

ÜBER DIE ANWENDUNG VON ULTRASCHALL ZUR STEIGERUNG DER REAKTIONSGESCHWINDIGKEIT UND ZUM DISPERGIEREN DES BODENS BEI BODENANALYTISCHEN ARBEITEN

EUGEN BARKOFF

Zentrale für landwirtschaftliche Forschung, Abteilung für Agrikulturchemie und -physik, Tikkurila, Finnland

Eingegangen am 17. VI. 1960

Heutzutage erobert die Anwendung von Ultraschall in der Chemie immer mehr und mehr verschiedene neue Forschungsgebiete. Dies wurde erst möglich, nachdem die Fabriken für Laboratorien Ultraschallgeräte herzustellen begonnen hatten, mit denen verschieden frequente und verschieden effektive Schallwellen hervorgerufen werden können, so dass es in jedem Untersuchungsfall möglich ist, den am besten geeigneten Ultraschall anzuwenden. Ausserdem kann mit den gegenwärtigen Geräten der Ultraschall einem bestimmten Objekt zugewandt werden.

Es folgt die Beschreibung einiger Versuche über die Anwendung von Ultraschall bei einigen bodenanalytischen Untersuchungen, die in unserer Abteilung mit einem 500 W-SONICLEAN-Generator, Modell 1150, und einem Ultraschallgeber-Tank, Modell 1160/T24, ausgeführt worden sind, beides auf einige Zeit entliehen, von dem Werk DAWE INSTRUMENTS LIMITED hergestellt.

Dieser Generator bringt durch Vermittlung piezoelektrischen Keramikmaterials des Tanks in Flüssigkeiten nur solche Ultraschallwellen hervor, deren Schwingungszahl 36—40 kHz beträgt. Die Arbeitsleistung des Generators beläuft sich durchschnittlich auf etwa 125 Watt, mit einer Spitze von 500 Watt.

Der leihweise erhaltene Tank hatte ein Volumen von 1.5 l, seine Geberfläche machte etwa 200 cm² aus und seine aufgenommene Leistung etwa 0.6 W/cm². Der Tank ist vor der Benutzung mit einer Flüssigkeit zu füllen. Bei dieser Untersuchung wurde er mit Wasser gefüllt. Das Werk stellt auch grössere Tanks her.

Diese Ultraschallgeräte sind für das Reinigen der Oberflächen harter Gegenstände konstruiert.

Da man mit diesen Ultraschallgeräten nur in bezug auf die Schwingung wie auch die Intensität gleichartige Schallwellen erhält, hat im Zusammenhang mit dieser Arbeit die Wirkung höherer und intensiverer Ultraschallwellen bei bodenanalytischen Arbeiten nicht untersucht werden können.

Die Wirkung von Ultraschall auf die Reaktionsgeschwindigkeit

Der Ultraschall wirkt bekanntlich bei gewissen chemischen Reaktionen (Polymerisation, Reifen von Weinen usw.) wie eine Art physikalischer Katalysator, wobei er die Geschwindigkeiten der Reaktionen bedeutend vergrößern kann, ohne ihre Richtungen zu verändern.

Bei einigen Methoden zur Untersuchung der Phosphatlage ist es wichtig, diejenige Phosphatkonzentration bestimmen zu können, die in der Lösungsphase der Bodensuspension nach dem Phosphatzusatz bleibt, wenn zwischen Suspension und Boden das Gleichgewicht erreicht ist. Da sich dieses Gleichgewicht unter Laboratoriumsverhältnissen sehr langsam einstellt, wurde versucht, ob dieser Prozess durch Anwendung von Ultraschall beschleunigt werden kann.

Tabelle 1. Das Adsorbieren von Phosphat im Boden aus der Lösung (200 mg/l P_2O_5 als KH_2PO_4) bei verschiedenen Behandlungsweisen. Mischverhältnis: 5 g/100 ml.

Behandlungsweise	Adsorbiert P_2O_5 mg/kg					Mittelwert	Verhältniszahl
	Bodenproben						
	Z 1176	AG 702	AG 705	AI 461	AI 464		
Ultraschallung in Zimmer- temperatur 15 min	1500	1600	1150	1384	1350	1397	53
Dann und wann Schütteln von Hand in Zimmertemperatur 2 Tg	1264	1456	1350	1152	1050	1254	48
Dann un wann Schütteln von Hand in Zimmertempe- ratur 8 Tg	2330	2490	1848	2256	2190	2223	85
Kochen 2 st	2942	2444	1182	2738	2620	2385	91
Kochen 4 st	3100	2614	1428	3054	2928	2625	100

Der Sachverhalt wurde vorbereitend bei fünf Bodenproben dadurch untersucht, dass 5 g Boden in 100 ml 0.00282 molar. KH_2PO_4 -Lösung auf folgende Weisen behandelt wurden: a) 15 min mit Ultraschall in Zimmertemperatur, b) und c) indem man ihn 2 bzw. 8 Tage dann und wann in Zimmertemperatur von Hand schüttelte sowie d) und e) indem man ihn 2 bzw. 4 Stunden unter dem Rückflusskühler kochte. Nach dieser Behandlung wurden die Suspensionen filtriert, für die Filtrate die Phosphatgehalte kolorimetrisch bestimmt und für sie die in den verschiedenen Fällen im Boden adsorbierten Phosphatmengen berechnet.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt. Aus ihr geht hervor, dass, obgleich der Ultraschall die Adsorption von Phosphor unverkennbar beschleunigt hat, mit einer Behandlung von 15 min ein Gleichgewicht bei weitem noch nicht erreicht worden ist, danach zu schliessen, dass bei dann und wann vorgenommenem Schütteln von Hand im Verlaufe von 8 Tagen und besonders bei Kochbehandlung die Adsorption viel stärker gewesen ist.

In Tabelle 2 wird verglichen, wieviel Phosphat während 15 min bzw. 1 st Ultraschallbehandlung und 4 st Kochen vom Boden adsorbiert worden ist. Hier ist zu beachten, dass die Mineralböden während der Ultraschall-Bestrahlung in allen Fällen an Phosphat etwa die Hälfte adsorbieren von der Menge, die während 4stündigen Kochens adsorbiert wird. Bei Torfböden wechselt dieses Verhältnis in den verschiedenen Fällen stark. Beim Kochen von Torfbodensuspension wird

Tabelle 2. Das Adsorbieren von Phosphat im Boden aus der Lösung (200 mg/l P_2O_5 als KH_2PO_4) bei verschiedenen Behandlungsweisen. Mischverhältnis: 2.5 g/100 ml.

Mineralböden				Torfböden			
Probe	Ultraschallung Kochen			Probe	Ultraschallung Kochen		
	15 min	1 st	4 st		15 min	1 st	4 s
Adsorbiert P_2O_5 mg/kg				Adsorbiert P_2O_5 mg/g			
O 4953-6	724	—	1620	L 4446-9	2388	—	3556
O 4965-8	780	—	1516	L 4458-61	2172	—	3728
Q 4495-8	728	—	1548	M 3139-42	1828	—	2264
Q 4507-10	656	—	1232	M 3151-4	1456	—	2304
AG 745-8	884	—	1752	Q 3769-72	572	—	1684
AG 757-60	832	—	1600	Q 3782-4	136	—	1052
M 3240	892	1060	2248	Q 4379-82	2660	—	4696
M 3243	988	1272	2764	Q 4391-4	2180	—	3972
Z 1176	2112	2488	3628	R 1790-3	672	—	220
Z 1180	680	848	2100	R 1802-5	228	—	-440
AG 173	1516	1964	3424	AG 676	2920	—	3316
AG 176	1492	1708	3148	AG 679	1820	—	2304
AG 318	790	932	1272	AG 666	3760	5012	6272
AG 321	680	700	1196	AG 669	3520	4624	5540
AG 1139-42	1252	1380	2220	AG 702	2484	2988	3580
AG 1151-54	1080	1272	2180	AG 705	1740	2100	1220
AI 461	2172	2548	3948	AG 713	1692	1888	1812
AI 464	2016	2400	3712	AG 716	956	1012	200
Mittelwerte	1125		2284	Mittelwerte	1844		2626
Verhältniszahlen	49		100	Verhältniszahlen	70		100

vom Boden in einigen Fällen sogar weniger Phosphat als während der Ultraschallbestrahlung adsorbiert, und in einem einzigen Falle löst sich dann davon aus dem Boden sogar etwas auf, was vielleicht darauf beruht, dass im Torfboden, wenn er gekocht wird, kolloidale Veränderungen vor sich gehen oder ein Teil von organischem Phosphor mineralisiert wird.

Um herauszustellen, wie der Ultraschall auf die übrigen Gleichgewichte zwischen Boden und Flüssigkeit einwirkt, wurden verschiedene, im Verhältnis 1:4 gemischte Boden-Wasser-Suspensionen 15 Minuten mit Ultraschall behandelt, für sie die pH-Werte und der Elektrolytgehalt bestimmt, auch wurden sie mit den auf die übliche Weise durch Schütteln erhaltenen Werten verglichen. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 dargestellt. Die pH-Werte sind in beiden Fällen gleich gross, aber die

Tabelle 3. Die Wirkung von 15 Minuten Ultraschallung auf pH-Werte und Elektrolytgehalte von Boden-Wasser-Suspensionen. Mischverhältnis: 20 g/80 ml.

Probe	Istünd. Schütteln		15 min Ultraschallung	
	pH	El. CaCl ₂ kg/ha	pH	El. CaCl ₂ kg/ha
Z 1176	3.92	1194	3.92	1208
Z 1180	6.55	1674	6.59	1851
AE 589	5.32	1083	5.28	1097
AG 1	6.75	688	6.75	719
AG 172	5.87	395	5.87	431
AG 317	4.78	626	4.78	639
AG 665	5.30	1279	5.30	1296
AG 675	4.72	773	4.70	852
AG 701	4.30	837	4.30	852
AI 460	5.40	888	5.40	972
Mittelwerte	5.29	944	5.29	992
Verhältniszahlen	100	100	100	105

Elektrolytgehalte zeigen dank der Ultraschallung einen kleinen Anstieg. Augenscheinlich konnte festgestellt werden, dass die mit Ultraschall behandelten Suspensionen nach etwa eintägigem Stehenlassen deutlich trüber als die durch einstündiges Schütteln erhaltenen waren.

Das Dispergieren von Boden durch Ultraschall

Da der obige Versuch erwiesen hat, dass der Ultraschall peptisierend auf den Boden einwirkt, ist der Gedanke erwacht, dass der Ultraschall vielleicht auch bei Schlämmanalysen benutzt werden könnte.

Die dispergierende Wirkung des Ultraschalles auf die feste Phase in Suspensionen gründet sich einerseits auf ihren in fester Phase erscheinenden Kavitationseffekt und andererseits auf die, auf die Partikeln einwirkenden, Beschleunigungskräfte und den damit verbundenen Reibungseffekt.

Es kann angenommen werden, dass der von uns benutzte Ultraschall für das Dispergieren des Bodens gut geeignet gewesen ist, da seine Benutzung ursprünglich

bezweckt hatte, die Oberflächen harter Gegenstände zu reinigen, was sich auf ähnliche Effektprinzipien wie die obigen gründet.

Beim Bestimmen der Kornzusammensetzung des Bodens ist die grösste Schwierigkeit, die Aggregate, die die kleinsten Bestandteile enthalten, zur völligen Dispersion zu bringen. Zu diesem Zweck ist ein sogar elektrisch betriebenes Mischgerät für Eissoda (1) benutzt worden, mit dem man die Bodenaggregate mechanisch fein zerperst hat.

In Finnland hat man zur Bestimmung der Kornzusammensetzung für Routinearbeiten eine aus der Aräometermethode vereinfachte Modifikation (2) entwickelt, nach der 50 g Boden vor der Dichtemessung dadurch dispergiert wird, dass man ihn 5 Stunden in 1 l Peptisatorlösung maschinell schüttelt. In unserer Abteilung wird bei Schlämmanalysen diese Modifikation angewandt, aber die Peptisatorlösung nach eigener Anleitung hergestellt: 4.08 g Natriumhexametaphosphat + Natriumkarbonat bis pH-Wert 9 pro 1 l Lösung.

Um zu untersuchen, ob lange dauerndes Schütteln durch Ultraschall-Behandlung von kurzer Dauer ersetzt werden könnte, wurde eine Schlämmanalyse für einige Tonböden im übrigen nach den Anleitungen unserer Abteilung vorgenommen, nur wurde der Boden a) durch 5stündiges Schütteln auf die übliche Weise, b) und c) durch Ultraschallbehandlung von 15 min bzw. 1 st dispergiert. Die Ultraschallbehandlung ging in 250 ml Peptisatorlösung in einer Erlenmeyerflasche von 500 ml vor sich, die in einen mit Wasser gefüllten Gebertank gestellt war. Als diese Bodensuspension dann in einen Glaszylinder von 1 Liter übertragen und ihr 750 ml Peptisatorlösung zugesetzt worden war, wurde die Schlämmanalyse wie oben ausgeführt, ohne die Suspension noch 5 Stunden zu schütteln.

In Tabelle 4 ist die prozentuale Verteilung der feinsten Bestandteile der auf verschiedene Weisen dispergierten untersuchten Tonböden dargestellt. Aus ihr ist zu ersehen, dass schon eine 15 Minuten währende Behandlung mit Ultraschall

Tabelle 4. Feinste Teilchen der Tonböden in Prozent. Durchmesser der Körner \varnothing mm: Ton = < 0.002 , Schluff = $0.002-0.02$ und Staubsand = $0.02-0.06$.

Probe	5 st Schütteln			15 min Ultraschall			1 st Ultraschall		
	Normalverfahren			Ton	Schluff	Staub-sand	Ton	Schluff	Staub-sand
	Ton	Schluff	Staub-sand						
AL 661	31	43	24	42	42	16	49	40	11
AL 663	39	51	10	50	47	3	52	46	3
AL 691	30	35	30	29	38	27	40	40	20
AM 313	69	22	9	72	22	6	75	22	3
AM 314	48	28	17	55	26	12	58	25	13
AM 368	53	37	9	68	28	4	69	28	3
AM 370	34	38	27	37	40	23	40	38	22
Mittelwerte	43	36	18	50	35	13	55	34	11
Verhältnis-zahlen	100	100	100	116	97	72	128	94	61

fast 20 % und eine 1stündige Behandlung um 28 % mehr Bestandteile mit einem unter 0.002 mm ausmachenden Durchmesser als das Normalverfahren gibt. Der prozentuale Gehalt an größeren Bestandteilen nimmt dabei entsprechend ab. Es ist nicht anzunehmen, dass die harten Mineralteilchen unter der Wirkung des Ultraschalles überhaupt nennenswert zerbrächen, aber der Humus trennt sich offenbar dann mehr von der festen Phase ab, denn bei augenscheinlicher Bestimmung waren die ultrabeschallten Suspensionen in den Glaszylindern deutlich dunkler braun, und die auf die Zylinderböden gesunkenen Mineralstoffe waren bedeutend heller und packten sich in ein geringeres Volumen als bei den nach dem Normalverfahren durch Schütteln hervorgebrachten entsprechenden Suspensionen von Tonböden.

Auf Grund dieser kleinen Vorversuchsarbeit kann gesagt werden, dass es möglich sein dürfte, den Ultraschall wegen seiner auf Reaktionen beschleunigend einwirkenden und seiner dispergierenden Eigenschaft auch auf dem Forschungsgebiet der Agrikulturchemie und besonders -physik anzuwenden.

Z u s a m m e n f a s s u n g

Im vorliegenden Artikel wurde gezeigt, dass der Ultraschall, der bekanntlich auf gewisse chemischen Reaktionen (Polymerisation, Reifen von Weinen usw.) beschleunigend wirkt, kann auch z.B. für die Beschleunigung der Adsorption der einer Bodensuspension zugesetzten Phosphationen gebraucht werden.

Ebenso dispergiert der Ultraschall die Bodenaggregate in Peptisatorlösung bei der Schlämmanalyse schneller und besser als langes Schütteln.

Es scheint daher, dass der Ultraschall auch bei der Bodenforschung Anwendung finden kann.

Der Firma OY CONTROL AB, welche mir die obenerwähnten Ultraschallapparate für diese Forschungsarbeit liebenswürdigerweise zur Verfügung gestellt hat, möchte ich an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

S C H R I F T T U M

- (1) BOUYOUCOS, G. J. 1927. The hydrometer as a new and rapid method for determining the colloidal content of soils. *Soil Sci* 23: 319—331.
 - (2) SOVERI, U. & HILPI, E. 1952. Savien raekokoomuksen määrittämisestä areometrinenetelmällä. (Über das Bestimmen der Kornzusammensetzung von Tonen nach dem Ärometerverfahren). *Tekn. aikak.lehti* 42: 224—226.
-

SELOSTUS:

ULTRAÄÄNEN KÄYTTÄMISESTÄ REAKTIONOPEUDEN LISÄÄMISEEN JA MAAN
DISPERGOIMISEEN MAA-ANALYYTTISISSÄ TÖISSÄ

EUGEN BARKOFF

Maatalouden tutkimuskeskus, Maanviljelyskemian ja -fysiikan laitos, Tikkurila

Esilläolevassa kirjoituksessa selostetaan kokeita, joilla tutkittiin voitaisiinko ultraäänikäsitteilyä, jota jo useita vuosia on käytetty eräiden kemiallisten reaktioiden jouduttamiseen, kuten esim. viinien kypsyttämiseen, käyttää myös nopeuttamaan tasapainon saavuttamista eräissä analyttisissä tutkimuksissa esiintyvissä reaktioissa, erityisesti maaliokseen lisättyjen fosfaatti-ionien pidättymisessä maahan, mikä tavanmukaista huiskutusta käytettäessä tapahtuu huoneen lämmössä varsin hitaasti. Tämän reaktion nopeuttamisen merkitys johtuu siitä, että eräät maan fosforitilan tutkimiseen käytettävät menetelmät edellyttävät fosfaatti-ionien todellisen tasapainokonsentraation tuntemista maalioksen liuosfaasissa. Todettiin, että ultraäänikäsitteily selvästi joudutti fosfaatti-ionien pidättymistä maahan fosfaattiliuksesta.

Lisäksi tutkittiin, voitaisiinko pitkäaikainen huiskuttaminen lieteanalyyseissä korvata lyhytaikaisella ultraäänikäsitteilyllä ja todettiin, että ultraääni huomattavasti vaikuttaa peptisoivasti peptisaattoriliuksessa olevaan maahan.

Näyttää siis siltä, että ultraääntä sen reaktionopeuksia suurentavan ja maalioksia dispergoivan ominaisuuden ansiosta voidaan käyttää hyväksi maanviljelyskemian ja -fysiikan tutkimusalalla.