Wirkung der ultraakustischen Schallwellen auf Jodkalium und Wasserstoffsuperoxyd.*

Von

Sigetaka Kusano.

(草野重孝)

(Aus der Medizinischen Klinik von Prof. Dr. T. Kato,
Tohoku-Reichsuniversität zu Sendai.)

Es ist bereits von Richards u. Loomis,¹⁾ Schmitt, Johnson u. Olson²⁾ zwar dargelegt worden, dass ultraakustischen Schallwellen das Vermögen, chemische Reaktionen zu fördern und somit auch manche Chemikalien abzuspalten, zukommt, weil aber diesbezügliche Forschungen sich noch in Anfängen befinden und weiterer Untersuchungen bedürftig sind, habe ich, indem ich starke ultraakustische Schallwellen, welche die im Laboratorium hiesiger Klinik montierte Vorrichtung** sendet, auf die Jodkalium- und Wasserstoffsuperoxyd-Lösung einwirken liess, Untersuchungen darüber angestellt, welche chemische Veränderungen oben angeführte Lösungen dadurch erleiden würden.

1. Wirkung der ultraakustischen Schallwellen auf das Jodkalium.

Bering u. Meyer³⁾ geben an, dass sie das Sonnenlicht auf das Jodkalium einwirken liessen und dadurch eine geförderte Abscheidung von Jod sahen; Toyoma⁴⁾ soll dieselbe Wirkung auf das Jod-

* Eine kurze Übersicht vorliegendes Berichtes wurde an der im April 1935 in Osaka gehaltenen Jahresversammlung der Japanischen Medizinisch- Radiologischen Gesellschaft veröffentlicht.

** Vgl: Kusano, Tohoku Journ. Exp. Med., 1936, 30, 170.

1) Richards u. Loomis, Journ. Amer. Chem. Soc., 1927, 49, 3086.

2) Schmitt, Johnson u. Olson, Journ. Amer. Chem. Soc., 1929, 51, 759.

3) Bering u. Meyer, Strahlentherap., 1912, 1, 420.

4) Toyoma, Tohoku Journ. Exp. Med., 1934, 24, 405.

kalium mit Röntgen-Bestrahlung nachgewiesen haben.

Wenn man in ein Reagenzglas 3 ccm 1%iger Jodkaliumlösung bringt, dazu 2 Tropfen 1%iger Stärkelösung hinzufügt und dann auf diese Lösung ultraakustische Schallwellen eine Minute lang einwirken lässt, so färbt sich diese Lösung sogleich violett, wobei die Temperatur der Lösung im Maximum auf 38°C. steigt. Ist nun zur Kontrolle die gleiche Lösung, welche aber nicht der Einwirkung der ultraakustischen Schallwellen unterworfen war, im Wasserbad bei 38°C. eine Minute lang erwärmt worden, so tritt keine Jodstärke-Reaktion auf. Das deutet also offensichtlich darauf hin, dass das Jodkalium sich durch die Einwirkung der ultraakustischen Schallwellen sofort in Jod und Kalium spaltet.

Um mich darüber zu orientieren, ob und inwieweit die Jodabsplattung durch die Zeitdauer der Einwirkung der ultraakustischen Schallwellen sowie durch die Intensität derselben variiert, habe ich weiterhin folgende Bestimmungen ausgeführt.

Zwecks Ermittlung der Jodabsplattung ging ich so vor, dass ich in ein Wägegläschen 5 ccm 1%iger Jodkaliumlösung abmass, diese mit 5 ccm 1%iger Schwefelsäure und 2-3 Tropfen der Stärkelösung versetzte, und nachdem diese Mischung der Einwirkung der ultraakustischen Schallwellen unterworfen worden war, diese mit $\frac{1}{100}$ Normal-Natriumthiosulfatlösung titrierte und aus hierbei verbrauchten Menge der Natriumthiosulfatlösung die abgespaltete Jodmenge berechnete.

Die Intensität der ultraakustischen Schallwellen, welche die im Laboratorium unserer Klinik montierte Vorrichtung sendet, ist, wenn vorher einige andere Bedingungen fest bestimmt worden sind, vorwiegend von der Grösse der Spannung im primären Stromkreise abhängig. Nun wurde zuerst der primäre Kreis auf 200 Volt eingestellt, und dadurch erzeugte starke Schallwellen wurden auf die oben erwähnte Jodkaliumlösung in verschieden langer Zeitdauer (von 30 Sek. bis 10 Min.) einwirken lassen, um ihre jodabsplattende Wirkung zu prüfen. Um die Temperatursteigerung der Jodlösung, die durch die Wellenapplikation bewirkt wird, möglichst zu vermeiden, wurde die Zeitdauer der einmaligen Wellenapplikation auf 30 Sek. bemessen und nach jeweiliger Applikation die Lösung mit fliessendem Wasser wiederholt abgekühlt.

Die derart ausgeführte Untersuchung ergab, dass die jodabsplattende Wirkung der ultraakustischen Schallwellen sich bei je längerer Applikation um so intensiver entwickelt (Tab. 1).

Weiterhin habe ich, indem ich die Zeitdauer der Wellenapplikation auf eine Minute bemass, unter allmählicher Steigerung der Wellenintensität von 1000 bis auf 1400 Volt des primären Kreises bei unserer Vorrichtung Parallelversuche angestellt. Diese Ergebnisse sind in Tab. 2 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Menge (ccm) der zur Titrierung gebrauchten Thiosulfatlösung.

Zeit der Wellen- applikation (Min.)	0,5	1	2	5	10
Versuch 1	0,09	0,21	0,24	0,48	0,80
„ 2	0,07	0,17	0,30	0,39	1,41
„ 3	0,09	0,22	0,35	0,45	1,31
„ 4	0,06	0,21	0,33	0,69	1,44
„ 5	0,08	0,13	0,29	0,58	1,19

Tabelle 2.

Menge (ccm) der zur Titrierung gebrauchten Thiosulfatlösung.

Volt des primären Kreises	800	1,000	1,200	1,400	1,600	1,800	2,000
Versuch 1	0,16	0,59	0,22	0,15	0,09	0,06	0,06
„ 2	0,17	0,57	0,53	0,20	0,10	0,11	0,12
„ 3	0,16	0,42	0,65	0,29	0,12	0,07	0,16
„ 4	0,14	0,34	0,62	0,26	0,10	0,12	0,13
„ 5	0,09	0,41	0,77	0,38	0,09	0,06	0,09

Wie aus der Tab. 2 hervorgeht, hat es sich herausgestellt, dass ultraakustische Schallwellen durch die Vorrichtung unseres Laboratoriums im allgemeinen bei 1200 Volt aufs stärkste aus dem Jodkalium das Jod abzuscheiden vermögen. Durch diese Untersuchung geht hervor, dass in der Wirkungsstärke der ultraakustischen Schallwellen, aus dem Jodkalium Jod abzuspalten, ein bestimmtes Optimum besteht.

2. Wirkung der ultraakustischen Schallwellen auf die Wasserstoffsuperoxydlösung.

Demnächst habe ich beabsichtigt, die Untersuchung darüber anzustellen, ob ultraakustische Schallwellen auf relativ unbeständige Verbindungen wie H_2O_2 eine spaltende Wirkung entwickeln können oder nicht; zu diesem Zweck habe ich ultraakustische Schallwellen auf verdünnte H_2O_2 -Lösung einwirken lassen und durch die Titration mit der Permanganatlösung daraufhin geprüft, inwieweit die Menge des H_2O_2 dadurch Veränderung erfährt.

Wenn man nämlich, nachdem man eine 3%ige H_2O_2 -Lösung mit destilliertem Wasser auf das 100 Fache verdünnt und zu 10 ccm davon 1 ccm 10%iger Schwefelsäure zugefügt hatte, diese Mischung mit $\frac{1}{50}$ N-Kaliumpermanganatlösung titriert, dann entfärbt sich das Kaliumpermanganat, solange H_2O_2 in obiger Mischung vorhanden ist, gemäss folgender Formel:

Aus Mengen der Permanganatlösung, welche auf obige Weise zur Titration verbraucht worden sind, lässt sich also die in der Probe enthaltene H_2O_2 -Menge berechnen.

Bei der Anstellung des Versuchs misst man von jedesmal frisch bereiteter verdünnter H_2O_2 -Lösung je 10 ccm in 4 Wäagegläsern ab, und zuerst an der Lösung im ersten Gläschen bestimmt man die bei der Titration verbrauchte Menge der Permanganatlösung, was zur Kontrolle am Versuchsanfang dient; und nachdem das zweite Gläschen für eine bestimmte Zeit (1 bzw. 10 Minuten) den ultraakustischen Schallwellen ausgesetzt worden ist, wird sogleich die Menge der Permanganatlösung durch die Titration bestimmt. Aus Rücksicht darauf, dass das Einwirkenlassen der ultraakustischen Wellen auf die H_2O_2 -Lösung, wie oben bereits angeführt, stets mit der Temperatursteigerung der Lösung einhergeht, hat man so verfahren, dass man jedesmalige Applikationszeit auf 30 Sek. beschränkt und nach jeweiliger Applikation das betreffende Wäagegläschen kurze Zeit im fließenden Wasser abkühlte, um dann erneut mit der Wellenapplikation zu beginnen. Da trotz derartiger Kautelen die Flüssigkeitstemperatur nach erfolgter Wellenapplikation immer mehr oder minder anstieg, wurde an der Lösung im dritten Gläschen, nachdem dieselbe im Wasserbad, das in gleichem Wärmegrad wie die durch Welleneinwirkung gesteigerte Temperatur gehalten wurde, für dieselbe Zeitdauer erwärmt worden war, die Titration vorgenommen und diese Lösung als Kontrolle in bezug auf die Wärmewirkung benutzt. An der Lösung im vierten Gläschen wird am Versuchsende die Titration vorgenommen und diese Lösung als Kontrolle am Versuchsende benutzt.

Die Versuchsergebnisse sind in Tab. 3 zusammengestellt. In dieser Tab. sind bei Versuchen 1–5 Ergebnisse, welche durch die eine

Tabelle 3.
Menge der zur Titrierung gebrauchten Permanganatlösung.

	Kontrolle (Anfang)		Wellenapplika- tion 1,000 V, 1 Min.		Kontrolle (erwärmt)		Kontrolle (Ende)	
	ccm	Temp. °C	ccm	Temp. °C	ccm	Temp. °C	ccm	Temp. °C
Versuch 1	9,20	16,5	9,35	20	9,10	20	9,10	16,5
„ 2	9,20	17	9,30	20	9,15	20	9,15	17
„ 3	9,20	15	9,25	20	9,20	20	9,20	15
„ 4	9,20	15	9,30	23	9,20	23	9,15	16
„ 5	9,30	16,5	9,30	27	9,05	27	9,30	17
2000 V, 10 Min.								
„ 6	9,10	24,5	9,26	50	8,80	50	9,13	24
„ 7	9,14	25	9,30	52	8,91	52	9,11	25
„ 8	9,12	25	9,15	54	8,81	54	8,92	26
„ 9	9,11	25,5	9,30	53	8,88	53	9,11	26
„ 10	9,12	24	9,25	52	8,85	52	9,07	24

Minute lang währende Applikation der relativ weniger starken Schallwellen (beim Primärkreis von 1000 Volt) gewonnen wurden, bei Versuchen 6–10 Resultate, die durch die 10 Minuten lang dauernde Anwendung stärkerer Wellen bei 2000 Volt erhalten wurden, wiedergegeben.

Wie aus der Tab. ersichtlich ist, war durch Einflüsse der ultraakustischen Schallwellen bei Probelösungen die Menge des zur Titration verbrauchten Permanganates stets grösser als bei der Kontrolllösung. Aus diesem Versuch geht also klar hervor, dass ultraakustische Schallwellen bei der Einwirkung auf verdünnte H_2O_2 -Lösung gar keine spaltende Wirkung auf das H_2O_2 ausüben, sondern dass es hierbei eher etwas an Mengen zunimmt. Derartige Mengenzunahme des Wasserstoffsuperoxyds dürfte wahrscheinlich durch die Oxydation des Wassers zustande kommen. In einschlägigem Schrifttum liegen Angaben von Schmitt, Johnson u. Olson²⁾ vor, denen zufolge beim Einwirkenlassen der ultraakustischen Schallwellen auf das Wasser durch die Oxydation von H_2O das H_2O_2 entsteht. Die Zunahme des H_2O_2 scheint bei längere Zeit dauernder Einwirkung der intensivsten Wellen gewissermassen grösser zu sein, indes kommt kein bemerkenswerter Unterschied vor.

Weiterhin wurde darauf geprüft, ob nicht etwa diese wasseroxydierende Wirkung der Schallwellen durch die Luft, die in zur Verdünnung des H_2O_2 gebrauchten destilliertem Wasser gelöst enthalten war, irgendwie beeinflusst werden könne. Zu diesem Zweck wurde H_2O_2 mit destilliertem Wasser, dessen Luft durch negativen Druck möglichst entnommen wurde, verdünnt und an dieser H_2O_2 -Lösung ein Parallelversuch angestellt, wobei aber in eben gleicher Weise wie bei vorherigem Versuch H_2O_2 durch die Applikation der Wellen vermehrt gefunden wurde (Tab. 4).

Tabelle 4.
Menge der zur Titrierung gebrauchten Permanganatlösung.

	Kontrolle (Anfang)		Wellenappli- kation		Kontrolle (erwärmt)		Kontrolle (Ende)	
	ccm	Temp. °C	ccm	Temp. °C	ccm	Temp. °C	ccm	Temp. °C
Versuch 1	9,40	17	9,45	27	9,25	27	9,40	17
„ 2	9,35	17	9,50	26	9,25	26	9,35	17
„ 3	9,40	17	9,40	27	9,25	27	9,40	17
„ 4	9,40	17	9,45	27	9,25	27	9,38	17
„ 5	9,38	17	9,45	27	9,25	27	9,35	17

Tabelle 5.

Menge der zur Titrierung gebrauchten Permanganatlösung.

	Kontrolle (Anfang)		Wellenappli- kation		Kontrolle (erwärmt)		Kontrolle (Ende)	
	ccm	Temp. °C	ccm	Temp. °C	ccm	Temp. °C	ccm	Temp. °C
Versuch 1	9,15	18	9,10	21,5	9,00	21,5	9,10	18
„ 2	9,10	19	9,20	22	9,10	22	9,10	19
„ 3	9,15	19	9,25	22	9,15	22	9,15	19
„ 4	9,15	19	9,20	22	9,10	22	9,15	19
„ 5	9,15	19	9,20	22	9,09	22	9,15	19

In einer anderen Versuchsreihe wurden auf die H_2O_2 -Lösung, der man reinen Sauerstoff in Form kleiner Bläschen fortlaufend zugeführt hatte, ultraakustische Wellen einwirken lassen, ohne dennoch bemerkbare Zunahme der H_2O_2 -Menge nachgewiesen zu werden (Tab. 5).

Es hat sich also nunmehr herausgestellt, dass die Applikation der ultraakustischen Schallwellen auf die verdünnte H_2O_2 -Lösung durchaus nicht zur Spaltung des H_2O_2 führt, sondern durch die Oxydation des Wassers vielmehr eine Zunahme des H_2O_2 herbeiführt, welche jedoch äusserst gering ist und von der Menge des in der H_2O_2 -Lösung enthaltenen Sauerstoffes unabhängig erfolgt.

Schluss.

Ultraakustischen Schallwellen kommt das Vermögen zu, aus dem Jodkalium Jod abzuscheiden.

Beim Einwirkenlassen derselben auf verdünnte H_2O_2 -Lösung kommt durch die Oxydation des Wassers eine Zunahme des H_2O_2 zustande.