

Die pH-Messung an Adsorptionsmitteln

Von Prof. Dr. G. HESSE und Dipl.-Chem. O. SAUTER¹⁾

Aus den Chemischen Universitätslaboratorien in Marburg/L. und Freiburg/Br. und dem Chemischen Laboratorium Fresenius in Wiesbaden

1. Problemstellung

Die Adsorption einer Substanz aus ihren Lösungen hängt stark vom pH-Wert der Lösung ab, wenn die Substanz selbst nicht neutral ist. Qualitativ ist diese Erscheinung schon lange bekannt²⁾. Ihre besonderen Bedingungen wurden von S. M. Hauge an Kohle³⁾ und von uns an Aluminiumoxyden⁴⁾ festgestellt. In letzterem Falle⁵⁾ zeigte sich ein sehr ausgeprägtes Maximum der Adsorption bei amphoteren Stoffen, z. B. Aminosäuren. Der charakteristische pH-Wert des Maximums ist so eng begrenzt, daß seine Untersuchung sehr genaue Messungen notwendig macht; sie müssen mindestens in den Grenzen $\pm 0,1$ reproduzierbar sein. Die bis jetzt üblichen Methoden zur Messung der Acidität von festen Stoffen stammen aus der Bodenanalyse und haben eine viel größere Streubreite; außerdem weichen sie untereinander stark ab und sind deshalb kaum vergleichbar. Die erwähnten Untersuchungen setzten so die Entwicklung einer zuverlässigen Methode zur zahlenmäßigen Kennzeichnung der Oberflächen-Acidität von Adsorptionsmitteln voraus.

Aber auch bei neutralen Stoffen, deren Adsorptionsgröße vom pH-Wert unabhängig ist⁶⁾, kann seine Kenntnis bedeutungsvoll sein. Es wurde gefunden²⁾, daß die meisten Strukturänderungen adsorbierten Stoffe, die der chromatographischen Analyse hindernd im Wege stehen, am neutralen Adsorbens ausbleiben. Sie sind also Säure- oder Basen-Wirkungen, die zwar mit der Adsorption nichts zu tun haben und auch in flüssiger Phase auftreten würden, die man aber nur vermeiden kann, wenn man die Reaktion des Adsorptionsmittels kennt.

Schließlich ist zu erwarten, daß der gleiche Stoff je nach dem pH des Adsorbens einmal den Gesetzen der Austauschadsorption und das andere Mal denen der van der Waalsschen Adsorption unterliegt⁶⁾. Aluminiumoxyd, das beide Möglichkeiten hat, wird eine aromatische Säure zum Beispiel nicht auf dem Austauschweg aufnehmen, wenn es alkalisch ist, sondern höchstens in ein Salz verwandeln⁷⁾, dafür kann es sie in wasserfreiem Medium am aromatischen Kern binden, und zwar nach den Regeln der echten Adsorption. Ist es aber sauer gestellt, so wird es im Austausch gegen sein Säure-Ion die Carboxyl-Gruppe „adsorbieren“.

Der pH-Wert gehört also zu den wichtigsten Kennzahlen von Adsorptionsmitteln.

2. Definition des pH-Werts von Adsorbentien

Zuerst muß definiert werden, was unter dem pH-Wert eines Adsorptionsmittels verstanden werden soll. Die Anwendung dieses Konzentrationsbegriffs auf eine Oberfläche hat zunächst keinen Sinn. Überdies sind die H-Ionen, deren Konzentration darin ausgedrückt wird, in der trockenen Oberfläche noch gar nicht vorhanden, ebensowenig wie etwa eine krystallisierte Säure Wasserstoff-Ionen enthält. Sie werden erst im umgebenden Lösungsmittel gefunden. Jede pH-Angabe bezieht sich daher auf das angefeuchtete oder suspendierte Adsorbens.

Auch für das Zustandekommen der Acidität im berührenden Lösungsmittel gibt es verschiedene Möglichkeiten. Da kein Stoff vollkommen unlöslich ist, ist es denkbar, daß lediglich der in Lösung gegangene Teil des Adsorptionsmittels dissoziert und die H-Ionen von ihm stammen. In diesem Fall müßte bei wei-

terer Zugabe von festem Stoff der pH-Wert konstant bleiben, sobald einmal Bodenkörper vorhanden ist.

Zur Nachprüfung wurden steigende Mengen Aluminiumoxyd in 100 cm³ destilliertem Wasser mit einem Rührwerk suspendiert gehalten und jedesmal nach 5 min mit der Glaselektrode der pH-Wert gemessen. Es ergibt sich nach Bild 1, Kurve I zunächst eine starke Abhängigkeit von der suspendierten Menge; obwohl Ungelöstes von Anfang an vorhanden ist, wird nur langsam ein konstanter Sättigungswert erreicht.

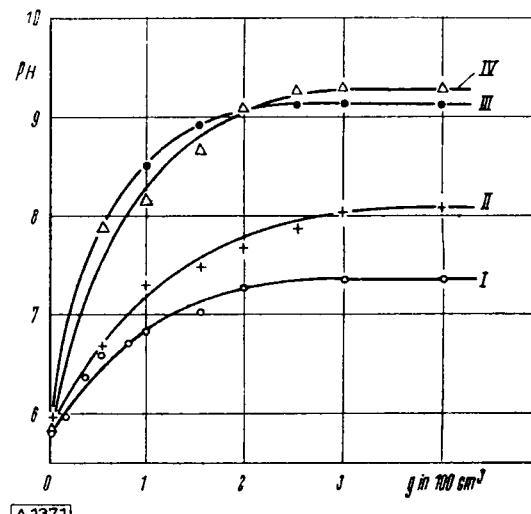


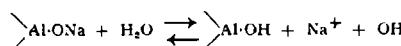
Bild 1

Abhängigkeit des pH-Wertes von der suspendierten Menge Adsorptionsmittel. Die Kurven beziehen sich auf wässrige Suspensionen von Aluminiumoxyd IV (I), Permutit (II), Aluminiumoxyd VI (III) und Aluminiumoxyd VII (IV).

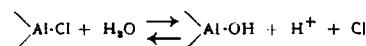
Entsprechendes wurde auch für andere Adsorptionsmittel gefunden (Kurven II bis IV, Bild 1).

Diese Versuche ergeben also, daß nicht nur der in Lösung befindliche Teil des Adsorptionsmittels Einfluß auf die H-Ionenkonzentration der Lösung hat. Das ungelöste Adsorbens selbst entsendet aus seiner Oberfläche H-Ion in die Lösung oder nimmt welches aus ihr auf. Hierfür kommen folgende Elementvorgänge in Betracht:

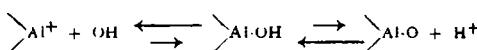
Ein alkalihaltiges Adsorbens, wie es in den handelsüblichen Sorten Aluminiumoxyd, Kieselgel, manchen Kohlen und vielen Bleicherden, Permutiten und Zeolithen und auch im gesunden Ackerboden vorkommt, unterliegt der Hydrolyse nach



und ergibt dadurch ein alkalisches pH. Das Natrium-Ion ist gewissermaßen gegen das H-Ion des Wassers ausgetauscht worden, weshalb man die ganze Gruppe auch basische Austauscher nennt. Ihnen stehen saure Austauscher gegenüber, die ein Säure-Anion enthalten und gegen das OH⁻ des Wassers austauschen können, zum Beispiel saure Bleicherden (Frankonit) oder „saures“ Aluminiumoxyd:



Ein amphoteres Adsorbens gibt gleichzeitig H-Ionen und OH-Ionen an das Lösungsmittel ab, jedoch nicht notwendig in äquivalenten Mengen, sondern je nach seiner Eigenart (durch die verschiedene Länge der Pfeile angedeutet) in verschiedener Menge.



¹⁾ Diplom-Arbeit Freiburg 1947. Die mitgeteilten Versuche wurden in den Jahren 1941–1947 durchgeführt. Ein Teil der praktischen Ergebnisse wurde schon 1943 veröffentlicht, siehe das folgende Zitat.

²⁾ G. Hesse: Adsorptionsmethoden im chemischen Laboratorium. Berlin, W. de Gruyter 1943.

³⁾ S. M. Hauge u. J. J. Willaman, Ind. Engng. Chem., 19, 943 [1927].

⁴⁾ G. Hesse u. O. Sauter, Naturwiss. 34, 250, 251 [1947].

⁵⁾ G. Hesse u. O. Sauter, Naturwiss. 31, 277 [1947].

⁶⁾ G. Hesse, FIAT-Bericht [1948].

⁷⁾ G. M. Schwab u. G. Dattler, diese Ztschr. 50, 691 [1937].

Den pH-Wert, bei dem es gleich viele positive und negative Ladungen trägt, müssen wir seinen isoelektrischen Punkt nennen.

In allen diesen Fällen zwingt der suspendierte Stoff, obwohl er selbst nicht löslich ist, durch Abgabe oder Verbrauch von H⁺ der umgebenden Flüssigkeit einen pH-Wert auf, der durch ein echtes Dissoziations-Gleichgewicht bestimmt ist. Diese Eigenschaft haben alle gebräuchlichen Stoffe in geringem Maße, auch solche, die nicht als Säuren oder Basen gelten (Kohle, Aluminiumoxyd, Magnesiumoxyd, Cellulose u. a.); nur extrem reine homöopolare Stoffe, z. B. Zuckerkohle oder reinste Kohlehydrate verändern den pH-Wert eines Suspensionsmittels überhaupt nicht; sie sind vollkommen neutral.

Wie hängt dieser pH-Wert vom Suspensionsmittel und von der Menge der festen Substanz darin ab? Vom Suspensionsmittel ist er zweifellos stark abhängig. Um unserer Definition den wichtigsten Fall zugrundezulegen und zugleich im Einklang mit der Praxis der Bodenanalyse zu bleiben, beschränken wir uns im folgenden auf Wasser. Die Konzentrationsabhängigkeit geht aus Bild 1 (S. 24) hervor. Mit zunehmender Menge suspendierter Substanz wird die Änderung immer geringer, bis sich schließlich in allen Fällen ein Sättigungswert einstellt, der sich nicht mehr meßbar ändert. Genau so ändert eine lösliche schwache Säure den pH-Wert des Wassers bei steigenden Zusätzen immer weniger, bis sich schließlich die Zunahme der Menge und die Abnahme der Dissoziation gerade ausgleichen. An die Stelle der undissozierten Säure tritt hier einfach der undissozierte suspendierte Stoff. Ein amphoteres Adsorbens können wir in entsprechender Weise als ein unlösliches Puffersystem betrachten, was später noch experimentell belegt werden wird.

In den Fällen, die in der Praxis die wichtigsten sind, befindet sich das Adsorptionsmittel stets in sehr großem Überschuß gegenüber der Lösung (Chromatographie, Bodenanalyse). Daher ist es zweckmäßig, unter dem pH eines Adsorptionsmittels den Sättigungswert zu verstehen, der sich in einer hinreichend konzentrierten wäßrigen Suspension einstellt. Diese Definition entspricht in der Tat dem, was in der Bodenanalyse üblich geworden ist.

Zur Aufstellung einer allgemeinen Meßmethode muß man noch wissen, wie viel Substanz suspendiert werden muß, damit der Sättigungswert sicher erreicht ist. Bild 1 zeigt, daß mit 3 bis 4 g Adsorbens auf 100 cm³ Wasser dieses Ziel stets erreicht wurde, um sicher zu gehen, haben wir unseren Arbeitsvorschriften mindestens 5proz. Suspensionen zugrundegelegt. Wo es experimentell nicht stört, nehmen wir noch wesentlich mehr.

3. Übersicht über die Methoden zur pH-Messung

Es haben sich zwei Gruppen von Verfahren durchgesetzt: die elektrometrische Methode und die Farbindikatoren. Erstere kann mit verschiedenen Elektroden durchgeführt werden. Theoretisch am besten übersehbar ist die Platin-Wasserstoff-Elektrode, an der man das elektrische Potential von legiertem Wasserstoff gegen sein Ion mißt. Es zeigt die aus der Nernstischen Gleichung gefolgte Konzentrationsabhängigkeit von 58 Millivolt für jede Zehnerpotenz der H-Ionenkonzentration. Die Messung ist im ganzen pH-Bereich durchführbar. Nachteile sind ihre Empfindlichkeit gegen Metallgifte sowie gegen starke Oxydations- und Reduktionsmittel, also alle Einflüsse, die die Beladung der Platinoberfläche mit Wasserstoff verändern können. In dieser Hinsicht ist ihr die Glaselektrode überlegen. Sie verlangt aber ein sehr empfindliches Meßinstrument und wird in stark alkalischen Lösungen ungenau. Ferner ist sie mechanisch recht empfindlich und noch ungeklärten Störungen unterworfen und kann daher nur von gut geschulten Kräften benutzt werden. Mit der Antimon-Elektrode fehlen uns eigene Erfahrungen.

Wegen bequemer Anwendung und rascher Einstellung, die schnelles Arbeiten erlaubt, hat sich die Chinhydronelektrode nach E. Biilmann am meisten eingeführt. Wie die Wasserstoff-Elektrode stellt sie ein wasserstoff-beladenes Platinblech dar, dessen konstante Beladung aber nicht durch Wasserstoff-Gas von Atmosphärendruck, sondern durch eine gesättigte Lösung von Chinhydrone als Wasserstoff-Spender erreicht wird.

Auch andere Redox-Systeme sind im Prinzip brauchbar. Dabei ist aber stets vorausgesetzt, daß die beiden Komponenten dieses Systems in konstantem Verhältnis (meist 1:1) anwesend sind. Deshalb ist auch die Chinhydronelektrode gegen alle Einflüsse empfindlich, die dieses Verhältnis ändern können. Hierzu gehört die Gegenwart von Oxydations- und Reduktionsmitteln sowie von freiem Alkali (pH > 8), durch welches das Chinon zerstört wird. In unserem Fall ist zu untersuchen, ob nicht ein Adsorptionsmittel durch bevorzugte Adsorption einer Komponente dies Verhältnis verschiebt.

Die bekannten Indikatorfarbstoffe unterliegen mannigfachen Einflüssen von Lösungsgenossen, von denen hier der Salzfehler und der Kolloidfehler (Eiweißfehler) genannt seien. Über den Einfluß von Adsorptionsmitteln wird später zu sprechen sein. Man kann diese Störungen teilweise ausschalten, wenn man die Farbstoffe in quellbare Folien einlagert (Indikatorfolien nach P. Wulff). In diesem Fall kommen zunächst nur solche Teilchen zur Wirkung, die rasch diffundieren können; in der Diffusionsgeschwindigkeit sind aber H-Ion und OH-Ion allen Lösungsgenossen überlegen. Die Genauigkeit aller colorimetrischen Verfahren ist geringer als die der elektrischen.

4. Die Messung mit der Wasserstoff-Elektrode

Bei der Messung mit der Platin-Wasserstoff-Elektrode in einer mechanisch gerührten Suspension treten zwei Schwierigkeiten auf: Einmal wird durch die Bewegung der Flüssigkeit die ständige Bespülung der Elektrode mit Wasserstoff in Frage gestellt; diese ist aber notwendig, wenn sich reproduzierbare Potentialwerte einstellen sollen. Zweitens scheut der feste Stoff sehr rasch die Platinierung des Platinblechs ab.

Nach den Überlegungen im 2. Abschnitt ist der pH-Wert eine Eigenschaft der flüssigen Phase. Demnach ist eine Berührung der suspendierten Teilchen mit der messenden Oberfläche der Elektrode garnicht erforderlich. Könnte man also die Messung im Filtrat durchführen, das man durch Abfiltrieren des Adsorptionsmittels erhält, so wären alle Schwierigkeiten von vornherein behoben.

Tatsächlich kann man unter gewissen Vorsichtsmaßregeln in solchen Filtraten richtige, d. h. mit der Messung in Suspensionen übereinstimmende Ergebnisse erhalten. Die Suspension von 8 g Adsorbens in 20 cm³ Wasser wurde durch häufiges Umsehütteln ins Gleichgewicht gebracht. Dann wurde unter Ausschluß des Luftkohlendioxyds durch eine gebrauchte Glasfilternutsche (Schott und Gen. 1 G 4), die kein Alkali mehr abgibt, filtriert und dabei der erste, möglichst große Anteil des Filtrats verworfen. Die pH-Messung im Endfiltrat stimmte mit dem in der Suspension direkt gemessenen Wert gut überein.

Adsorbens	pH-Wert in Suspension mit der Pt-Wasserstoff-Elektrode	pH-Wert gemessen im Filtrat			
		mit der Wasserstoffelektrode	mit Indikator- und Vergleichslösungen	mit Univ.-Indikatorpapier Merck	mit dem Folienkolorinn. Wulff:
Al ₂ O ₃ VII	9,2	9,2	9,2 ¹⁾	9,0	9,2
Al ₂ O ₃ VIII	4,7	4,7	4,6 ²⁾	4,5	4,1

Tabelle 1
pH-Werte, im Filtrat nach verschiedenen Methoden gemessen.
1). o-Kresolphthalein. 2.) Methylrot.

So wertvoll dieser Versuch als eine Bestätigung für unsere Anschauungen auch ist, für die Praxis scheidet er aus. Denn wegen der fehlenden Pufferung sind nachträgliche pH-Änderungen des Filtrats durch das Filtriergerät, die Gefäße, Luftkohlendioxyd oder gar durch zugesetztes Chinhydrone oder Indikatorfarbstoffe kaum auszuschließen. Er zeigt aber, daß es möglich sein muß, die Suspension vor der Messung absitzen zu lassen und in der ruhenden Flüssigkeit zu arbeiten. Hierdurch lassen sich die oben genannten Schwierigkeiten beheben.

Wir führten alle Messungen mit dem „Ionometer“ der Firma Lautenschläger, München, durch, das die Kompensationsschaltung nach Kordatzki verwendet. Natürlich ist jede andere Einrichtung zur elektrometrischen pH-Messung ebenfalls geeignet. Unter Berücksichtigung der bisherigen Versuche und Überlegungen ergab sich folgende

Arbeitsvorschrift:

1 bis 2 g des Adsorptionsmittels werden in einem Becherglas (50 cm³, hohe Form) in 5 cm³ destilliertem Wasser suspendiert und zugedeckt längere

Zeit, womöglich über Nacht⁸), stehen gelassen. Dabei muß öfters umgeschwenkt werden. Statt dessen kann man auch mit einem Motorrührer 5 min lang kräftig durchführen. Nach dem Absitzen wird das Meßaggregat in die überstehende Lösung eingetaucht. Es besteht aus der Calomel-Elektrode mit Kaliumchlorid-Heber, dem platinierten Platinblech mit Wasserstoff-Zuführung und einem Thermometer, alles zusammen in einem vierfach durchbohrten Gummistopfen angebracht. Vor dem Eintauchen wird es in einer bekannten Pufferlösung mit Wasserstoff gesättigt und zugleich überprüft; bei der Übertragung wird es sorgfältig aus der Spritzflasche mit destilliertem Wasser abgespült, ohne den Wasserstoffstrom zu unterbrechen. Dieser soll 4 bis 5 kleine Elasen in der sec betragen und muß das Blech gut umspülen. Dies erreicht man am besten, wenn man das Glas so verschiebt, daß die Elektrode dicht an der Wand anliegt und die in dem engen Raum zwischen Wand, Tonstift und Thermometer hoch aufsteigenden Blasen die Elektrode ständig von beiden Seiten einschließen. Der konstante Endwert der Messung pflegt sich nach 5 bis 10 min einzustellen. Man muß darauf achten, daß nicht größere Mengen Kaliumchlorid in die Suspension überreten, weil diese H-Ionen aus dem Adsorbens verdrängen und dadurch zu niedrige pH-Werte geben könnten; natürlich muß der Wasserstoff frei von sauren oder alkalischen Verunreinigungen und von Kontaktgiften sein. Während längerer Meßpausen muß das Aggregat in gesättigte Kaliumchlorid-Lösung eintauchen, ebenso bei Nichtgebrauch.

5. Die Messung mit der Glas-Elektrode

Der besondere Wert dieser Methode liegt darin, daß beide Elektroden auch während der Messung ständig mit dem suspendierten Stoff in Berührung kommen.

Unsere Erfahrungen beschränken sich auf Messungen mit der Kölbchen-Glaselektrode von Schott und Gen. in Jena, die innen versilbert und mit einem Füllmaterial ausgegossen ist, das ihr mechanische Widerstandsfähigkeit verleiht; als Bezugselektrode diente wieder eine Calomelektrode mit gesättigter Kaliumchlorid-Lösung.

Arbeitsvorschrift:

In ein Becherglas (250 cm³, niedrige Form) taucht ein Flügelrührer ein, der besonders bei spezifisch schweren Adsorptionsmitteln bis hart an den Boden reichen muß; es werden 100 cm³ destilliertes Wasser und 5 g Adsorbens eingefüllt und dann die Glaselektrode, der Heber der Bezugselektrode und ein Thermometer in die Flüssigkeit eingetaucht. 4 bis 5 min nach Anstellen des Rührwerks wird bei laufendem Rührer das Potential abgelesen, das gewöhnlich schon konstant ist, und anhand einer Eichkurve der pH-Wert ermittelt.

Verwendete Elektrode	Al ₂ O ₃ I	Al ₂ O ₃ II	Al ₂ O ₃ III	Al ₂ O ₃ IV	Al ₂ O ₃ V	Al ₂ O ₃ VI	Al ₂ O ₃ VII	Permutit
Glas-Elektr.	8,6	4,5	10,5	7,3	5,4	9,05	9,2	8,0
Wasserstoff-Elektrode	8,6	4,5	10,4	7,3	5,4	9,05	9,2	7,9

Tabelle 2

Vergleich der pH-Werte einiger Adsorbentien, gemessen mit der Glas-Elektrode und der Platin-Wasserstoff-Elektrode

Zum Vergleich sind in Tabelle 2 für verschiedene vorbehandelte Aluminiumoxyde und einen Permutit die Meßergebnisse nach beiden Methoden zusammengestellt. Die vollkommene Übereinstimmung veranlaßt uns, diese Werte als richtig anzusehen und den nachfolgenden Diskussionen zugrunde zu legen. Sie bestätigt außerdem unsere Feststellung, daß eine direkte Berührung des Adsorbens mit den Meßelektroden nicht erforderlich ist, denn die Werte der unteren Reihe wurden ja mit der Wasserstoff-Elektrode nur in der überstehenden Lösung gemessen.

6. Die Messung mit der Chinhydron-Elektrode

Sehr eingehend haben wir uns mit der Chinhydron-Elektrode beschäftigt, da diese im Laboratorium am meisten benutzt wird.

⁸ Bei Aluminiumoxyd ändert sich der nach 1 h erreichte Wert in den folgenden 12 h höchstens noch um 0,1; bei Ackerböden kommen aber Verschiebungen um 0,2 bis 0,3 vor.

Sie ist auch das maßgebende Gerät in der Bodenanalyse. Ein Ackerboden ist aber ein Adsorptionssystem – umso mehr, je besser er ist –, und allein deshalb schien es uns wichtig, die Grundlagen dieser Messung nachzuprüfen.

Die Arbeitsweise entsprach der mit der Wasserstoff-Elektrode (Abschnitt 4). Das Chinhydron wurde erst unmittelbar vor der Messung zugegeben und durch Umschütteln verteilt. Zum Unterschied von den beiden anderen Verfahren wurde aber eine konstante Potentialeinstellung überhaupt nicht erreicht. Bei den meisten Adsorptionsmitteln stieg der pH-Wert in den ersten 40 sec rasch, dann immer langsamer an; selbst bis zur zehnten Minute nach der Chinhydron-Zugabe pflegt er noch zu steigen, dann wird er manchmal annähernd konstant, manchmal sinkt er nach 20 bis 30 min wieder ab. Die Änderung kann sich über viele Stunden hinziehen, das Ergebnis wird dann fast immer schlechter. Die gleiche Schwierigkeit ist auch aus der Bodenanalyse bekannt und hat dort dazu geführt, 60 sec als konventionelle Wartezeit vorzuschreiben. Die Willkür liegt auf der Hand. Allein was die Reproduzierbarkeit angeht, ist diese Spanne nicht schlecht gewählt: der erste stürmische Anstieg ist vorbei, das Abfallen bereitet sich vor und gibt der Zeitkurve in diesem Gebiet einen annähernd horizontalen Verlauf, daher werden kleine Differenzen in der Ablesezeit unwesentlich. Schließlich ist es ein Vorteil, daß die Messung rasch geht.

Wir haben uns auf folgende Arbeitsvorschrift festgelegt: Die Messungen wurden auch hier mit dem Ionometer ausgeführt. In einem Becherglas (50 cm³, hohe Form) oder dem beigegebenen Meßgefäß wurden 2 g Adsorbens in 5 cm³ destilliertem Wasser unter öfterem Umschütteln 12 h digeriert, dann nach Zugabe von 50 mg Chinhydron 10 sec lang kräftig geschüttelt, Elektrode, Heber der Calomel-Elektrode und Thermometer eingetaucht und nach 40 bis 50 sec mit den Messungen begonnen, so daß nach etwa 60 sec ein zuverlässiger Wert abgelesen werden kann.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 den mit der Wasserstoff-Elektrode und mit verschiedenen Indikatorpapieren erhaltenen Werten gegenübergestellt.

Die Messungen mit der Chinhydron-Elektrode weichen also von den wahren Werten (Wasserstoff-Elektrode, vgl. S. 25) bis zu 0,8 und -0,5 pH-Einheiten ab. Die Schwankungsreihe von 1,3 bedeutet eine Unsicherheit der gemessenen Wasserstoffionenkonzentration bis zum 20-fachen, da es sich bei ihr um ein logarithmisches Maß handelt. Die Chinhydron-Elektrode kann also bei Adsorptionsmitteln keine genauen Werte geben.

Die wenigen Werte der Tabelle 2 lassen keinen Zusammenhang zwischen dem pH und der Größe der Abweichung erkennen. Dieser

Adsorbens	pH elektrometrisch			pH colorimetrisch mit			
	Wasserstoff-Elektrode	mit Chinhydron Elektrode	Differenz	Foliencolorimeter n. Wulff	Universal-Indikatorpapier „Merck“	Indikatorpapier „Pharma“ (Bayer)	
Nr.	pH	Nr.	pH				
Al ₂ O ₃ III	10,5	9,74	-0,76	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ VII	9,2	9,4	+0,2	(9,2)	8,5 (9)	9	8,5
Al ₂ O ₃ VI	9,05	9,3	+0,25	9,2	8,5	10	9,0
Al ₂ O ₃ IV	7,32	7,73	+0,41	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ VIII	4,7	4,35	-0,35	(4,1)	4,5 (4,5)	5	5,0
Al ₂ O ₃ IX	3,63	4,1	+0,47	—	—	—	—
Al ₂ O ₃ X	6,9	7,4	+0,5	6,9	7,0	8	7,8
Silicagel	6,6	—	—	5,4	6,5	6	5,5
Permutit	7,9	7,6	-0,3	7,2	7,5	7	8,0
Glimmer	8,6	—	—	7,5	7,5	9	8,0
Talk	7,2	—	—	6,0	7,0	7	7,7
Fullerde	8,1	—	—	7,5	7,0	8	7,8
Floridin XXF	8,1	—	—	7,2	8,0	8	7,8
Frankonit KL	2,8	3,3	+0,5	2,6	2,5	3	4,3
Bleicherde	5,2	—	—	5,2	5,5	6	5,0
Fasergips	6,4	—	—	5,2	6,5	6	5,8
CaSO ₄ · 2H ₂ O	7,3	—	—	6,6	7,0	8	7,5
CaCO ₃ p. a.	9,5	—	—	8,5	8,0	10	9,3

Tabelle 3
pH-Werte von Adsorptionsmitteln, nach verschiedenen Methoden bestimmt
(Eingeklammerte Werte sind im Filtrat gemessen)

stellt sich erst heraus, wenn man die Meßpunkte sehr viel dichter legt. Wir haben dazu 23 Aluminiumoxydpräparate, deren pH das ganze Gebiet zwischen 3,6 und 10,5 bestreicht, nach beiden Meßmethoden verglichen und aus den erhaltenen Werten die Fehlerkurve der Chinhydron-Elektrode gezeichnet:

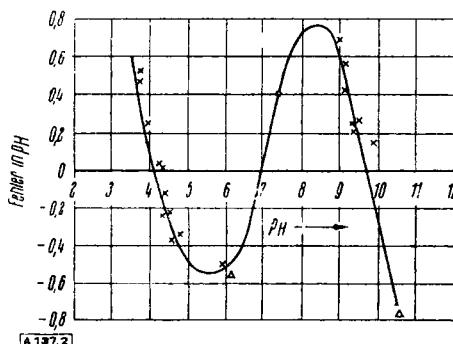


Bild 2

Abweichung der Chinhydronelektrode in Abhängigkeit vom jeweils richtigen pH-Wert.

Aluminimumoxydpräparate aus technischem Hydroxyd sind mit X, aus reinem mit □ und ○, aus dem standardisierten Oxyd von Merck (nach Brockmann) hergestellte mit + bezeichnet. Frankonit KL△, Wofatit KΔ.

Dabei haben alle Präparate aus dem gleichen Ausgangsmaterial auch annähernd die gleiche adsorbierende Oberfläche, wie wir aus Versuchen mit Azobenzol wissen; sie unterscheiden sich nur durch die Acidität. Aluminimumoxyde verschiedener Reihen unterscheiden sich auch in ihrem Adsorptionsvermögen gegenüber Neutralstoffen. Sie alle fügen sich unterschiedslos in die gleiche Kurve ein, die auch den Wert für Frankonit und für den Kunsthauzaustauscher Wofatit umfaßt. Nur der Permutit-Wert (Tabelle 2) würde sich garnicht einordnen lassen.

Besser als aus einer großen Anzahl von Einzelmessungen an dem gleichen Präparat erkennt man an dieser Kurve, daß die Chinhydrone-Messung unter den angegebenen Bedingungen gut reproduzierbar ist. Übrigens haben wir auch Einzelmessungen in größerer Zahl durchgeführt, die dasselbe ergeben haben. Diese Reproduzierbarkeit hat zu der in der Bodenanalyse sehr verbreiteten Ansicht geführt, daß die Messungen auch genau sind. Das ist aber sicher nicht der Fall, wie schon aus dem Fehlen einer konstanten Potentialeinstellung erkennbar wird.

An drei Stellen, bei den pH-Zahlen 4, 7 und 9,6, gibt auch die Chinhydrone-Elektrode in der oben beschriebenen Anwendung exakte Werte. Im Bereich zwischen 4 und 7, der für die Bodenanalyse der wichtigste ist, werden die Zahlen bis zu einer halben Einheit zu tief gefunden. Das ergibt etwa die 3-fache Wasserstoff-Ionenkonzentration. Im stark sauren und im schwach alkalischen Gebiet erreicht die Abweichung sogar + 0,8 pH-Einheiten. In starker alkalischer Gebiet ist Chinhydrone sowieso nicht anwendbar.

Die klare Gesetzmäßigkeit, die in Bild 2 zum Ausdruck kommt, fordert zu einer kausalen Erklärung der Abweichungen heraus. Wir finden sie einerseits im Adsorptionsverhalten, andererseits in der Unbeständigkeit der beiden Komponenten des Chinhydrone bei verschiedenem pH. Chinhydrone ist bekanntlich eine Molekularverbindung, die in wässriger Lösung weitgehend in Chinon und Hydrochinon zerfallen ist. Daraus ergibt sich die Notwendigkeit, das Adsorptionsverhalten dieser beiden Stoffe in wässriger Lösung bei verschiedenem pH zu untersuchen. An Aluminimumoxyd wird so wenig adsorbiert, daß die analytische Bestimmung zu ungenau wird. Wir fanden in der Tirkohle ein geeigneteres Adsorbens, an dem sich die Versuche bequem durchführen lassen; da für sehr verschiedene Adsorptionsmittel der gleiche Einfluß auf die Chinhydrone-Messung nachgewiesen ist, halten wir diese Substitution für erlaubt.

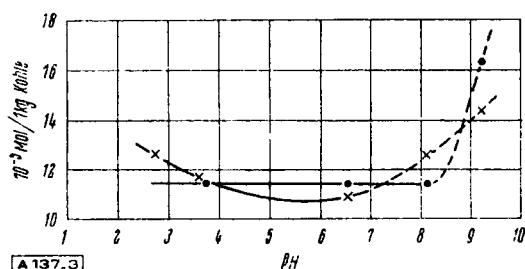


Bild 3

Adsorption und Zersetzung von Chinon (I) bzw. Hydrochinon (II) an Tirkohle in Abhängigkeit vom pH der Lösung.

Zur Aufstellung der Adsorptions-Kurven wurden je 0,5 g Tirkohle (Merck, "reinst") mit 5 cm³ einer Phosphat-Citrat-Pufferlösung nach McIlvaine vom angegebenen pH kräftig aufgeschüttelt, der genaue pH-Wert mit der Wasserstoff-Elektrode nachgemessen und dann 5 cm³ einer 0,1-molaren Chinon- bzw. Hydrochinon-Lösung zugegeben. Dann wurde kräftig durchgeschüttelt und nach 30 sec auf ein Filter aufgegossen. In 7 cm³ Filtrat wurde sofort anschließend das Chinon bzw. Hydrochinon iodometrisch bestimmt.

Chinon (I) wird als neutraler Stoff⁴⁾ im ganzen pH-Bereich gleich stark adsorbiert. Oberhalb pH = 8 beginnt die Zersetzung durch das alkalische Medium, die zu einer stärkeren Abnahme des Chinon-Gehalts in der Lösung führt (gestrichelter Teil von Kurve I). Hydrochinon wird als saurer Stoff von dem (austauschenden) Adsorbens umso weniger gebunden, je weniger sauer das Milieu ist⁴⁾. Im alkalischen Gebiet unterliegt es aber ebenfalls einer irreversiblen Zersetzung, die wahrscheinlich auf Autoxydation beruht und durch die zunehmende Verfärbung des Filtrats auch äußerlich erkennbar wird.

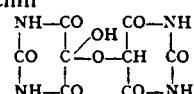
Durch den verschiedenartigen Verlauf der beiden Kurven kommt es zu 3 Schnittpunkten bei den pH-Werten 4, 7 und 8,8. Nur an diesen Stellen liegen Chinon und Hydrochinon in der Lösung im Verhältnis 1:1 vor, was ja die Voraussetzung für die Verwendbarkeit des Chinhydrone zur pH-Bestimmung ist. Die Durchgänge der Fehlerkurve durch die Null-Linie bei pH 4, 7 und 9,6 entsprechen ihnen. Die zahlenmäßige Abweichung beim höchsten Wert erklärt sich leicht durch das sehr rasche Fortschreiten der Zersetzungsreaktionen, die eine genaue Reproduktion unmöglich macht. Außerdem mögen sich die verschiedenen Adsorptionsmittel quantitativ nicht ganz gleich verhalten. Schließlich schafft das Abfiltrieren veränderte Bedingungen, besonders bezüglich der Autoxydation des Hydrochinons.

Zwischen den pH-Werten 4 und 7 wird das Chinon stärker gebunden, also ist das Hydrochinon in der Lösung im Überschuß und die Werte müssen deshalb zu niedrig gefunden werden; zwischen 7 und 9 ist es umgekehrt. Auch mit dieser Erwartung stehen unsere Versuche im Einklang.

Dadurch, daß sich oberhalb pH = 8 sowohl Chinon wie Hydrochinon zu zersetzen beginnen, kommt es weit oberhalb dieser Grenze nochmal zu richtigen Meßergebnissen. Aber dieser Punkt muß sehr stark von den speziellen Bedingungen des Versuchs abhängen, wie tatsächlich auch gefunden wird.

7. Die Alloxanthin-Elektrode

Nach unseren Ergebnissen ist das Versagen der Chinhydrone-Methode bei Adsorptionsmitteln auf eine Verschiebung im Komponentenverhältnis des Redox-Systems zurückzuführen. Wir haben deshalb nach einem anderen System gesucht, in dem reduzierter und oxydierter Teil in einer einzigen Moleköl vorhanden sind und eine einseitige Verarmung der Lösung durch die Adsorption daher unmöglich ist. Eine solche Verbindung ist, wenigstens nach der bisherigen Formulierung in der organisch-chemischen Literatur, das Alloxanthin:



Auch dieses wurde bereits von Biilmann⁹⁾ zu pH-Messungen vorgeschlagen. G. M. Richardson und R. K. Cannan¹⁰⁾ wollen seine Verwendung auf das saure Gebiet eingeschränkt wissen, da oberhalb pH = 6 Fälschung der Meßwerte durch Zersetzungsreaktionen eintreten könnte. Aber selbst die Messung eines sauren Aluminimumoxyds mit der Alloxanthin-Elektrode im „erlaubten“ Bereich ergab einen um fast eine Einheit zu niedrigen Wert. Diese Elektrode ist also bei der Messung an Adsorptionsmitteln noch größeren Fehlern wie die Chinhydrone-Elektrode unterworfen und hat zudem eine noch höhere Alkalieempfindlichkeit, scheidet also für die praktische Verwendung aus.

Wir glauben nicht, daß dieser Mißerfolg gegen unsere Arbeitshypothese spricht. Vielmehr nehmen wir an, daß auch das Alloxanthin zu den dissoziierbaren Verbindungen gehört – eine Ansicht, die auch schon von anderer Seite geäußert worden ist¹¹⁾.

8. Andere Redox-Systeme

Ein Redox-System für die Aciditätsmessung an Adsorptionsmitteln, das dem Chinhydrone überlegen ist, müßte folgende Forderungen erfüllen: 1. soll es die reduzierende und die oxydierende Gruppierung in der gleichen Moleköl enthalten oder seine

⁴⁾ E. Biilmann u. H. Lund, Ann. Chimie (9) 19, 137 [1923].

¹⁰⁾ Biochemie, J. 23, 68 [1929].

¹¹⁾ O. Piloy u. R. Finckh, Liebigs Ann. Chem. 333, 22 [1904]; R. Willstätter u. I. Piccard, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 1464 [1908]; A. Hantzsch, Ber. dtsch. chem. Ges. 54, 1267 [1921].

beiden Komponenten dürfen entweder nicht merklich oder bei jedem pH gleich stark adsorbiert werden. 2. soll es nicht alkaliempfindlich sein oder doch nur in geringem Maße und dann in beiden Komponenten etwa gleich stark. – Wir haben keine weiteren Versuche in dieser Richtung unternommen.

9. Messung mit Indikatorfarbstoffen

Neben der Chinydron-Elektrode werden noch Indikatorfarbstoffe und ihre Mischungen als „Bodencolorimeter“ verwendet, um die pH-Werte von Ackerböden zu bestimmen. In die Genauigkeit solcher Messungen wird man von vornherein aus folgenden Gründen sehr große Zweifel setzen: Die Indikatorfarbstoffe unterliegen als Säuren oder Basen selbst der Austauschadsorption, die aber einseitig das Farbstoff-Ion betrifft und daher einen Eingriff in das pH-abhängige Gleichgewicht bedeutet. Überdies kann sich durch die Adsorption selbst die Farbe ändern¹²⁾.

Wir haben trotzdem eine Reihe von bewährten Indikatorpapieren an Suspensionen verschiedener Adsorptionsmittel durchgeprüft. In diesem Falle kommt das Adsorptionsmittel nicht unmittelbar mit dem Farbstoff in Berührung, und wir hofften daher bessere Ergebnisse zu haben als mit Farbstofflösungen. Die Werte sind in Tabelle 3 (S. 26) aufgenommen. Neben einigen recht guten Zahlen finden wir Abweichungen bis zu 1,5 Einheiten; das bedeutet bei dem logarithmischen Charakter der pH-Zahl einen Irrtum um das 30-fache der wahren H-Ionenkonzentration.

Es fällt auf, daß zwei aufeinanderfolgende Papiere des gleichen Satzes, deren Bereiche sich überdecken, zu ganz verschiedenen Ergebnissen führen können. In der letzten Spalte der Tabelle sind verschiedene Paare aufgeführt. So gab Fasergips am Papier No. 6 pH = 5,8. an No. 7 pH = 7,7 während der wahre Wert 6,4 war.

Auch die Hoffnung, daß die Wulfschen Folien zuverlässige Werte geben würden, hat getäuscht. Es finden sich Abweichungen bis zu 1,2 Einheiten, mehr als eine Zehnerpotenz der Konzentration der H-Ionen. Da das Adsorptionsmittel nicht in die Folien hineindiffundieren kann, muß der Fehler in diesem Fall eine andere Ursache haben als bei der Verwendung von Farbstofflösungen. Es ist die hohe Empfindlichkeit der nicht gepufferten Benetzungsflüssigkeit gegen die Beimischungen der Luft die uns schon bei den Filtrat-Versuchen (Abschnitt 4) Schwierigkeiten machte. Die durchfeuchte Folie wird ja bei der Messung an der Luft ausgebreitet; dabei steht eine minimale Menge Lösung mit größter Oberfläche frei und hat Gelegenheit, Kohlensäure oder andere nicht neutrale Gase aufzunehmen. Tatsächlich geht die Verschiebung fast immer nach der sauren Seite (Tabelle 2). Man kann sie einschränken wenn man die Folie auf dem Meßschlitten sofort mit einem Deckglas versieht.

An Bodensuspensionen haben wir noch keine colorimetrischen Vergleichsmessungen durchgeführt; es ist aber sicher, daß auch hier Abweichungen vorkommen werden, wenn sie vielleicht auch nicht so groß sind wie an den reinen Adsorptionsmitteln.

10. Unreine Adsorptionsmittel

Unseren Arbeitsvorschriften liegt die Erfahrung zugrunde, daß stets pH-Sättigung erreicht wird, wenn man einige Prozent eines Adsorptionsmittels in Wasser suspendiert. Durch diesen Wert hatten wir dann das pH des Adsorbens definiert. Gelegentlich bekommt man aber Präparate in die Hand, bei denen sich ein solcher Endwert nicht erreichen läßt, sondern jede weitere Zugabe von neuer Substanz das pH der Suspension weiter verschiebt. In allen diesen Fällen ließen sich lösliche Verunreinigungen nachweisen, wie Soda, Ätnatron, Bisulfat und andere, die sich in der Lösung anreichern und ihren Säuregrad bestimmen. Nach gründlichem Auswaschen mit destilliertem Wasser verhalten sich auch solche Präparate normal. Zur Adsorption unpolarer Stoffe aus wasserfreiem Medium müssen sie anschließend wieder durch Erhitzen entwässert werden.

11. Die Adsorbentien als Puffer

Die Fähigkeit, zu einer Suspension zugesetzte Säure- oder Alkalilösung zu neutralisieren und das eigentümliche pH aufrecht zu erhalten, kommt verschiedenen Stoffen in sehr verschiedenem

Maße zu. Sie hängt wesentlich von der Zahl der aktiven Stellen auf der Oberfläche ab. Zur Orientierung dient folgende Tabelle:

Adsorptionsmittel (2g/5 cm ³ Wasser)	pH-Wert des Adsorbens	Änderung des pH-Wertes nach Zusatz von 1cm ³ 0,1 NaOH 1cm ³ 0,1n HCl
Al ₂ O ₃ VII	9,2	+1,1
Filtrat davon	9,2	-3,1
Al ₂ O ₃ VIII	4,7	-1,7
Al ₂ O ₃ VI	9,05	-0,7
Al ₂ O ₃ XI	8,6	+1,5
Kieselgel	6,6	+1,0
Permutit	7,9	+2,2
Fullerde	8,1	-
Floridin XXF	8,1	-
Frankonit KL	2,8	-0,6
Bleicherde	5,2	+3,1
Carboraffin	4,8	+1,2
Glimmer	8,6	-
Fasergips	6,4	+5,1
Calciumcarbonat	9,5	+2,4

Tabelle 4. Pufferungskapazitäten

Der Vergleich zwischen einem Filtrat (2. Zeile) und den in Suspensionen gemessenen Werten macht deutlich, daß fast stets eine erhebliche Pufferung vorhanden ist und daß sie von dem festen Körper, nicht etwa von Extraktstoffen, ausgeht. Aber die Ausgiebigkeit dieser Pufferung ist sogar bei verschiedenen Präparaten des gleichen Stoffes sehr verschieden, wie man zum Beispiel durch Vergleich der Aluminiumoxyde VII und XI erkennt.

Infolge dieser Pufferwirkung werden auch die pH-Werte von gepufferten Lösungen durch zugesetzte Adsorptionsmittel ganz wesentlich verschoben:

Diese Verhältnisse haben hohes praktisches Interesse und wurden deshalb quantitativ verfolgt. Um über ein möglichst breites pH-Gebiet die gleiche Puffer-Lösung verwenden zu können, benutzten wir die Zusammensetzung nach McIlvaine aus 0,1 mol. Citronensäure und 0,2 mol. sekundärem Natriumphosphat nach Sörensen. Jeweils 5 cm³ Puffergemisch wurde mit 1 g Adsorptionsmittel durchgeschüttelt und dann das pH der Suspension mit der Wasserstoff-Elektrode gemessen. Die endgültige Einstellung ist ziemlich rasch erreicht, da die Werte nach 2 min und nach 24 h nur geringe Unterschiede zeigen.

	pH-Wert der verwendeten Pufferlösung (je 5 cm ³)						
	2,00	2,60	3,72	4,76	5,75	6,64	7,51
pH-Änderung durch 1 g Aluminiumoxyd vom pH = 9,08	+0,44	0,49	0,63	0,77	0,65	0,30	0,12
pH-Änderung durch 1 g Aluminiumoxyd vom pH = 5,9	+0,12	0,20	0,25	0,44	0,34	0,11	0,06

Tabelle 5. Verschiebung des pH-Wertes von Pufferlösungen nach McIlvaine durch basisches und saures Aluminiumoxyd

Es ergibt sich für das basische Aluminiumoxyd die normale Feststellung, daß die Wirksamkeit des Puffers in den Mittelwerten am geringsten ist. Am sauren Aluminiumoxyd fällt auf, daß es oberhalb 5,9 keine Verkleinerung des Gesamt-pH (negative Änderung) bewirkt. Vielleicht ist das so zu erklären, daß das Aluminiumoxyd mit den Phosphat- oder Citrat-Ionen reagiert oder durch Austauschvorgänge schwer überschbare Veränderungen hervorruft.

Wenn man mit Pufferlösungen reproduzierbar arbeiten will, muß man also in jedem Fall den pH-Wert des Milieus erst nach dem Zusammengeben von Adsorbens und Lösung messen. Das ist sogar dann erforderlich, wenn die pH-Werte bei beiden nahe übereinstimmen, weil sich auch in diesem Fall erhebliche Verschiebungen ergeben können; der resultierende Wert braucht noch nicht einmal zwischen den beiden Werten zu liegen.

Andererseits haben wir durch Kombination eines Adsorptionsmittels mit geeigneten Pufferlösungen die Möglichkeit, eine lückenlose Reihe von pH-Stufen herzustellen.

12. Zusammenfassung

In Adsorptionsmittel-Suspensionen genügender Konzentration erhält man mit der Platin-Wasserstoff- und der Glas-Elektrode übereinstimmende, konzentrationsunabhängige pH-Werte, die gut reproduzierbar sind. Die Chinydron-Elektrode gibt Abweichungen zwischen +0,8 und -0,5 pH-Einheiten, die auf einer Verschiebung im Verhältnis Chinon : Hydrochinon beruhen. Indikatorfarbstoffe geben noch stärker streuende Werte. Der pH-Wert von Pufferlösungen wird durch Zugabe von Adsorptionsmitteln stark verschoben. Auf die Bedeutung dieser Befunde für die pH-Messung des Ackerbodens wird mehrfach hingewiesen.

Eingeg. am 3. August 1948. [A 137]

¹²⁾ E. Weitz u. F. Schmidt, Ber. dtsh. chem. Ges. 72, 1740 (1939); 72, 2099 (1939); E. Weitz, F. Schmidt u. J. Singer, Z. Elektrochem. angew. physikal. Chem. 46, 222 (1940).