        | 41,20 | 2,189 | 211 |    |    |       |       |       |       |       |       |     |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       |     | 4  | 5  | 43,20 | 2,100 | 202   |       |       |       |     |
| 2020 | 2,088        | 43,40      | 7    | 4              | 6  | 6  | 6  | 4  | 4 | 10           | 10       | 46,00 | 1,971 | 212 |    |    |       |       |       |       |       |       |     |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       |     | 2  | 4  | 10    | 10    | 46,00 | 1,971 | 212   |       |     |
| 1018 | 1,912        | 47,00      | 8    | 6              | 6  | 6  | 6  | 6  | 6 | 8            | 8        | 48,90 | 1,879 | 220 |    |    |       |       |       |       |       |       |     |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       |     |    |    |       |       |       |       |       |       |     |
| 1126 | 1,869        | 48,66      | 9    | 4              | 4  | 6  | 2  | 6  | 6 | 8            | 8        | 55,32 | 1,811 | 203 |    |    |       |       |       |       |       |       |     |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       |     | 6  | 6  | 6     | 8     | 52,60 | 1,738 | 131   |       |     |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       |     | 6  |    |       | 9     | 52,60 | 1,738 | 131   |       |     |
|      |              |            |      |                |    |    |    |    |   |              |          |       |       |     |    |    |       | 8     | 53,10 | 1,722 | 032   |       |     |

Die Intensitäten Aragonit-Linien sind kursiv gesetzt

einer Belichtungszeit von 2 Stunden gemacht. Zur zahlenmäßigen Auswertung der Aufnahmen haben wir die für die charakteristischen Gitterebenen erhaltenen Intensitätswerte in Tabelle I zusammengefaßt und sie auch in ein Liniendiagramm aufgetragen (Abb. 3). Als Referenz für Reincalcit (Aufnahme 1) diente ein isländisches Spatpulver, für Reinaragonit hingegen (Aufnahme 6) ein aus  $\text{CaHCO}_3$ -haltiger Lösung angefertigtes Präparat. Unter dem Einfluß einer Beschallung mit 800 kHz und 0,5 W/cm<sup>2</sup> in vertikaler Richtung erhielten wir ein Präparat, in welchem sich die Linien der Aragonitgitterebene (111) zwar mit kleiner Intensität, aber deutlich erkennen lassen (Aufnahme 3). Wurde die Intensität erhöht, erschienen sämtliche charakteristische Aragonitlinien, wie z. B. (020), (021), (121), (212), (203), und (131) mit einer Intensität, aus der man auf einen Aragonitanteil von 10–15% schließen konnte (Aufnahme 4).

Die Ergebnisse blieben unverändert, unabhängig davon, ob die Beschallung von oben, oder von unten erfolgte. War die Beschallung bei unveränderten akustischen Parametern horizontal gerichtet, erhöhte sich nicht nur die Intensität der erwähnten Kristallflächen, es erschienen vielmehr auch neue

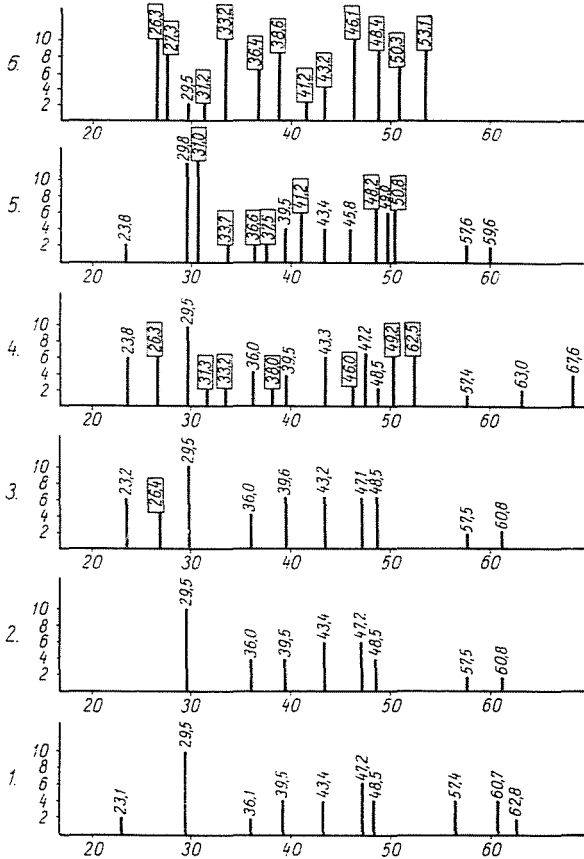


Abb. 3. Liniendiagramm für die Auswertung der Debye-Scherrer Aufnahmen

Interferenzlinien wie etwa (200), (211), (220) usw. Aus den Intensitäten der Linien konnte man auf einen Aragonitanteil bis zu 50—60% schließen (Aufnahme 5).

Der Anteil der Aragonitkristalle hing also nicht nur von der Intensität der Ultraschallwellen, sondern auch von der Beschallungsrichtung ab. Ist diese horizontal, wird der Aragonitanteil größer bzw. erscheinen andere Aragonitkristallflächen als bei vertikaler Beschallung. Da alle Parameter unverändert blieben, können für die Entstehung von Aragonitkristallflächen nur der Schallstrahlungsdruck oder die Beschleunigungsamplitude der Teilchen verantwortlich gemacht werden.

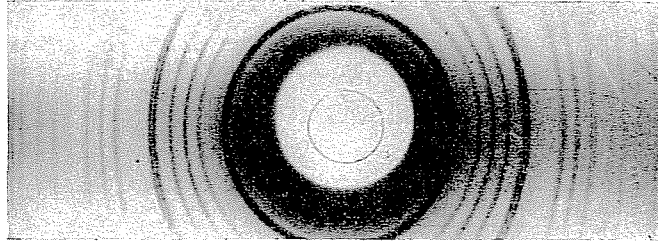


Bild 1

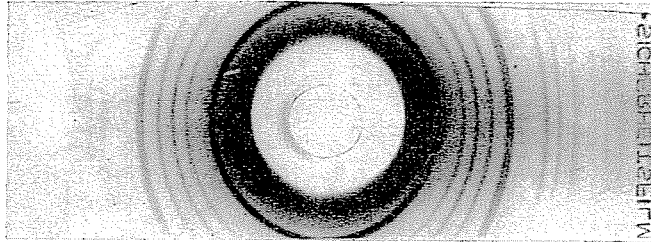


Bild 2

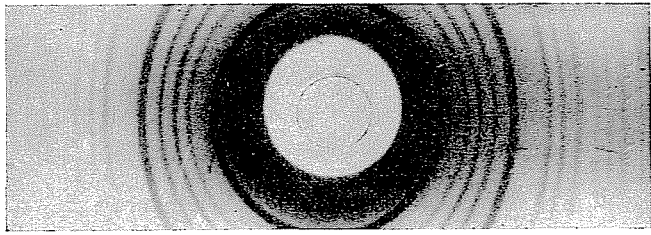


Bild 3

Das akustische Feld kann eigentlich als disperses System betrachtet werden, das aus Mikrobeschleunigungsfeldern aufgebaut ist. Ein System befindet sich nämlich — nach der Definition von OSTWALD — in dispersem Zustand, wenn irgendeine seiner Eigenschaften räumliche Periodizität aufweist. Dies trifft auch dann zu, wenn das disperse System nur stationär existiert, d. h. sich immer wieder aufbaut und vernichtet. Darum sind in diesem Sinne auch Schall- und Ultraschallfelder als stationärdisperse Systeme zu betrachten.

Sowohl bei stehenden als auch bei fortschreitenden Wellen, gleichviel ob man einzelne Wellen oder interferierende Wellenbündel betrachtet, besteht nicht nur eine räumliche Periodizität der Dichte und der Brechungsahlen, sondern auch eine räumliche Periodizität der Beschleunigungsamplitude.

Während ein einzelnes Wellenfeld hinsichtlich der Dichte, Brechungszahl usw. partiell disperse, und zwar im allgemeinen laminar orientierte

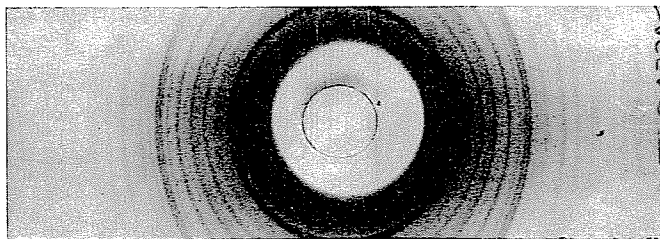


Bild 4

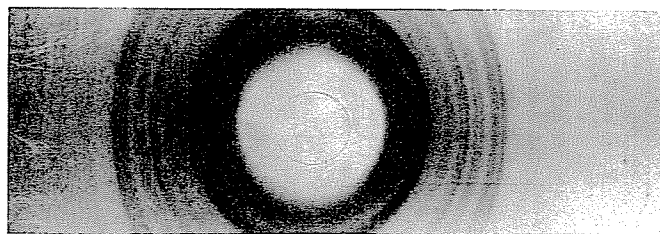


Bild 5

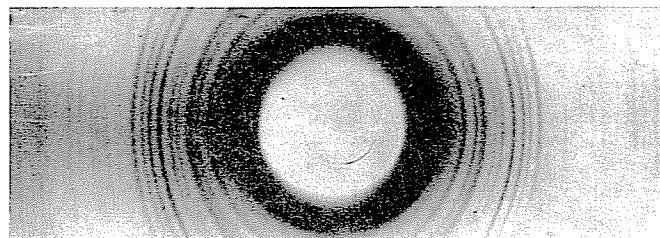


Bild 6

Bild 1—6. Aufnahmen nach der Debye-Scherrer-Methode

Systeme ergibt, handelt es sich bei der Beschleunigungsamplitude um räumlich total disperse Systeme, weil mit ihnen das Gravitationsfeld der Erde interferieren kann. Da die beiden Beschleunigungswerte im allgemeinen nicht gleich sind, handelt es sich fast immer um räumlich anisotrope Dispersoide, deren Längenausdehnung in Richtung der größeren Beschleunigung liegt.

In Ultraschall-Kreuzfeldern können diese Beschleunigungseffekte noch prägnanter zum Vorschein kommen, wie das TARNÓCZY [3] bewiesen hat.

Zur Erklärung der Erscheinung greifen wir zu der Theorie von ERDÉLYI [4] zurück, die behauptet, daß dort, wo Beschleunigungen vorhanden sind, auch Temperaturgradienten auftreten. Nach dieser Auffassung ist der Anstieg des Aragonitanteils bei horizontaler Beschallung verständlich, da in diesem Falle bei unveränderten Ultraschallintensitäten mit einer größeren Beschleunigungsamplitude gerechnet werden kann als bei vertikaler Beschallung.

Der Temperaturgradient kann nach der Theorie von ERDÉLYI mehrere 10 °C je Halbwellenlänge erreichen. Dies bedeutet, daß in einem mit Ultraschall intensiv bestrahlten System derartige Temperaturerhöhungen vorhanden sein können. Da der beschriebene Vorgang an jeder beliebigen Stelle des Systems vor sich gehen kann, kommt es unter die Einwirkung der lokalen Temperaturerhöhung.

Selbstverständlich sind diese Erwägungen keine eindeutige Beweise für die Richtigkeit der Theorie von ERDÉLYI, weshalb die Beantwortung dieser Frage weiterhin offen gelassen werden muß.

Herrn Prof. Dr. J. PROSZT, Kossuthpreisträger und korr. Mitglied der Ungarischen Akademie der Wissenschaften und Herrn Dozent Kossuthpreisträger Dr. József NAGY sind wir für ihre Ratschläge und ihr gütiges Interesse an unserer Arbeit zu verbindlichem Dank verpflichtet. Ebenso danken wir unseren Mitarbeitern Oberwerkmeister M. TÓTH und Laborantin Frau E. PAULIK für ihre Mitwirkung.

### Zusammenfassung

Der Anteil der Aragonitkristalle im Niederschlag hängt — außer von der Intensität der Ultraschallwellen — von der Beschallungsrichtung ab. Die Untersuchungen wurden nach der Debye-Scherrer Methode röntgenographisch ausgewertet.

### Literatur

1. KAPUSTIN, A. P.: Prim. Ultraakust. Issledow. Vesh. 6, 139 (1958). Die Wirkung des Ultraschalls auf die Kristallisation. Moskau 1962.
2. BURKHEISER: Gas und Wasserfach 765 (1926); 309 (1927).
3. TARNÓCZY, T.: Z. angew. Phys. 9, 275 (1957).
4. ERDÉLYI, L.: Acta Techn. Acad. Sci. Hung. XXVII, 128 (1959).

Iván LIPOVETZ }  
Pál GREGUSS } Budapest XI., Gellért tér 4. Ungarn