

Použitie ultrazvuku v chémii

MIROSLAV ZIKMUND

Zvuk je rýdzo ľubjektívny pocit, ktorým náš organizmus reaguje na kmity v rozmedzí frekvencií približne 20 Hz až 20 kHz. Kmity s menšou frekvenciou zaraďujeme do oblasti *infrazvuku*, zatiaľ čo kmity s kmitočtom 20 kHz až asi 500.000 kHz, ktoré už ľudia sluchom nevnímajú, nazývame *ultrazvukom*.

Sústavné štúdium ultrazvuku započalo až po prvej svetovej vojne a už za krátky čas sa rozšírilo do veľmi mnohých oblastí priemyselnej praxi, výskumníctva, medicíny i prírodných vied. V chémii má ultrazvuk použitie veľmi rozsiahle a mnohostranné, ktoré je ešte stále v živom vývoji. Chemickými reakciami, zapríčinenými ultrazvukom, sa zaoberá *fonochémia*, ktorá vhodne využíva nielen možnosť získať ultrazvuk s neobyčajne vysokou intenzitou, ale i poznatok, že zvuková energia rastie so štvorcem frekvencie.

Účinok ultrazvuku na chemické slúčeniny alebo systémy látok môže byť niekoľkoraký. Vlastným prejavom jeho pôsobenia je predovšetkým periodické zhušťovanie a zriedňovanie danej látky, ktoré je analogické mechanickému otriasaniu. Na miestach sníženeho tlaku sa pritom uvoľňujú v tekutinách absorbované plyny, ktoré sa ďalej spájajú na malé plynové bublinky a snažia sa uniknúť von. V blízkosti kmitajúcich plynových bubliniek vznikajú však veľké tlakové rozdiely, pričom sa prudkým vzrastom rychlosti v tekutine často vytvoria prázdne priestory. Tento zjav sa v hydrodynamike nazýva *kavitácia*. Roztrhnutím oddelené častice tekutiny sa pri zmene podmienok prudko srážajú a môžu tak spôsobiť mechanickú koróziu rôznych tuhých látok do tekutiny ponorených.

Kavitácia môže nastať iba v určitom optimálnom rozmedzí barometrického tlaku. Treba to mať na pamäti predovšetkým pri príprave stabilných emulzií účinkom ultrazvukových vln. Pri tomto dejí má totiž kavitácia rozhodujúci vplyv, čo sa dokázalo najmä zmenšením emulzifikačnej činnosti nielen vo vákuu, ale aj pri zvýšenom tlaku. Úplne odplynené tekutiny netvoria emulzie. Mechanizmus dispergovania je rozdielny podľa toho, či ide o systém typu olej - voda, alebo typu ortuť - voda. Vo všeobecnosti platí, že systémy prvého typu tvoria jemné emulzie najmä krátkotrvajúcim účinkom slabých ultrazvukových vln, zatiaľ čo pri dlhom ožiarovaní a veľkej zvukovej energii sa vytvoria emulzie hrubšie a menej stabilné. Tak napr. vo smesi petrolej - voda sa prejavila najživšia dispergačná činnosť pri frekvencii 140 kHz. Pri zvýšení kmitočtu nad 1160 kHz sa tu už emulzia nevytvorí.

Podobným spôsobom sa môžu v tekutinách dispergovať aj tuhé látky s nízkym bodom varu (Ga, Na, P, S), ktoré sa najskôr na povrchu vplyvom ultrazvuku roztopia a až potom sa v tekutine roz-

prašujú. Iná metóda na prípravu suspenzie, pri ktorej ako medzi-produkt vzniká emulzia, sa používa pri dispergovaní preparátu DDT vo vode. Tento insekticídny vo vode nerozpustný prípravok sa najskôr rozpustí v benzéne, načo sa k vzniknutému roztoku pridá vhodné množstvo vody a smes tekutín sa ponechá v ultrazvukovom poli, kým sa benzén úplne neodparí. Vytvorí sa takmer homogénna suspenzia DDT, ktorá je neobyčajne stabilná i v neprítomnosti emulgačných činidiel a dá sa zriedovať vodou.

Dispergačná schopnosť ultrazvuku sa v praxi používa napr. pri príprave margarínov, ktoré sú potom jemnejšie a stravitelnejšie, ba aj v analytickej chémii pri rozbere pôdy, kde umožňuje rýchle a kvantitatívne oddelenie koloidov. Podobným spôsobom účinkuje ultrazvuk pri urychľovaní peptizačnej činnosti rozpúšťadiel, ktoré má význam predovšetkým pri rozpúšťaní kaučuku v benzéne alebo v anilíne a pod. Neobyčajne účinné je aj odstraňovanie špiny s textílií v ultrazvukovom poli. Peptizáciu hydroxydu železitého a látok s podobným charakterom urychľujú ióny Cl^- , zatiaľ čo ióny NH_4^+ pôsobia koagulačne.

Ultrazvuk môže mať veľký význam aj pri príprave koloidných kovových katalyzátorov. Ich príprava sa zdokonalila predovšetkým elektrolytickým rozpúšťaním anódy z daného kovu v ultrazvukovom poli, pričom katódou bol taký hladko vyleštený kov, na ktorom sa vylučovaný kovový prvok ťažko usadzuje. Veľmi vhodný pre tieto ciele je predovšetkým hliník. Pri tom sa spozorovaly osobitné elektrochemické účinky ultrazvuku, ktoré súvisia so snížením nadpnutia vodíka na katóde. Vylučovací potenciál kovu na katóde sa ultrazvukom sníži až o niekoľko desiatín voltu. Aj intenzívne ožiarenie elektród galvanického článku zapríčiňuje zmenu jeho elektromotorickej sily. Účinkom ultrazvuku sa podarilo pripraviť napr. suspenzie Cu, Ag a Hg, zatiaľ čo Pb, Sn a Bi vytvorily pravé koloidy.

Iným koloidne-chemickým dejom, ktorý ultrazvuk umožňuje, je dispergovanie tekutej fázy do fázy plynnej. Ak sa napr. nádoba s malým množstvom benzénu ponorí do ultrazvukového poľa, vytvorí sa ihneď nad tekutým benzénom hustá benzénová hmla, ktorá i po prerušení ožiarovania iba pomaly padá ku dnu. Takýmto spôsobom, pri ktorom má významnú úlohu kavitácia, môžeme rozprašovať aj tekutiny s vysokým bodom varu.

Pri pôsobení ultrazvuku na aerosóly sú však už reakčné podmienky značne odlišné, pretože tu sa už kavitácia uplatniť nemôže. Jeho účinok na plyné suspenzie je preto väčšinou rázu koagulačného. Srážanie dymu, prachu a hmly je spôsobené predovšetkým tým, že menšie častice kmitajú vplyvom ultrazvuku rýchlejšie ako suspendované častice väčšie. Zvýši sa tak pravdepodobnosť ich vzájomných srážok a tým aj ich shlukovania. Táto vlastnosť ultrazvuku sa už využíva aj v praxi, napr. pri srážaní hmly na letisku alebo pri odstraňovaní dymu a prachu z ovzdušia.

Mechanické účinky má ultrazvuk aj pri pôsobení na roztopené kovy. Jeho vplyv napr. na tuhnutí zinku sa prejavuje nielen zmenením kryštalickej štruktúry a skrátením doby tuhnutia, ale aj snížením bodu tuhnutia až asi o 20° C. U ožiarených tavenín sa často prejavuje aj značné zmenšenie krehkosti a zvýšenie tvrdosti. Dispergačné účinky ultrazvuku sa dajú s úspechom použiť pri príprave sliatin takých kovov, ktoré sa spolu v žiadanom pomere nemiešajú (napr. Al a Pb). Pokusy s podobným cieľom sa robily napr. pri pocinovaní hliníkových plechov. Oxydová vrstva na povrchu hliníka sa pri jeho ponorení do roztopeného cínu účinkom ultrazvukových kmitov poruší, čím sa umožní dokonalé spojenie obidvoch kovov.

Iného rázu sú pokusy o odplynenie sliatin ľahkých kovov a roztopenej skloviny účinkom ultrazvuku, ktoré sa už podarilo rozriešiť aj v technickom merítke.

Dispergačný účinok ultrazvuku sa niekedy prejavuje mechanickým rozštiepením vysoko polymerizovaných molekúl, napr. hemokyanínu. Pri tejto ireverzibilnej reakcii má veľkú dôležitosť mechanická energia kmitajúcich bubliniek, vyvolaných kavitáciou. Veľmi častým zjavom je tiež postupný rozklad vysoko polymerizovaných látok. Táto depolymerizácia makromolekúl je tým dokonalejšia, čím vyššia je ich molekulárna váha. Tak napr. škrob sa štiepi na dextrín, ba až na glukózu, čo sa dá dokázať reakciou s jódom.

Pre technickú prax môže mať značnú cenu urýchlenie polymerizačných a kondenzačných reakcií ultrazvukom napr. pri výrobe umelých živíc. Ultrazvuk bol preto navrhnutý na vylúčenie živícných složiek z mazacích olejov. Jeho priaznivý vplyv na dozrievanie syra a vína už potravinársky priemysel neraz ocenil.

Rýdzo chemické pôsobenie ultrazvuku sa dá niekedy ťažko rozlíšiť od jeho účinkov tepelných. Šírenie zvuku v hmotnom prostredí je totiž vždy spojené s jeho absorpciou, pričom dodaná kinetická energia alebo zvyšuje postupnú rýchlosť molekúl, alebo zvyšuje ich vnútornú (kmitavú alebo rotačnú) energiu. Toto zväčšenie vnútornej energie je niekedy také značné, že zodpovedá zvýšeniu teploty až o 100° C. Aktivované molekuly nadobudnú pritom akúsi „vlastnú teplotu“, ktorá býva často oveľa vyššia ako teplota ostatného prostredia. Teplo, vzniknuté absorpciou ultrazvuku, sa niekedy využíva pri destilácii tekutín s pomerne nízkym bodom varu, ktoré potom destilujú už pri obvyčajnej teplote.

Meraním ultrazvukovej absorpcie sa dajú často zistiť mnohé také molekulárne vlastnosti, ktoré sa ináč ťažko merajú. Tak napr. smes nitrobenzenu a hexanu má v blízkosti hranice miešateľnosti asi 30-krát väčší koeficient absorpcie pre ultrazvuk, ako jednotlivé složky. Tento zjav sa vysvetľuje predovšetkým tým, že sa v tekutine ešte pred prestúpením miešateľnosti vytvoria mikroskopické heterogénne oblasti, na ktorých sa ultrazvuk difúzne rozptyľuje.

Zvýšená absorpcia vzniká teda i vtedy, keď je tekutina ešte opticky homogénna. Podobným spôsobom sa chová aj smes fenol - voda.

Porovnávaním absorpcie ultrazvuku vo vode a v roztoku sa dá stanoviť hydratácia ionov mnohých rozpustených anorganických solí. Meranie absorpcie ultrazvuku môže však byť aj analytickým indikátorom niektorých koloidne-chemických procesov. Tak sa napr. zistilo, že cementová kaša pohlcuje ultrazvuk v oveľa väčšej miere ako stuhnutý cement.

Vzhľadom na to, že rýchlosť zvuku závisí predovšetkým na chemickom zložení prostredia, umožňuje meranie rýchlosti ultrazvuku stanoviť konštitúciu chemických slúčenín. Pre organické látky sa spozorovali tieto závislosti:

1. aromatické slúčeniny vedú zvuk zväčša rýchlejšie ako alifatické;
2. dvojná väzba rýchlosť zvuku obyčajne znižuje;
3. rýchlosť zvuku rastie s dĺžkou molekúl uhľovodíkov, alkoholov a halogénparafínov;
4. étery a estery majú pri vedení zvuku podobné vlastnosti;
5. rýchlosť zvuku v esteroch klesá so zväčšujúcou sa dĺžkou alkoholovej skupiny;
6. substitúciou ťažšieho atomu sa obyčajne rýchlosť zvuku znižuje;
7. izoméry — pokiaľ izoméria nie je len optická — majú rozdielnu vodivosť zvuku;
8. slúčeniny s dipólovým momentom vedú zvuk rýchlejšie ako analogické slúčeniny bez dipólového momentu;
9. veľmi viskózne tekutiny vedú zvuk rýchlejšie ako obdobne zložené tekutiny s malou viskozitou.

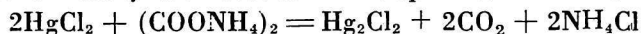
Chemické účinky ultrazvuku sú v podstate dvojakého druhu. Do prvej skupiny patria reakcie, ktoré nastávajú iba vtedy, keď je v roztoku absorbovaný elementárny kyslík. Tento sa pri kavitácii alebo aktivuje, alebo sa s prítomnou vodou slučuje na peroxid vodíka a v takomto stave prejavuje mohutné účinky oxydačné. Prítomný aktivovaný kyslík je teda príčinou depolymerizácie makromolekúl, vysrážania síry zo sirovodíkovej vody, vylúčovania jódu z rozpustených jodidov, uvoľňovania chlóru z chloroformu a tetrachlórmetanu, odfarbovania červeného roztoku fenoltaleínu atď. Podobne sa zistilo, že voda sa účinkom ultrazvuku zmäkčuje, pričom odstránenie dočasnej tvrdosti sa pripisuje predovšetkým tepelným účinkom ultrazvuku. Mechanizmus odstránenia trvalej tvrdosti nie je však doteraz uspokojivo objasnený.

Do tejto skupiny môžeme zaradiť aj intenzívnu luminiscenciu glycerínu, nitrobenzénu, o-nitrotoluenu, etylalkoholu, izoamylalkoholu, dimetylfalátu a iných slúčenín pri ich ožiarení zvukom s frekvenciou 1 kHz až 9 kHz. Pravdepodobnou príčinou luminiscencie sú elektrické náboje, ktoré vznikajú pri disociácii molekúl na atomy vplyvom prudkého rozkmitania zvukovými vlnami. Svetielkovaním luminolu (3-aminoftalhydrazidu) je spôsobené aktivovaným kyslíkom.

Charakteristickým znakom druhej skupiny ultrazvukových reakcií je rozklad nestabilných chemických látok a rušenie labilných fyzikálne-chemických stavov. Presýtené roztoky preto vplyvom ultrazvuku prudko vykryštalujú, prehriate tekutiny sa explozívne odparia a pod. Ultrazvuk však zapríčiňuje aj explozívne chemické reakcie, ktoré sú opäť dvojakého druhu. K prvému typu slúčení patrí napr. jododusiak a azidy kovov, ktoré vybuchujú aj v tekutinách. Príčinou explózie je tu predovšetkým náhle zvýšenie teploty plynových bublín, zachytených medzi kryštalkami vybušniny. Tak napr. tlakovou amplitúdou 8 at. sa plynové bubliny zohrejú z 20° C až asi na 230° C, čím sa dosiahne zápalná teplota explozívnej látky. Druhý typ tvoria výbušné prachy obsahujúce chlorečnany a peroxydy. Explóziu tu spôsobuje tlaková vlna pilového tvaru z detonačným tlakovým čelom.

Medzi labilné reakcie môžeme zaradiť aj hydrolyzu dimetyl-sulfátu a persíranu draselného, ktorá sa ultrazvukom taktiež urýchľuje.

Osobitnú skupinu tvoria reakcie, pri ktorých má ultrazvuk analogické účinky ako svetlo. Tak napr. fotochemická reakcia:



prebieha aj vplyvom ultrazvuku, a to aj vo tme.

Podobné účinky má ultrazvuk s frekvenciou 42 kHz až 143 kHz pri pôsobení na citlivú fotografickú vrstvu. Sčernanie vrstvy je závislé na intenzite ultrazvuku a na dĺžke účinkovania a nastáva iba vtedy, keď je vrstva ponorená v tekutine, spôsobujúcej jej nabobtnanie. Tento vplyv ultrazvuku je predovšetkým rázu piezochemického, zdá sa však, že sa okrem tlakových vln uplatňuje aj vznik peroxydu vodíka.

Ultrazvuk má však pre fotografickú chémiu význam aj ako neobyčajne účinné dispergačné činidlo. Jeho účinkom sa totiž môže do želatíny dokonale vmiešať aj osobitne vysrážaný a vopred farbivom sensibilizovaný halogenid striebra. Veľkou výhodou pri tomto spôsobe spracovania je i to, že odpadá zdĺhavé dozrievanie emulzií.

Biologické účinky ultrazvuku sú mechanického, tepelného i chemického rázu. Ich uplatnenie umožňuje schopnosť ultrazvuku sústreďovať sa pomocou vhodných zariadení i na najmenšiu ožiarovanú plochu. V živom organizme môže takto preniknúť takmer do ľubovoľnej hĺbky. Ultrazvuk má v laboratóriách rozsiahle použitie a robia sa už aj systematické pokusy pre jeho upotrebenie v priemysle, pôdohospodárstve i v domácnosti. Výskum sa sústreďuje predovšetkým na využitie týchto jeho predností:

1. usmrčuje veľmi mnohé druhy Moroboplodných mikroorganizmov;
2. v ľubovoľnom podnebí a bez použitia zmrazovania uchová potraviny čerstvé a zabráni ich skazeniu;
3. zapudí a často aj zahubí hmyz a škodcov;
4. pôsobí povzbudivo na liečenie mnohých chorôb.

Pre praktické použitie ultrazvuku potrebné je však najskôr zvýšiť rentabilitu všetkých týchto spôsobov. Táto je ovplyvnená predovšetkým pomerne malým výkonom generátorov na jeho výrobu a obťažným prenášaním ultrazvukovej energie, spojeným s veľkými stratami. Až po prekonaní týchto nevýhod sa bude môcť ultrazvuk uplatniť v plnej miere aj mimo rámca laboratórnych pokusov.

Literatúra :

1. **Bergmann**: Der Ultraschall (1942). — 2. **Heuberger**: Chimia, 1, 148 (1947). — 3. **Huntington**: Phys. Rev., 72, 321 (1947), ref. Amer. Abstr., 41, 7190 (1947). — 4. **Kling**: C. R., 223, 1131 (1946), ref. Bull. Soc. Chim. France C. P., 86 (1947). — 5. **Loiselur**: C. R., 218, 876 (1944), ref. Bull. C. P., 14 (1947). — 6. **Marinesco**: Chimie Industrie, 55, 87 (1946), ref. Bull. C. P., 36 (1947). — 7. **Sautet, Audouin, Levavasseur, Vuillet**: Bull. D., 422 (1947). — 8. **Schlemmer**: Chemie, 3, 37 (1947). — 9. **Schmid**: Die Chemie 49, 117 (1936). — 10. **Schmid**: Z. Elch. m., 44, 728 (1938). — 11. **Schmid**: Die Chemie, 56, 67 (1943). — 12. **Šimonová-Čerovská**: Ultrazvuk a jeho užití v praxi (1945).

Chemizmus a zhodnotenie konzistentných tukov

VOJTECH KOTTLER

Konzistentné tuky sú strojové mazadlá koloídnej povahy, ktoré môžeme považovať za emulziu 15—25% vápenatých alebo sodných mydiel a 1—4% vody v minerálnom oleji, najčastejšie vretenovom, E⁰ 3—4/20 alebo E⁰ 4—6/20. Pri obyčajnej teplote tvoria hmoty maslovitej až tuhej konzistencie.

Ich výhoda oproti čistým minerálnym olejom je v tom, že majú vyšší bod odkvapnutia, to značí, že takéto rovnomerne zohriate mazadlo vplyvom svojej vlastnej váhy odkvapne pri vyššej teplote, než by tomu bolo pri čistom minerálnom oleji. Môžeme ich preto použiť na mazanie veľmi zaťažených strojov a ich ťažko prístupných súčiastok, a vôbec všade tam, kde sa vyvinie vyššia teplota.

Všetky konzistentné tuky po dlhšom uskladnení a použití menia svoj pôvodný stav. Príčiny a povaha tejto zmeny nie sú ešte dostatočne preskúmané, predovšetkým preto, lebo len ťažko možno vypracovať vhodnú metódu, ktorá by komplikované deje v tomto typickom heterogénnom systéme hlbšie osvetlila.

Meracie metódy, ktoré charakterizujú vlastnosti mazadla iba jedinou veličinou (napr. číslo konzistencie), nám o chovaní sa týchto hmôt pri praktickom používaní nehovoria takmer vôbec nič. Amí meranie viskozity nevedie k hľadanému cieľu, lebo v heterogénnych systémoch je vnútorné trenie závislé nielen na spôsobe technického a mechanického spracovania mazadla, ale aj na stupni starnutia a na iných nedefinovaných faktoroch.

Z týchto dôvodov sa kladie hlavný dôraz na zistenie vlastností konzistentných tukov v tečúcom stave. Zistilo sa, že iba ta-