

Kolorimetrische pH-Bestimmung im Bereich 10 bis 15.

Von
N. Konopik und O. Leberl.

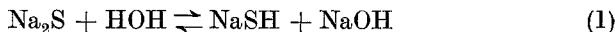
Aus dem I. Chemischen Laboratorium der Universität Wien.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 22. April 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1948.)

Problemstellung.

Hohe pH-Werte treten in konzentrierten Lösungen von basischen Hydroxyden und hydrolysierenden Salzen starker Basen und schwacher Säuren auf. Bei letzteren liegt ein besonderes Interesse für eine rasche und sichere pH-Messung vor; löst man z. B. Alkalisulfide in Wasser auf, so entstehen nach der Gleichung



Lösungen, die an Alkalität NaOH-Lösungen derselben Normalität gleichkommen; mit anderen Worten, die Hydrolyse scheint auch bei hohen Salzkonzentrationen (etwa 2 m) praktisch 100%ig zu sein. Die Meinungen hierüber gehen zwar auseinander,¹ doch sind die älteren diesbezüglichen Arbeiten sicher nicht genau. Ebensowenig ist es die daraus berechnete, tabellierte zweite Dissoziationskonstante des H₂S von der Größenordnung 10⁻¹⁵. Ob es möglich ist, sie exakter als bisher zu bestimmen, soll an anderer Stelle erörtert werden. Auch für noch verwickeltere Fälle — etwa Gleichgewichte mit basischen Salzen, Hydroxokomplexen u. ä. — wäre eine pH-Bestimmung am alkalischen Ende der Skala wünschenswert, denn Titrationen können keine Gleichgewichtskonzentrationen liefern.

¹ F. W. Küster und E. Heberlein, Z. anorg. allg. Chem. **43**, 53 (1905). — J. Knox, Trans. Faraday Soc. **6**, Part. 1 (1908); s. auch Z. Elektrochem. **12**, 477 (1906). — K. Jellinek und J. Czerwinsky, Z. physik. Chem. **102**, 438 (1922). — J. A. Wasastjerna, Soc. Sci. fenn., Comment. physico-math. **1**, 40 (1922/23).

Als prinzipielle Möglichkeiten für die pH-Bestimmung in diesem Bereich kommen in Frage:

1. Messung der *EMK* einer geeigneten Kette.
2. Bestimmung der *RG* einer durch OH⁻-Ionen katalysierten Reaktion.
3. Kolorimetrische Messung mit passenden *Indikatoren*.

Zu *Punkt 1* ist zu bemerken: S⁻-Ionen vergiften Pt- und ähnliche Elektroden;² Kohle, wie auch andere Elektroden, gibt kein reproduzierbares Potential; ziemlich allgemein scheint die Potentialeinstellung im stark alkalischen Medium langsam zu sein. Die Glaselektrode kann höchstens bis pH 11,65 verwendet werden; das pH einer 2 n NaOH beträgt aber 14,22. Wir haben einstweilen von Versuchen in dieser Richtung abgesehen.

Für *Punkt 2* konnte trotz eingehendem Literaturstudium³ keine Reaktion gefunden werden, die bei pH 14 und höher geeignet erscheint.

Es blieb also zunächst nur *Punkt 3*, die kolorimetrische Bestimmung, übrig. Auch hier schien die Aufgabe aus zweierlei Gründen wenig aussichtsreich:

a) Na₂S-Lösungen besitzen — abgesehen von ihrer geringen Eigenfarbe — ein starkes *Reduktionsvermögen*.

b) Im alkalischen Gebiet besteht ein *Mangel an Indikatoren mit passenden Umschlagspunkten*.

In den Indikatortabellen⁴ sind *Alizarin gelb GG*, *Nitramin* und *Tropäolin 0* für den Bereich von 10,08 bis 12,22 angeführt. Nitramin schlägt von farblos in orangebraun, die beiden anderen von gelb in braunrot um, alles keine günstigen Umschläge. Denn man muß außerdem noch berücksichtigen, daß in dem pH-Gebiet oberhalb 13 für eine bestimmte Änderung des pH sehr große Konzentrationsänderungen des OH⁻-Ions nötig werden. Die Ansprüche an die optische Empfindlichkeit des Indikators erhöhen sich entsprechend.

Schon *Salm*⁵ hat in seinen Indikatortafeln mehrere Farbstoffe angegeben, die im Bereich 13 bis 15 ihre Farbe ändern, und sie auf ihre Brauchbarkeit als Indikatoren untersucht. Die Angaben sind jedoch mehr qualitativ und lückenhaft; *Clark*⁶ hat ihre Verwendbarkeit ange-

² A. H. W. Aten, P. Bruin und W. de Lange, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **46**, 417 (1927). — A. H. W. Aten und M. Zieren, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **48**, 944 (1929). — N. Isgarischew und E. Koldaeua, Z. Elektrochem. **30**, 83 (1924).

³ G. M. Schwab, Handbuch der Katalyse. Wien 1941. — J. Meyer, Z. physik. Chem. **67**, 267 (1909).

⁴ Z. B.: F. W. Küster und A. Thiel, Logarithmische Rechentafeln. Berlin 1941.

⁵ E. Salm, Z. physik. Chem. **57**, 471 (1907).

⁶ W. M. Clark, The determination of Hydrogen Ion Concentration, 1920 (die neue Auflage war uns leider nicht zugänglich).

zweifelt. Seither ist neben den Arbeiten von *Thiel*,⁷ der sich hauptsächlich mit der exakten Aufklärung der bereits bekannten Indikatoren befaßte, eine Fülle von Veröffentlichungen über neue Indikatoren erschienen. Die Forschungen sind weniger wissenschaftlicher Natur als vielmehr für bestimmte praktische Zwecke zugeschnitten und betreffen in den seltesten Fällen das stark alkalische Gebiet. So gibt es wohl einige Angaben über kolorimetrische pH-Kontrollen in galvanischen alkalischen Bädern, die sich jedoch mit einer Meßgenauigkeit von 0,5 pH-Einheiten durchaus begnügen. Die einzigen systematischen Arbeiten stammen von *Déribéré* in Frankreich,⁸ bringen aber im alkalischen Gebiet nichts Neues.

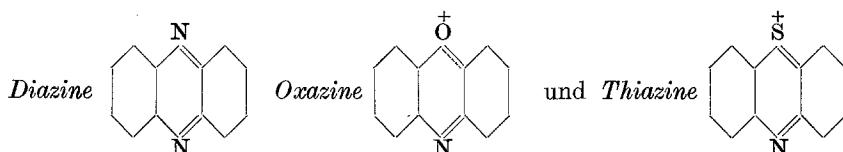
Leider fehlt für diese Vielfalt von Arbeiten bisher eine kritische Zusammenstellung. Für unsere Aufgabe konnte nach Durchsicht des uns zugänglichen Materials nichts Brauchbares gefunden werden.

Versuche mit Azinfarbstoffen.

a) Qualitative Versuche.

Es galt, Farbstoffe zu suchen, die in dem gewünschten pH-Bereich eine physiologisch deutliche und daher kolorimetrisch gut ausnutzbare Farbänderung aufweisen und gleichzeitig gegen Na_2S -Lösungen genügend resistent sind.

Um in der Mannigfaltigkeit der vorhandenen Farbstoffe (es standen aus der Institutssammlung zirka 1000 zur Verfügung, für eine Reihe weiterer Proben haben wir Herrn Prof. A. Stoll, Vizepräsidenten der Sandoz A. G., Basel, zu danken) einen Ausgangspunkt zu finden, wurde angenommen, daß solche mit *stark basischen Atomen* und *Atomgruppen* sich hierfür in erster Linie eignen könnten, was für

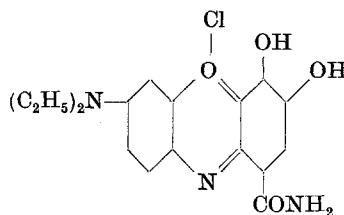
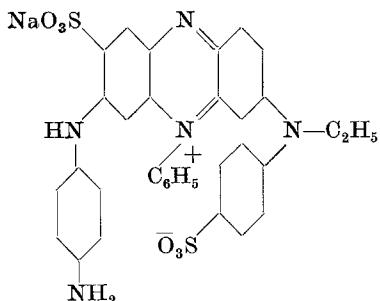


zutrifft. Nahezu alle Vertreter der drei Gruppen zeigen tatsächlich zwischen pH 13 und 15 zum Teil beachtliche *Farbänderungen*. Der nächste Schritt, die Variation der Substituenten bzw. Seitenketten innerhalb einer Reihe systematisch mit der Lage des Umschlagsbereichs in Verbindung zu bringen, schlug fehl. Eine einfache Systematik läßt sich offenbar bei komplizierter gebauten Farbstoffen, wo nicht nur eine, sondern mehrere Atome oder Atomgruppen für die Farbänderung ver-

⁷ A. Thiel und G. Schulz, Z. anorg. allg. Chem. 220, 225 (1934) und dort zitierte frühere Mitteilungen.

⁸ M. Déribéré, referiert in Z. analyt. Chem. 110, 36—38 (1937).

antwortlich sind, nicht mehr aufstellen. Alle drei Farbstoffklassen sind jedoch gegen Na_2S -Lösungen *wenig beständig*. Ausnahmen hiervon bilden nur das *Säurecyanin* — wahrscheinlich wegen seiner inneren Verknüpfung — und das *Coelestinstblau*, wobei das erstere zwischen pH 14 bis 14,4, das letztere zwischen 14,4 bis 14,9 seine Farbe von Blau nach Rotviolett ändert:



Von den *Triphenylmethanfarbstoffen* ist bekannt, daß sie bei hohem pH-Wert⁹ *ausblassen*, indem sie in die farblose Leukobase übergehen. Das Ausblassen ist jedoch nicht genügend reproduzierbar, um es zu einer pH-Messung zu benützen. Na_2S -Lösungen wirken außerdem *äußerst rasch* ein.

Andere Farbstoffklassen, wie *Pyrazolone*, *Thiazole*, *Chinon-* und *Chinolinfarbstoffe*, zeigen in dem geforderten pH-Bereich *keine* Farbänderung.

b) Quantitative Versuche.

1. Die benötigten *NaOH -Lösungen* wurden aus „Öllauge“ hergestellt (NaOH p. A. in gleichen Gewichtsteilen Wasser gelöst, anschließend unter CO_2 -Ausschluß filtriert). Aus dieser Stammlösung, in paraffinierten Gefäßen aufbewahrt, wurden durch Verdünnen mit ausgekochtem destillierten Wasser die gewünschten H-Aktivitäten (unter Berücksichtigung der Volumenkontraktion) hergestellt und ihr pH in Kenntnis der von *Harned* und *Hecker*¹⁰ sorgfältig gemessenen Aktivitätskoeffizienten der NaOH berechnet.

Die verwendete Na_2S -Lösung war bei Zimmertemperatur gesättigt und etwa 2 m, das heißt bei praktisch vollständiger Hydrolyse nach (1) in bezug auf OH^- -Ionen rund 2 n.

2. Es wurde zunächst versucht, das pH nach der Methode von *Gillespie*¹¹ zu bestimmen, die nach einer Variante von *Sørensen* für gefärbte Lösungen mit einem Komparator arbeitet. Doch erwies sich diese, ebenso die Methode von *Bjerrum* und *Arrhenius*¹¹ nach dem Keilprinzip und schließlich auch das von *Ballezco* konstruierte, uns freundlicherweise zur Verfügung gestellte *Eprouvettenkolorimeter*¹² als zu ungenau. Die Einwirkung der Laugen auf

⁹ W. N. Skvorzow, Z. analyt. Chem. 111, 194 (1937/38).

¹⁰ H. S. Harned und J. C. Hecker, J. Amer. chem. Soc. 55, 4838 (1933).

¹¹ E. Mislowitzer, Die Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration von Flüssigkeiten. Berlin. 1928.

¹² H. Ballezco, Mh. Chem. 77, 73 (1947).

die Glasgeräte, teils infolge der umständlichen Handhabung, teils wegen zu großer Oberfläche, führte zu Fehlern; auch die Schwierigkeit eines luftdichten Abschlusses bewirkte durch CO_2 -Aufnahme eine merkliche Änderung des pH.

Alle weiteren Versuche wurden daher im *Langeschen Zweizellenkolorimeter*¹³ mit Reagensglaseinsatz nach der Ausschlagsmethode durchgeführt. Hierbei konnte sehr bald festgestellt werden, daß manche visuell anfänglich brauchbar erscheinenden Farbstoffe der Azingruppe fortfallen, da sie in Na_2S -Lösung von Anfang an merklich ausblieben. Andere Farbumschläge (z. B. der des Säurecyanins) erwiesen sich als

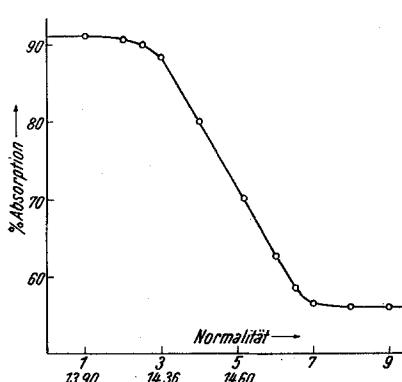


Abb. 1. Absorption von Coelestinblau in Abhängigkeit von der NaOH-Normalität (Selenophotozellenkolorimeter nach Br. Lange).

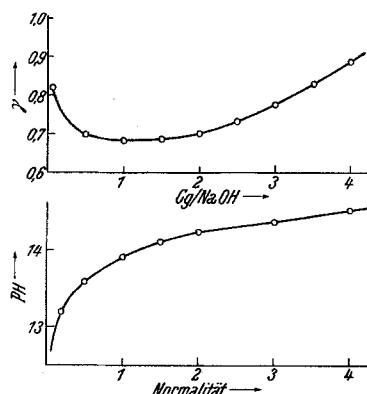


Abb. 2. Oben: Mittlerer Aktivitätskoeffizient γ in NaOH bei 25°C in Abhängigkeit von der Gewichtskonzentration c_g . Unten: Hieraus berechnetes pH in Abhängigkeit von der NaOH-Normalität.

zu geringfügig, um zu einer quantitativen Messung herangezogen werden zu können. — Lediglich die in Abb. 1 wiedergegebene Kurve der Absorption des *Coelestinblau* in Abhängigkeit von der NaOH-Normalität zeigt einen Unterschied von 34% in der Lichtabsorption zwischen 2 und 7 n Lösung. Da die Absorption auf 1% reproduzierbar ist, beträgt die Empfindlichkeit, auf pH-Einheiten umgerechnet, 0,015 bis 0,02 pH. Die Einwirkung der Na_2S -Lösung beginnt erst nach 20 Sek., so daß genügend Zeit für die Messung verbleibt.

Von zirka 400 untersuchten Farbstoffen konnte letzten Endes nur dieser eine als brauchbar angesehen werden. Mit diesem wurde für die vorhandene, etwa 2 m Na_2S -Lösung ein pH von 14,45 gefunden. Bei Annahme 100%iger Hydrolyse und Identifikation der Konzentration und der Aktivität der OH⁻-Ionen wäre 14,30 zu erwarten. Dabei ist noch zu berücksichtigen, daß bisher der Salzfehler außer acht gelassen

¹³ B. Lange, Kolorimetrische Analyse. Berlin. 1941.

und weiterhin stillschweigend der Aktivitätskoeffizient von OH^- in der Na_2S -Lösung gleich dem in der NaOH-Lösung angenommen wurde. Sollte sich der Salzfehler als gering erweisen, so wäre anzunehmen, daß die OH^- -Aktivität in Na_2S -Lösungen in diesem Bereich größer als in NaOH-Lösungen ist. Mittlere Aktivitätskoeffizienten und pH-Werte in NaOH sind in Abb. 2 nach den erwähnten Messungen von *Harned* und *Hecker*¹⁰ wiedergegeben.

Quantitative Versuche mit Azofarbstoffen.

Nach diesem wenig befriedigenden Ergebnis wurden:

a) auch die *Azofarbstoffe* zur Untersuchung herangezogen,

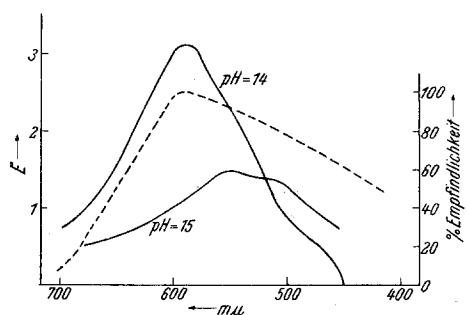


Abb. 3. — Extinktion E von Coelestinblau in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ in $m\mu$.
----- Spektrale Empfindlichkeit der Selenzellen.

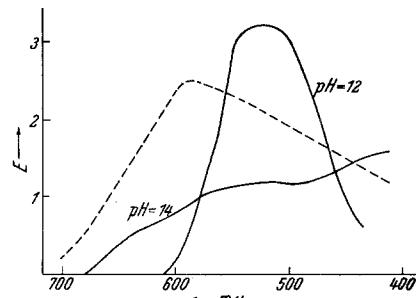


Abb. 4. — Extinktion E von Brillanterocin 9 B in Abhängigkeit von der Wellenlänge λ in $m\mu$.
----- Spektrale Empfindlichkeit der Selenzellen.

b) die *Absorptionskurven* der untersuchten Farbstoffe aufgenommen und

c) der pH-Bereich nach unten bis 10 erweitert.

Es wurden also neben den bereits erwähnten NaOH-Lösungen Puffergemische aus n/10 Glykokoll und n/10 NaOH nach *Clark* und *Sørensen* für pH 10 bis 12,5 verwendet.

Ad a. Zirka 80 Azofarbstoffe zeigen im pH-Bereich 10 bis 14 *Farbumschläge* und sind auch — sofern sie nicht Nitrogruppen enthalten — gegen Na_2S -Lösungen genügend widerstandsfähig.

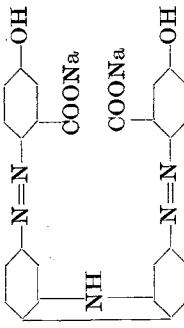
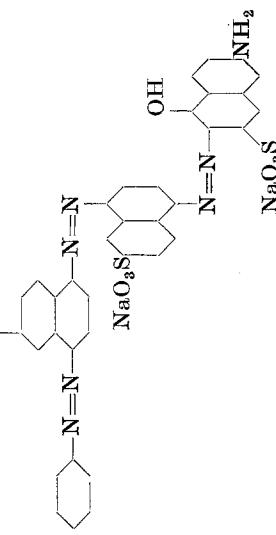
Ad b. Eine wesentliche Verbesserung und Erleichterung der Methodik stellten die Aufnahmen der Absorptionskurven mit einem Zeiß-Ikon-Spektralphotometer nach *Goldberg*¹⁴ dar, in dem man auch mit stark alkalischen Lösungen arbeiten kann, da die Dauer einer Messung nur eine Minute beträgt.

Die Selenzellen des *Lange*-Kolorimeters zeigen nämlich nur solche Absorptionsunterschiede deutlich genug an, die mit dem spektralen

¹⁴ *E. Goldberg*, Mellands Textilber. Nr. 5 (1927).

Tabelle 1.

Schultz-Nr.	Name	Konsstitution	pH					Konz. %
			10	11	12	13	14	
247	Neutral-blau R			blau	rosa			1,1
248	Neutral-blau B							1,07
567	Chromecht-orange R			blau	rot			1,07
245	Lanacyl-violett			gelb	rot			1,00

531	Carbazol-gelb W	 <p>SO₃Na</p>	rot gelb	1,00
617	Chlorantin-licht-blau GLN	 <p>NH₂</p>	blau violett	0,96

Empfindlichkeitsmaximum der Zellen zwischen 550 und 600 m μ zusammenfallen; hieraus erhellt, welche Fehler in Unkenntnis der Absorptionskurven entstehen können.

Abb. 3 zeigt die Absorptionskurven von Coelestinblau. Es ist die Extinktion E ($= \log I_0/I$) gegen die Wellenlänge λ in m μ aufgetragen. Wie man sieht, erwies sich dieser Farbstoff deshalb so empfindlich, weil das Absorptionsmaximum der „sauren“ Form mit dem Empfindlichkeitsmaximum der Selenzelle zusammenfällt und die Differenz der Absorptionskurven beider Formen gerade hier am größten ist.

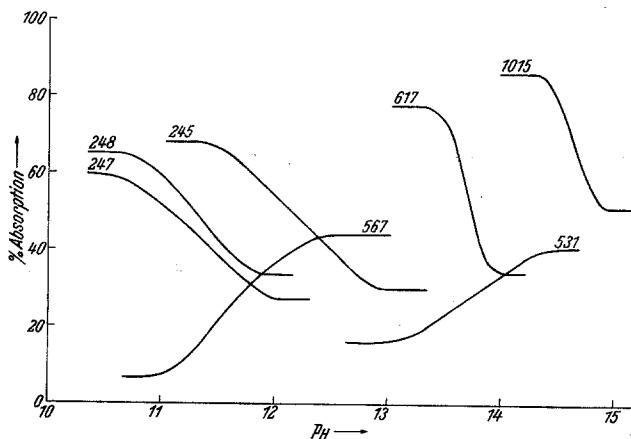


Abb. 5. Absorption der gemessenen Farbstoffe in Abhängigkeit vom pH.

Ein für das *Lange-Kolorimeter* speziell ungünstiges Beispiel zeigt Abb. 4, die die Absorptionskurven des Brillantcrocine 9 B wiedergibt. Seine „saure“ Form (pH = 12) hat ein ausgeprägtes Maximum bei 530 m μ , die alkalische Form (pH = 14) eine monoton ansteigende Absorption über den ganzen Bereich. Die beiden Kurven schneiden sich gerade bei 580 m μ .

Die Absorptionsmaxima liegen natürlich in den meisten Fällen links oder rechts vom Empfindlichkeitsgebiet der Selenzelle. Es wird Aufgabe späterer Arbeiten sein, durch Ausfiltern, eventuell Anwendung stärkerer Lampen (unter Kühlung) die Selenzellen auch in diesem Gebiet zu verwenden. Vorläufig konnten nur solche Farbstoffe aufgenommen werden, deren wesentliche Absorptionsunterschiede zwischen 550 und 650 m μ liegen. Es sei erwähnt, daß sich diese Unterschiede durch Erhöhung der Farbstoffkonzentration noch vergrößern lassen.

Bei der Wahl der passendsten Konzentration trat die Schwierigkeit auf, daß einerseits bei hohem pH und großer Konzentration schnelles Ausflocken der Farbstoffe eintreten kann, anderseits aber — wie eben bemerkt — die Absorptionsunterschiede mit zunehmender Konzentration größer werden. Es muß also ein Kompromiß geschlossen werden. Die meisten Farbstoffe wurden in 1%iger wäßriger Lösung verwendet.

In Tabelle 1 sind *sechs* brauchbare Vertreter samt Umschlagsintervall sowie geeigneten Konzentrationen zusammengefaßt. Die Spalte links gibt die Nummer an, unter der die Farbstoffe in den *Schultzschen* Tabellen¹⁵ zu finden sind.

Auf eine Wiedergabe der einzelnen Absorptionskurven, die denen des Coelestinblau ähnlich sind, kann hier verzichtet werden. Nr. 531 bedeutet noch keine endgültige Lösung der Aufgabe, die Lücke zwischen 617 und 1015 (Coelestinblau) zu überbrücken; der Farbstoff flockt leicht aus und zeigt auch zeitlich keine genügende Konstanz in der Absorption. In Abb. 5 sind endlich die Umschlagsbereiche aller durchgemessenen Farbstoffe eingetragen. Es ist zu erkennen, daß zwischen pH 12,9 und 13,4 noch ein weiterer Indikator wünschenswert wäre. Nach Behebung der oben erwähnten Schwierigkeiten mit den Selenzellen wird ein Dutzend weiterer, an sich brauchbarer Farbstoffe untersucht werden, um diese Lücke zu füllen und außerdem einen Ersatz für 531 zu finden.

Zusammenfassung.

Es wurden sieben verschiedene Farbstoffe gefunden, die im pH-Bereich 10 bis 15 Farbumschläge aufweisen, gegen Alkalien und Alkalisulfidlösungen genügend resistent sind und daher sowohl visuell als auch im Selenzellenkolorimeter als Indikatoren für dieses Gebiet verwendet werden können. Die Empfindlichkeitsgrenzen liegen zwischen 0,01 und 0,05 pH-Einheiten.

Herrn Prof. Dr. *L. Ebert* sind wir für manchen wertvollen Ratschlag zu Dank verpflichtet.

¹⁵ *G. Schultz*, Farbstofftabellen, Bd. I. Leipzig. 1931.