(日本化学会誌, 1977, (9), p. 1282~1287)

加熱処理した酸化硫酸チタン(IV)およびその硫酸アンモニウムとの複塩の構造と固体酸性

(1976年12月23日受理)

岡崎 進・茅根 忠利・黒崎 章人*

硫酸イオンを含有する酸化チタンが触媒およびその担体として高活性を示すことが明らかになってきた。含有形態が化合物になっているとした場合には、まず酸化硫酸チタン(IV)およびその含水塩 $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, さらに、合成過程に硫酸アンモニウムを添加共存させる場合には酸化硫酸チタン(IV)アンモニウム $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ などの存在の可能性が考えられる。そこで硫酸イオンを含有する酸化チタンの結果と対比させながら、これらの化合物の加熱時の分解転移過程, その中の SO_4 分の結合状態の変化を調べ、さらに指示薬を用いる酸塩基滴定, 2-プロパノールの気相接触分解反応などにより固体酸塩基性の変化を求め、組成, 形態との関連を検討した。

その結果、熱分解挙動において酸化硫酸チタン(IV)は硫酸イオン含有酸化チタンに近似している。しかし、固体酸性は硫酸イオン含有酸化チタンの場合より高温の 550°C で最大になり、この温度で無水の酸化硫酸チタン(IV)生成量も最大になっていた。また IR 吸収分析によると 2-プロパノール脱水反応に対する触媒活性が顕著に認められる焼成温度 (400°C ないし 600°C) において硫酸根含有酸化チタンの場合には見られなかったスルホン基の存在が認められ、焼成温度によるスルホン基量の増減の傾向は脱水触媒活性の高低の傾向に一致した。したがって酸化硫酸チタン(IV)の酸点は結晶水を脱離した $\text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_4$ の形態に帰属させられる。さらにこの TiOSO_4 生成量が最大となる焼成温度で得た試料について加熱排気後ピリジンを吸着させ IR 吸収分析により調べた結果、Brönsted 酸点とともに Lewis 酸点が認められ、したがって TiOSO_4 表面においてスルホン基により電子吸引され活性化された空の配位座をもつチタンイオンが酸性原因になり、これに水が配位分極された場合 Brönsted 酸点となり、本研究における低い反応温度 (180°C) において、この Brönsted 酸点が直接的に 2-プロパノールの脱水を促進するものと考えられる。他方、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{TiOSO}_4$ を加熱する場合には 500°C 以上で Anatase 型 TiO_2 , また 600°C で TiOSO_4 の生成が確認されたが、分解は実際に 250°C 付近でも進行し、 NH_4HSO_4 を生成し、 TiOSO_4 とともにこれが酸化硫酸チタン(IV)アンモニウム焼成の場合の酸性原因成分となる可能性が大きい。

1 緒 言

近年、酸化チタンは脱硝触媒の担体としてにわかに注目されるようになった¹⁾。しかし、この触媒および担体の調製条件と活性との関係はまだ十分に解明されておらず、たとえば α -および β -チタン酸間の活性の差異²⁾についても原因は明らかでない。とくに酸化チタンは工業的に硫酸塩を原料とすることが多く、また硫酸イオンが生成した酸化チタン上に強く吸着されやすい³⁾ため、製品中にも不純物として混入されやすのかかわらず、硫酸イオンの触媒活性におよぼす影響について軽視されることが多かつ

た。ところが、最近、2-プロパノールの脱水⁴⁾、1-ブテン異性化⁵⁾などの反応において、硫酸イオンの添加により、酸化チタンの触媒活性がいちじるしく高められ、それが固体酸性の増大と密接に関係することも明らかにされた。これら硫酸イオンは吸着層として、またプロキユレートの間または内部の毛細管内に存在する⁶⁾ともいわれ、その存在形態は十分明らかでない。しかし、しいて化学種を考えると $\text{TiO}_2 \cdot m\text{SO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の一般組成をもつ酸化硫酸チタン(IV)およびその水和物⁷⁾があげられる。これらのうち、もっとも安定な形は $m=1$ の TiOSO_4 およびその水和物であると考えられる。

さらに実験室的に比較的活性の高い Anatase 型 TiO_2 を調製

* 茨城大学工学部, 316 日立市中成沢町

- 1) 特開 昭 50-51966, 65467, 89264, 89289, 89290, 89291, 昭 51-58411.
- 2) S. Okazaki, N. Osuka, T. Iizuka, K. Tanabe, *J. Chem. Soc., Chem. Lett.*, 1976, 654.
- 3) H. B. Weiser, W. O. Milligan, E. L. Cook, *J. Phys. Chem.*, 45, 1227(1941).

4) 黒崎章人, 岡崎 進, 日化, 1976, 1816.

5) 森重国光, 田部浩三, 日本化学会第 34 春季年会予稿集, 1 J 30 (1976); K. Morishige, H. Hattori, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 48, 3088(1975).6) W. F. Sullivan, S. S. Cole, *J. Am. Ceram. Soc.*, 42, 127 (1959).

する場合には Rutile 化防止のため硫酸イオンを硫酸アンモニウムとして添加する⁹⁾ことが多いが、この場合には低温焼成試料中に $\text{TiOSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ の形で残存する可能性もある。これら $\text{TiOSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ⁹⁾および $\text{TiOSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ¹⁰⁾の加熱時の分解挙動については比較的古くから知られている。ところがこれらの触媒活性およびその関連物性に関してほとんど検討されていない。そこで既報⁴⁾にも関連して固体酸塩基性に注目し、2-プロパノールの分解をモデル反応とし、加熱にともなう組成、物性の変化および触媒活性、固体酸塩基性の変化を調べ、これらの相互関係について論じた。

2 実験方法

2.1 試料およびその加熱処理

酸化硫酸チタン(IV)としては半井化学製試薬である二水和物を直接用いた。またその硫酸アンモニウムとの複塩相当組成をもつ $\text{TiOSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ については高倉らの方法¹⁰⁾を参照し、塩化チタン(IV)水溶液から合成した β -チタン酸 17.4 g に濃硫酸 100 g を加え、140°C で5時間加熱後、水 75.2 g, 硫酸アンモニウム 35.2 g を加え、生成した沈殿を濾過、十分に洗浄乾燥後、一水和物として得た。

これら試料の加熱にともなう組成、物性、触媒活性などの変化を知るためには、いずれの場合にも、電気炉中で、所定温度で3時間加熱処理後ただちに測定に供した。

2.2 試料の組成、形態の分析

硫酸イオンの量は理学電機製 KG-X 型蛍光X線分析装置により硫黄分を定量することにより算出され、アンモニア分は Kjeldahl 法¹¹⁾により定量された。一方、化合物としての存在形態およびその存在量の概要を知るため理学電機製ガイガーフレックス D-2 型X線回折装置によるX線回折分析を行なった。ここで、存在量の推定にあたって各化合物の最強回折ピーク(各面間隔: Anatase 3.52 Å, $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 8.35 Å, TiOSO_4 4.16 Å, $\text{TiOSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 6.50 Å)の高さを用いた。

2.3 物性

比表面積は BET 法により -196°C における窒素ガス吸着量から求めた。固体酸塩基性は Johnson 法¹²⁾により、メチルレッド (pK_a 4.8), p -ジメチルアミノアゾベンゼン (pK_a 3.3), 4-(フェニルアゾ)ジフェニルアミン (pK_a 1.5), ジシンナミリデンアセトン (pK_a -3.0), プロモチモールブルー (pK_a 7.2), フェノールフタレイン (pK_a 9.8) などを指示薬として用いた。定性的に塩基性は認められなかったため、酸性についてののみ、アミン滴定により定量した。IR 吸収スペクトルの測定は日本分光工業株式会社製 IR-2 型を用い KBr 法および Self Supporting Disc 方式によった。

2.4 触媒活性

加熱温度いかににより試料は吸湿性をおび直接酸塩基滴定を正確に行ない難いことがある。そこで滴定とともに固体酸塩基性に

強く依存する反応として 2-プロパノールの分解を選び、既報⁴⁾と同様な条件下で 180°C における触媒活性を求めた。この反応条件下では脱水素反応は起こらず、脱水反応、なかでも分子内脱水によるプロピレン生成反応だけが促進された。そこでその反応率により、触媒活性を示しおにも固体酸性の目安とした。このさい組成分析も既報⁴⁾と同様な条件でガスクロマトグラフィーにより行なった。

3 結果と考察

3.1 酸化硫酸チタン(IV)水和物の加熱による組成、形態の変化

酸化硫酸チタン(IV)の熱分解に関し、すでにいくつかの報告⁹⁾¹³⁾があるが、脱 SO_3 分解温度は 480~500°C⁹⁾, 625°C¹³⁾と大きく相違する。また脱水過程も

という逐次の段階を経由せず、水和状態により分解反応様式をこととするように見られる¹³⁾。したがって、本試料の加熱にともなう固体酸性、触媒活性の変化などについて論ずる前に、この試料自身の脱水、脱 SO_3 の過程を調べ、結果を図 1 に示した。

本実験の場合には試料を十分平衡組成に近づける目的で、連続加熱方式によらず、各処理温度ごとに別々に長時間試料を加熱しているが、この結果、二水和物からの結晶水の脱離は 400°C で完結し、同時に無水和物の結晶化が顕著になり始める。550°C で結晶化度が最高に達するとともに脱 SO_3 分解が開始し、Anatase に転化し始める。別に硫酸法含水酸化チタン(IV)の加熱挙動に関し、脱水が約 400°C で完了し、脱 SO_3 分解が約 570°C で活発になることが報告されている¹³⁾。これと本実験の結果との間には温度的により対応が認められ、したがって硫酸チタンの熱加水分

Fig. 1 Structural change of titanium(IV) oxide with treatment temperature

● : SO_3 content, □ : TiO_2 , ● : $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, ○ : TiOSO_4

- 7) 神力喜一, 久保輝一郎, 加藤誠軌, 工化, 56, 832(1953).
- 8) 舟木好右衛門, 佐伯雄造, 工化, 59, 1291(1956).
- 9) 神力喜一, 久保輝一郎, 加藤誠軌, 工化, 57, 259(1954).
- 10) 高倉英太郎, 樋口博男, 工化, 64, 1179(1961).
- 11) 日本化学会編, “実験化学講座(15巻下)”, 丸善 (1959) p. 334.
- 12) O. Johnson, *J. Phys. Chem.*, 59, 827(1955).

- 13) E. S. Hanrahan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 1757(1964).
- 14) 井本文夫, 金子正治, 工化, 74, 591(1971).

Fig. 2 Effect of treatment temperature on catalytic activity and acidity of titanium(IV) oxide sulfate

Acid strength—

○ : $H_0 \leq 4.8$, ◐ : $H_0 \leq 3.3$, ● : $H_0 \leq 1.5$
● : Conversion of 2-propanol

解または塩化チタン(IV)水溶液の硫酸アンモニウム添加後の中和により得られた含水酸化チタン(IV)中では SO_3 分が酸化硫酸チタン(IV)またはその関連化合物として含有されている可能性が考えられる。一方、比表面積は焼成温度が順次高くなり Anatase への転化が進行するにつれ増大し、 SO_3 分の脱離が完了したとき始めて減少した。これに対し硫酸法酸化チタン¹⁵⁾および塩化チタン(IV)水溶液に硫酸アンモニウムを添加した上中和して得た含水酸化チタン⁴⁾を加熱した場合には、焼成温度の上昇とともに比表面積はほぼ直線的に減少した。このような加熱焼成挙動の大きな相違により、両者相互間の組成、成分などの大きな違いが示唆される。

3.2 加熱による固体酸性および 2-プロパノール分解に対する触媒活性の変化

試料を加熱処理し、処理温度と固体酸性および 2-プロパノール分解反応に対する触媒活性との関係を調べた結果、図 2 に示すように 550°C で固体酸性および触媒活性は最高になる。固体酸量を表面積あたりの値、すなわち酸点密度で示した場合、この値は 550°C でさらに顕著に極大値を示す。図 1 の結果と対照した場合、焼成温度 550°C でもっとも $TiOSO_4$ としての存在量が多く、同時に固体酸量、触媒活性が高いことがわかる。さらに酸化チタンへの転化とともに比表面積は増加するが固体酸性、触媒活性は低下し、 $TiOSO_4$ が全量 TiO_2 に転化する 650°C では触媒活性は激減し、 $H_0 \leq 3.3$ の酸点は実質的に消滅する。この事実とは 180°C という比較的低温において 2-プロパノールの分子内脱水を促進する活性点は生成した Anatase 型 TiO_2 にあるのではなく、結晶水が脱離した $TiOSO_4$ にあることを示している。

3.3 加熱による含有硫酸化合物の存在形態

硫酸化合物の存在および結合形態の変化を調べる目的で KBr 法により IR 吸収分析を行ない図 3 の結果を得た。低温焼成の場合

Fig. 3 IR spectra of $TiOSO_4$ heat-treated at various temperatures

Temperature (°C) —

1: 200, 2: 400, 3: 500, 4: 550, 5: 600, 6: 700

合には、 H_2O , OH 基による吸収のほか、590, 660, 970~1140 cm^{-1} に原子団 SO_4^{2-} の特性吸収¹⁶⁾に帰属させ得る吸収が認められた。ところが脱水がほぼ終了した 400°C 焼成の場合には 3400 cm^{-1} 付近の O-H 伸縮振動、1630 cm^{-1} 付近の H-O-H 変角振動による吸収のほか、590, 660 cm^{-1} 付近の O-S-O 変角振動、970~1140 cm^{-1} の S=O, S-O 伸縮振動による吸収¹⁶⁾が認められた。加熱温度の上昇とともに O-H 伸縮振動、H-O-H 変角振動による吸収は減少する。さらに、脱水がほぼ終了した 400°C 焼成時にはあらたに 1340 cm^{-1} 付近に吸収が認められるようになり、500°C 焼成時にはますます顕著になり、600°C 焼成時まで認められた。 SO_3 の ν_s 値が 1330 cm^{-1} である¹⁷⁾ことを考慮すると、これは分解過程において表面付近に強く吸着または固着された SO_3 による吸収と見なすことができる。しかし、硫酸イオンを添加して合成した酸化チタンの場合、その加熱脱 SO_3 分解挙動 (温度、結晶構造変化)^{4), 14)}などにおいて、本研究の酸化硫酸チタン(IV)によく類似しているのにもかかわらず、この 1340 cm^{-1} 付近の IR 吸収は認められなかった。

そこでこの酸化硫酸チタン(IV)の表面の構造、活性点などについてさらに検討する目的で、最高活性を示した 550°C 焼成試料について、Self Supporting Disc をつくり¹⁸⁾、加熱排気後ピリジンを吸着させ IR 吸収分析を行なった。その結果、図 4 に示すよ

17) 中本一男, 藤田純之佑, 森本行雄, 化学の領域, 54, 第14集, 55(1971).

18) 500°C 以下で焼成した場合、本試料の吸湿性が強く、加圧して試料板をつくるができなかった。吸湿性は 500°C 以上、とくに 550°C 以上で急速に低下した。

15) 岡崎 進, 関東利典, 日化, 1976, 404.

16) 露木尚光, 斎藤智義, 宮川維男, 笠井順一, 工化, 74, 2242(1971).

Fig. 4 IR spectra of pyridine adsorbed on TiOSO_4 , heat-treated at 600°C

a: Spectra of TiOSO_4 before adsorption. TiOSO_4 was evacuated at 300°C for 3 hrs.

b: TiOSO_4 equilibrated with pyridine, evacuated at 180°C for 30 min.

うに Brönsted 酸点に関する吸収 (例 1540 cm^{-1}) のほか, 1450 , 1610 cm^{-1} など Lewis 酸点に関する吸収も認められる。

これら図 3, 4 に示した IR 吸収に関する結果, および構成水の結果の弱さを示す事実, すなわち

- (1) 酸化硫酸チタン(IV)を合成する場合, 硫酸濃度が高くなると一水和物 $\text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ が直接生成 (極端に高濃度では無水塩も生成) する事実
- (2) 二水和物が 140°C という低温で脱水を開始する事実のほか, 既報¹⁹⁾のように
- (3) 低温焼成時吸湿性が強く, 高温焼成により吸湿性を低下する事実

などをあわせて考慮すると, 酸化硫酸チタン(IV)二水和物は図 5-A に示すような構造をとる可能性がある。これを加熱すると, まず低温で配位水を脱離し, Lewis 酸点を生成する。ついで OH 基, OSO_3H 基間で脱水と脱 SO_3 が起こり, 構造 A から, SO_3 が表面に強く吸着または配位固定された構造 B に向かって変化するものと推察される。高温で焼成するにしたがい, まだ SO_3 を含有するのにかかわらず試料の吸湿性が低下する事実から, 高温焼成時には

のような変化による二座配位の可能性も考えられる。有機硫黄化合物の $-\text{O}-\text{SO}_2-\text{O}-$ のスルホニル基の ν_{as} ($1420\sim 1330\text{ cm}^{-1}$) があることはこの可能性を支持する。しかし無機化合物との結合様式の相違を考慮すると, 二座配位構造の存在についても, さらに検討が必要である。

19) 神力喜一, 久保輝一郎, 加藤誠軌, 工化, 56, 832(1953).

Fig. 5 Estimated structures of $\text{TiOSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (A) and TiOSO_4 (B)

□: Lewis acid site

表面層の SO_3 は水を吸収すれば容易に硫酸に転化し, 反応を促進する。さらに, 550°C という比較的高温に焼成した試料についても水を吸着すれば容易に Brönsted 酸に転化する事実が認められているが, この場合にはチタンイオンに対し, 配位した少量の水が, 近傍の $-\text{O}-\text{SO}_3-\text{O}-$ 基の電子吸引効果により強く分極され, Brönsted 酸として触媒活性を示す可能性も考えられる。一般にアルコールの脱水反応は強い酸点によるか, または弱い酸および弱い塩基点の共存により促進される²⁰⁾と考えられているが, 触媒活性がもっとも強い 550°C 焼度の試料についても指示薬により塩基点は見いだされず, また, 二酸化炭素をガス状で反応系中に添加した場合にも触媒毒作用は認められなかった。したがって酸化硫酸チタン触媒の場合にはその表面上の酸点だけが脱水反応を促進しているものと推察される。

3.4 酸化硫酸チタン(IV)アンモニウムの加熱による組成, 物性の変化

これまでに述べた酸化硫酸チタン(IV)に硫酸アンモニウムの加わった複塩相当組成化合物として酸化硫酸チタン(IV)アンモニウムが知られている。この熱分解挙動および物性を調べた結果, 100°C で結晶水を脱離し, その後図 6, 7 に示すような形態, 組成, 物性の変化を示した。これらの X 線および化学分析結果に, さらに非晶質化合物の存在の可能性を考慮すると, 各温度において化合物としての存在形態は図 8 のように変化するものと推察される。

すなわち, $250\sim 450^\circ\text{C}$ 間に硫酸アンモニウムからアンモニアが脱離し, 硫酸水素アンモニウムを生成する。この存在は X 線回折から確認されないが, NH_3 , SO_3 各分析値からその存在の可能性が支持される。ただし, これが, 単独で存在するか, または酸化硫酸チタンとの間で複塩を形成しているかは明らかでない。

20) T. Yamaguchi, K. Tanabe, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 47, 424(1974).

Fig. 6 Structural change of ammonium titanium(IV) oxide sulfate with treatment temperature

● : Specific surface area, ○ : $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{TiOSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$,
 ⊙ : TiOSO_4 , ○ : TiO_2 (Anatase)

Fig. 7 Contents of NH_3 and SO_3 in ammonium titanium(IV) oxide at various temperatures

● : SO_3 , ○ : NH_3

450°C 以上でこれも分解し、その結果、酸化硫酸チタン(IV)を遊離生成する。その酸化硫酸チタンも 550°C 以上で分解し、Anatase 型酸化チタンを生成する。図 1 の場合と同様に Anatase 型酸化チタンの生成量が増すにつれ比表面積は増加し、 SO_3 の脱離がほとんど完了する焼成温度 700°C で減少し始める。一方、固体酸性は図 9 に示すように、焼成温度 400°C で増加し始め、500°C で最大となり、600°C で急激に減少する。図 9 で示されるように 400°C ないし 600°C における存在形態は、酸化硫酸チタンおよび硫酸水素アンモニウム (酸化硫酸チタン(IV)との複塩または単独) と推定され、この二成分が固体酸性を示す主要原因化合物と考えられる。実際に、酸化硫酸チタン(IV)と硫酸水素アンモニウムとしての合計存在量は

$$[\text{SO}_3 \text{ 量}] - [\text{NH}_3 \text{ 量}] \quad (\text{単位 mmol/g})$$

として表わされるが、図 9 に示すように、この量と各強度の酸量との間にはよい対応関係が認められる。硫酸水素アンモニウムの固体酸性についてはほとんど知られていない。しかし、硫酸アン

Fig. 8 Estimated composition of ammonium titanium(IV) oxide sulfate heat-treated at various temperatures

() Denotes composition of gases generated at various temperatures.

Fig. 9 Amount of acid and value of $(\text{SO}_3 \text{ content} - \text{NH}_3 \text{ content})$ at various temperatures

Acid strength—

○ : $H_0 \leq +4.8$, ● : $H_0 \leq +1.5$, ● : $H_0 \leq -3.0$
 ⊙ : Value of $(\text{SO}_3 \text{ content} - \text{NH}_3 \text{ content})$

モニウムを約 250°C ないし約 400°C に加熱するとともに硫酸水素アンモニウムに転化し、各 250, 300, 350°C 焼成試料について、たとえば $H_0 \leq +1.5$ の強度の酸量はそれぞれ、0.002, 0.006, 0.067 mmol/g 程度の酸量を有することが確かめられた。酸化チタンと共存した場合、その生成および分解温度に若干の変動はあり得るが、単独に存在する場合と同様に比較的強い酸性を呈する可能性は大きい。

(1976 年 4 月, 日本化学会第 34 春季年会発表)

Surface Acidities and Structures of Heat-treated Titanium(IV) Oxide Sulfate and Ammonium Titanium(IV) Oxide Sulfate

SUSUMU OKAZAKI, TADATOSHI CHINONE and AKITO KUROSAKI

*Department of Industrial Chemistry, Faculty of Engineering,
Ibaraki University; Nakanarusawacho,
Hitachi-shi 316 Japan*

The surface acidities of heat-treated titanium(IV) oxide sulfate and ammonium titanium(IV) oxide sulfate were studied in connection with the surface acidity of titanium oxide prepared in the presence of sulfate ion. The amine titration and the catalytic dehydration of 2-propanol were carried out for the determination of the acidity. The composition and structure of these compounds heated at various temperatures were also investigated by the use of chemical analysis, X-ray diffraction and IR absorption. The surface acidity of titanium(IV) oxide sulfate became appreciable when this compound was heated at above 400°C, and attained a maximum at 550°C. A correlation was found between the acidity and the amount of dehydrated sulfate (TiOSO_4) formed by the heat-treatment. The existence of sulfonyl group was recognized in the range of temperature at which the sample has considerable amounts of acid (400~600°C). Besides Brönsted acid sites, Lewis acid sites were detected when the sample was heated *in vacuo*, although most of the sites converted to Brönsted sites in contact with water vapor. Accordingly, the vacant site of Ti ion activated by attached sulfonyl group may be the origin of the acidity. In the sample of ammonium titanium(IV) oxide sulfate, ammonium hydrogen-sulfate formed when the sample was heated at lower temperature such as 250°C, and the existence of this compound and TiOSO_4 might be the cause of the solid acidity of the sample.