

Eine vereinheitlichte pH-Skala für alle Phasen**

Daniel Himmel, Sascha K. Goll, Ivo Leito und Ingo Krossing*

Arrhenius,^[1] Brønsted^[2] und Lowry^[3] definierten Säuren als Protonendonoren und Basen als Protonenakzeptoren. Dieses heutzutage als Brønsted-Acidität bekannte Konzept wird in praktisch allen mit der Chemie verwandten Fachgebieten^[4] genutzt, darunter Materialwissenschaften,^[5] Energiespeicherung,^[6] Katalyse,^[7,8] Umweltwissenschaften^[9] und Molekulärbiologie.^[10] In wässriger Lösung wird die Brønsted-Acidität quantitativ durch den pH-Wert ausgedrückt (im folgenden als „konventioneller pH-Wert“ bezeichnet), definiert als $-\lg a(H^+, \text{aq})$, wobei die Aktivität des hydratisierten Protons $a(H^+, \text{aq})$ in mol L^{-1} angegeben wird.^[11] Innerhalb eines homogenen Mediums sind pH-Differenzen proportional zu elektrochemischen Potentialdifferenzen und somit direkt an die Thermodynamik gekoppelt.^[11] Der Begriff pH [oder $-\lg a(H^+, \text{solv})$] ist für nichtwässrige Lösungen weniger gebräuchlich, aber selbstkonsistente pK_s -Skalen für Acidität und/oder Basizität existieren für DMSO,^[12] Acetonitril^[13] und andere Lösungsmittel. Von entscheidendem Nachteil ist dabei, dass die in verschiedenen Lösungsmitteln ermittelten und durch konventionelle pH-Werte ausgedrückten jeweiligen Aciditäten nicht direkt vergleichbar sind.

Um die Acidität stark saurer Flüssigkeiten – beispielsweise reiner Mineralsäuren – zu beschreiben, wurden die Hammett-Funktion und der H_0 -Wert^[14] eingeführt. Für wässrige Lösungen starker Säuren kann die H_0 -Skala als Fortführung der konventionellen pH-Skala in den negativen Bereich betrachtet werden. Der H_0 -Wert ist gegenwärtig der gebräuchlichste Parameter für die Quantifizierung der Acidität superacider Medien,^[15] also solcher Brønsted-Säuren, die acider als 100-prozentige Schwefelsäure sind.^[16] Indessen verkörpern H_0 -Werte, obwohl weit verbreitet, keine „thermodynamische“ Aciditätsskala, die zum Beispiel durch elektrochemische Messungen oder (computergestützte) Rechnungen validierbar sein sollte. Die Unzulänglichkeiten der

H_0 -Werte sind mannigfaltig,^[17] vor allem infolge ihrer Unabhängigkeit von der Protonenaktivität. Erste Ideen für eine vereinheitlichte Aciditätsskala, die die Möglichkeit bietet, Aciditäten in verschiedenen Medien quantitativ zu vergleichen, datieren zurück auf die 1950er Jahre.^[18] Ansätze hin zu thermodynamischen Aciditätswerten wurden von Izmailov,^[19] Alexandrov^[20] und Strehlow^[21] entwickelt. Diese fanden aber, obwohl in ihrem Wesen korrekt, unter anderem wegen experimenteller Schwierigkeiten keine verbreitete Anwendung.

Hier schlagen wir eine vereinheitlichte Brønsted-Aciditätsskala auf der Grundlage des absoluten chemischen Potentials des Protons in einem beliebigen Medium vor. In dieser Skala definieren wir als Referenzzustand maximaler Acidität das Proton in der Gasphase und setzen dessen absolutes chemisches Standardpotential $\mu_{\text{abs}}^\ominus(H^+, g)$ willkürlich auf 0 kJ mol^{-1} . Freilich ist dieser Standardzustand, verkörpert durch das ideale Protonengas bei 1 bar und 298.15 K, physikalisch höchst instabil, er kann aber sehr gut berechnet werden und deckt sich mit dem Standardzustand neutraler Gase. Die Acidität und demzufolge das chemische Potential des gasförmigen Protons $H^+(g)$ wird durch die Wechselwirkung mit einem beliebigen Medium, das heißt durch Komplexierung von H^+ mit Molekülen in der Gasphase, in Lösung oder im festen Zustand, abgesenkt (Abbildung 1). Die Acidität im festen Zustand wird hier nicht detailliert diskutiert, eine thermodynamische Aciditätsskala für ionische Feststoffe wurde jedoch von Maier entwickelt^[22] und lässt sich problemlos in das hier vorgestellte Konzept eingliedern.

Betrachten wir zunächst die Acidität in der Gasphase: Wenn $H^+(g)$ mit einem Gasmolekül $L(g)$ reagiert, wird $HL^+(g)$ gebildet, und die Absenkung des chemischen Potentials des Protons bei Standardbedingungen kann durch die Gasphasenacidität (GA) von HL^+ gemäß Gleichung (1) wiedergegeben werden.^[23]

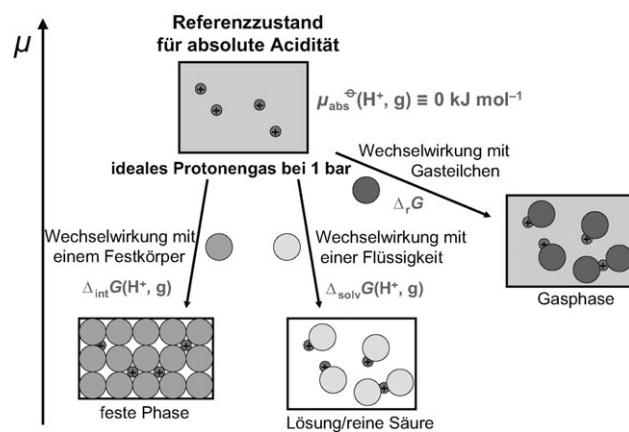


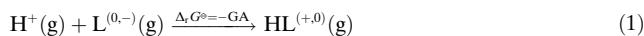
Abbildung 1. Der Referenzzustand maximaler Acidität für die vereinheitlichte Brønsted-Aciditätsskala und die quantitativen thermodynamischen Zusammenhänge mit der Brønsted-Acidität in allen Phasen.

[*] Dr. D. Himmel, Dipl.-Chem. S. K. Goll, Prof. Dr. I. Krossing
Institut für Anorganische und Analytische Chemie und
Freiburger Materialforschungszentrum (FMF)
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Albertstraße 21, 79104 Freiburg (Deutschland)
E-Mail: krossing@uni-freiburg.de

Prof. Dr. I. Leito
Institut für Chemie, Universität Tartu
Ravila 14a, 50411 Tartu (Estland)

[**] Die Arbeit von D.H., S.K.G. und I.K. wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Freiburger Materialforschungszentrum (FMF), der Albert-Ludwigs-Universität Freiburg und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken Dipl.-Chem. Philipp Eiden für die Hilfe bei der Computerprogrammierung. Die Arbeit von I.L. wurde von der Estonian Science Foundation (grant 7374) gefördert.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201000252> zu finden.



Definitionsgemäß gelten tabellierte GA-Werte für Standardbedingungen unter Vernachlässigung möglicher Assoziationsbildung, während die tatsächliche Acidität einer gasförmigen Säure sowohl vom Partialdruck der Säure/des protonierten Gases abhängt als auch von der Möglichkeit der Entstehung verschiedener Spezies in der Gasphase, beispielsweise von HL_2^+ , HL_3^+ und $H_2L_3^{2+}$. Die Problematik wurde detailliert für HCl-Gas als Beispiel einer starken gasförmigen Säure untersucht. Hierbei steht L in Gleichung (1) für Cl^- . Abbildung 2 stellt den Druckeinfluss auf das absolute chemische Potential des Protons in HCl-Gas als Funktion des HCl-Gesamtdrucks und der Entstehung verschiedener Spezies dar.

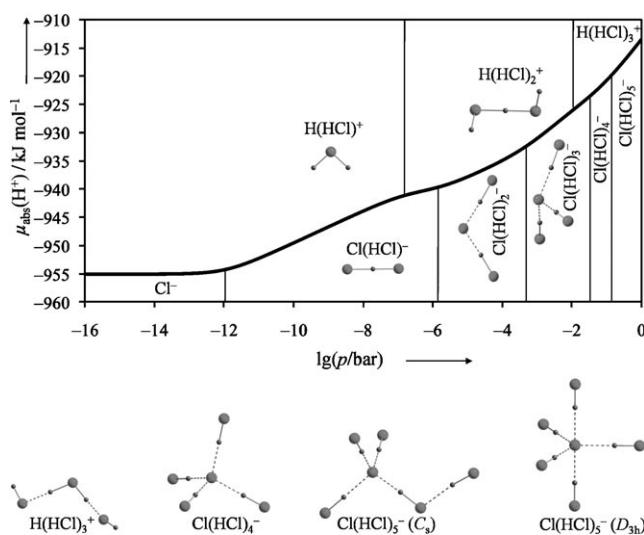


Abbildung 2. Druckabhängigkeit des absoluten chemischen Potentials $\mu_{abs}(H^+)$ des Protons in Chlorwasserstoff-Gas und die bei dem jeweiligen Druck vorherrschenden gasförmigen ionischen Spezies. Für die Berechnung von $\mu_{abs}[H^+, \text{in } HCl(g)]$ siehe die Hintergrundinformationen.

So erstreckt sich im Druckbereich zwischen 10^{-15} und 1 bar die Acidität von HCl-Gas $\mu_{abs}[H^+, \text{in } HCl(g)]$ über eine Spanne von -955 bis -913 kJ mol^{-1} (Tabelle 1). Die Breite des Bereichs von 42 kJ mol^{-1} entspricht rund 7 pH-Einheiten. Zudem zeigen die absoluten Werte für $\mu_{abs}[H^+, \text{in } HCl(g)]$ die geringe Stabilisierung des Protons in $HCl(g)$, anders als der GA-Wert von $HCl(g)$ (1374 kJ mol^{-1}). Letzterer suggeriert sogar, $HCl(g)$ sei eine milde Säure, schwächer als mancher Alkohol, zum Beispiel $(F_3C)_3COH$ ($GA = 1355 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[24] Der Vergleich von $\mu_{abs}[H^+, \text{in } HCl(g)]$ mit μ_{abs} für sehr starke reine Säuren oder ihre Lösungen [siehe Tabelle 1, Abbildung 3 und Gleichung (2)] zeigt hingegen eindeutig, dass gasförmiges HCl superacide ist. Nicht superacide ist wässriges $HCl(aq)$, denn das Proton ist in Wasser bei pH 7 um 232 kJ mol^{-1} oder ungefähr 41 pH-Einheiten besser stabilisiert als in HCl-Gas bei Standardbedingungen [siehe Gleichung (2) und (3)]. Die Einbeziehung der Druckabhängigkeit der Acidität in der Gasphase und der Bildung von beispielsweise $H(HCl)_n^+$ und $Cl(HCl)_m^-$ stellt einen entscheidenden

Tabelle 1: Gibbs-Standardsolvatisierungsenergien $\Delta_{solv}G^\ominus(H^+)$ des Protons in verschiedenen Lösungsmitteln. Zum Vergleich wurden die Werte für gasförmiges HCl bei drei Drücken *kursiv* eingefügt.

Lösungsmittel L	$\Delta_{solv}G^\ominus(H^+)$ [kJ mol ⁻¹] rCCC-Modell	$\Delta_{solv}G^\ominus(H^+)$ [kJ mol ⁻¹] Vergleichswerte ^[a]
Benzol	-816	-
CH ₂ Cl ₂	-835	-
SO ₂	-898	-
HF	-908 ^[b]	-
<i>HCl(g)</i> (1.0 bar)	-913	-
HSO ₃ F	-924	-
<i>HCl(g)</i> (10 ⁻³ bar)	-931	-
<i>HCl(g)</i> (10 ⁻¹⁵ bar)	-955	-
H ₂ SO ₄	-966	-
Et ₂ O	-998	-
H ₃ CCN	-1056	-1058, ^[c] -1052 ^[d]
H ₂ O	-1107	-1105 ± 8^[25] Referenzwert
DMSO	-1120	-1124, ^[c] -1124 ^[d] -1117, ^[27] -1124 ^[28]

[a] Siehe ausführliches Kapitel in den Hintergrundinformationen.

[b] Abgeleitet vom H_0 -Wert (siehe die Hintergrundinformationen).

[c] Abgeleitet von Gibbs-Protonentransferenergien $\Delta_r G^\ominus$ (siehe die Hintergrundinformationen). [d] Abgeleitet von den pK_s -Werten von Me₃NH⁺ in DMSO und H₃CCN (siehe die Hintergrundinformationen).

Fortschritt der vereinheitlichten Aciditätsskala im Vergleich zur GA-Skala dar.

Kommen wir nun zu $\mu_{abs}(H^+)$ in kondensierten Phasen: Die Absenkung des chemischen Standardpotentials des Protons in einer beliebigen Lösung im Vergleich zur Gasphase wird durch die Gibbs-Standardsolvatisierungsenergie $\Delta_{solv}G^\ominus(H^+, g)$ wiedergegeben, die wiederum einem Protonentransfer aus dem idealen Protonengas bei 1 bar in eine ideale einmolare Protonenlösung (pH 0) entspricht. Eine derartige Lösung kann verschiedene protonierte Spezies enthalten, deren Aktivitäten aber alle über Gleichgewichtskonstanten in Verbindung stehen; das absolute chemische Potential des Protons ist folglich unter Berücksichtigung dieses Ensembles von Ionen ermittelbar. Die entsprechenden Werte können teilweise der Literatur entnommen werden (siehe Tabelle 1), wurden jedoch überwiegend unter Verwendung des rCCC-Modells berechnet (siehe die Hintergrundinformationen).

In Kürze zusammengefasst, haben wir eine Methode zur Berechnung der Gibbs-Standardsolvatisierungsenergie $\Delta_{solv}G^\ominus(H^+, g)$ des Protons in einem beliebigen Lösungsmittel mit einem geschätzten Fehler (1σ) von 10 kJ mol^{-1} entwickelt und validiert (siehe Hintergrundinformationen). Dabei ist zu beachten, dass Standardbedingungen für eine $H^+(solv)$ -Aktivität von 1 mol L^{-1} bei 298.15 K und 1 bar, gleichbedeutend mit pH 0, stehen. Bezogen auf das Proton in Wasser wurde für $\Delta_{solv}G^\ominus(H^+, H_2O)$ ein Wert von $-(1105 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$ etabliert.^[25] Dies bedeutet, dass bei Standardbedingungen das chemische Potential von $H^+(g)$ durch Solvatation in Wasser bei pH 0 auf eine absolute Acidität von $-(1105 \pm 8) \text{ kJ mol}^{-1}$ für $H^+(H_2O)$ abgesenkt wird. Da der pH-Wert auch das protochemische Potential verkörpert und eine Differenz von einer pH-Einheit einer Änderung des chemischen Potentials um 5.71 kJ mol^{-1} gleichkommt,^[26] kann man mit Gleichung (2) nun absolute Aciditäten für $H^+(solv)$ bei allen

Aktivitäten berechnen, indem man $\text{pH} \times (5.71 \text{ kJ mol}^{-1})$ von $\Delta_{\text{solv}}G^\ominus(\text{H}^+)$ subtrahiert.

$$\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+, \text{solv}) = \Delta_{\text{solv}}G^\ominus(\text{H}^+) - [\text{pH} \times (5.71 \text{ kJ mol}^{-1})] \quad (2)$$

Von entscheidender Bedeutung ist, dass diese Beziehung unabhängig vom betrachteten Lösungsmittel gilt. Somit muss nur $\Delta_{\text{solv}}G^\ominus(\text{H}^+)$ des jeweiligen Lösungsmittels als Ankerpunkt berechnet werden, damit Gleichung (2) auch auf jedes andere flüssige Medium (gebräuchliche Lösungsmittel oder starke Säuren) angewendet werden kann. Tabelle 1 zeigt die berechneten absoluten Aciditäten eines solvatisierten Protons $\mu_{\text{abs}}^\ominus(\text{H}^+, \text{solv}) = \Delta_{\text{solv}}G^\ominus(\text{H}^+)$ in verschiedenen Lösungsmitteln und reinen Säuren.

Im $\Delta_{\text{solv}}G^\ominus(\text{H}^+)$ -Wert des Lösungsmittels L in Tabelle 1 spiegelt sich wider, wie das chemische Potential des gasförmigen Protons $\text{H}^+(\text{g})$ im Zuge des Transfers in das Lösungsmittel L unter Bildung von $\text{H}^+(\text{solv}) = \text{HL}_n^+(\text{solv})$ bei Standardbedingungen abnimmt. Jeder angegebene $\Delta_{\text{solv}}G^\ominus(\text{H}^+)$ -Wert ist gleichbedeutend mit $\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+)$ bei pH 0 im jeweiligen Lösungsmittel.^[29] Unter Verwendung von Gleichung (2) kann man nunmehr die absoluten Aciditäten von Lösungen vergleichen. Eine Etherlösung mit $a(\text{H}^+, \text{Et}_2\text{O}) = 7 \times 10^{-11} \text{ mol L}^{-1}$ (konventioneller pH 10.2 in Et_2O) hat beispielsweise die gleiche absolute Acidität von $-1056 \text{ kJ mol}^{-1}$ wie eine Lösung von Protonen in Acetonitril mit $a(\text{H}^+, \text{CH}_3\text{CN}) = 1 \text{ mol L}^{-1}$ (konventioneller pH 0 in CH_3CN). Durch den Bezug auf das absolute chemische Potential des Protons in der Gasphase ist es außerdem möglich, absolute (im Unterschied zu konventionellen) pH_{abs}-Werte durch Division durch $-5.71 \text{ kJ mol}^{-1}$ gemäß Gleichung (3) zu bestimmen.

$$\text{pH}_{\text{abs}} = \frac{\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+, \text{solv})}{-5.71 \text{ kJ mol}^{-1}} \quad (3)$$

Unter Verwendung dieser Gleichung, die für alle Phasen gilt, erhält man nun für die konventionellen pH-Werte in Diethylether [$\text{pH}(\text{Et}_2\text{O}) = 10.2$] und Acetonitril [$\text{pH}(\text{CH}_3\text{CN}) = 0$] denselben absoluten pH_{abs}-Wert von 184.9. Die beschriebenen Beziehungen sind für alle betrachteten Lösungsmittel/reinen Säuren und für gasförmiges HCl in Abbildung 3 veranschaulicht.

Bezüglich der in Abbildung 3 präsentierten Lösungsmittel ist der nivellierende Effekt in Benzol am geringsten ausgeprägt. In der Praxis löst das unpolare Benzol aber ionische Verbindungen bekanntermaßen sehr schlecht. Gemäß einer groben Abschätzung ist in Benzol ein minimaler pH von vielleicht 10 [$a(\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_6) = 10^{-10} \text{ mol L}^{-1}$] erreichbar, entsprechend einer maximalen Acidität $\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+, \text{C}_6\text{H}_6)$ von ungefähr -873 kJ mol^{-1} . Hierbei ist anzumerken, dass Debye-Hückel-Effekte das in Benzol erreichbare effektive Aciditätsniveau erst bei höheren Konzentrationen als $10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ merklich vermindern (Diskussion in den Hintergrundinformationen). Man kann also durchaus hochacide Bedingungen in Benzol als Lösungsmittel realisieren, aber mit den gängigen starken Säuren sind augenscheinlich die polareren Lösungsmittel CH_2Cl_2 oder SO_2 besser dazu geeignet, die erwünschten Aciditätsniveaus in Lösung zu erzielen.

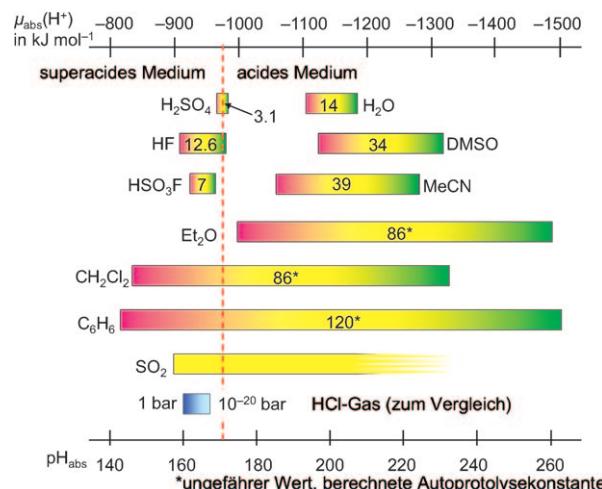
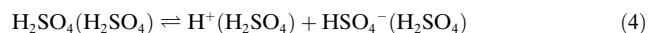


Abbildung 3. Vergleich der zugänglichen absoluten Brønsted-Aciditäten in verschiedenen Medien, dargestellt als Werte von $\Delta_{\text{solv}}G^\ominus(\text{H}^+)$ [Gl. (2)] oder pH_{abs} [Gl. (3)] und ausgedrückt durch die Breite ihrer protochemischen Fenster ($=\text{pK}_{\text{AP}}$).

Die Gleichungen (2) und (3) können als Grundlage für eine thermodynamisch fundierte Definition von Superacidität herangezogen werden. Wir haben für $\text{H}^+(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ein absolutes chemisches Standardpotential von -966 kJ mol^{-1} ermittelt. Mithilfe der Autoprotolysegleichung (4) und der experimentell ermittelten^[30] Autoprotolysekonstante pK_{AP} von H_2SO_4 wurde $\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+, 100\% \text{ H}_2\text{SO}_4)$ berechnet.



Ausgehend von $\text{pK}_{\text{AP}} = 3.1$ resultiert für reine Schwefelsäure eine Protonenaktivität von 0.028 mol L^{-1} ($= \sqrt{\text{pK}_{\text{AP}}}$) oder ein pH-Wert von 1.55. Einsetzen in die Gleichungen (2) und (3) ergibt $\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+, 100\% \text{ H}_2\text{SO}_4) = -975 \text{ kJ mol}^{-1}$ und einen $\text{pH}_{\text{abs}}(100\% \text{ H}_2\text{SO}_4)$ -Wert von 170.8. Gemäß der thermodynamisch exakten Definition:

„Eine Brønsted-Supersäure ist ein Medium, in dem das chemische Potential des Protons höher als in reiner Schwefelsäure ist.“

Sind somit alle Säurelösungen, reinen Säuren oder allgemein Medien mit $\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+, \text{solv}) > -975 \text{ kJ mol}^{-1}$ oder $\text{pH}_{\text{abs}} < 170.8$ superacide. Insoweit können HCl-Gas oder Lösungen starker Säuren in Benzol^[15b] durchaus superacide sein (siehe das Beispiel mit pH 10 oben).

Mithilfe der absoluten Aciditätsskala können nun Aciditäten in unterschiedlichen Lösungsmitteln verglichen werden. Die pK_s -Werte von Essigsäure und 4-Toluolsulfinsäure für Lösungen in Wasser,^[31] in DMSO^[12] und in CH_3CN ^[32] sind literaturbekannt. Mit den rCCC-Werten für $\Delta_{\text{solv}}G^\ominus(\text{H}^+)$ (Tabelle 1), chemischem Grundwissen^[33] sowie den Gleichungen (2) und (3) können nunmehr die absoluten Aciditäten von Säurelösungen mit einer Aktivität von beispielsweise 0.1 mol L^{-1} in diesen Lösungsmitteln verglichen werden (Abbildung 4).

Ein weiteres Beispiel: Eine absolute Acidität von $-1130 \text{ kJ mol}^{-1}$ ($\text{pH}_{\text{abs}} 197.9$; gepunktete Linie in Abbildung 4) wird etwa bei einem konventionellen pH von 13.0 in

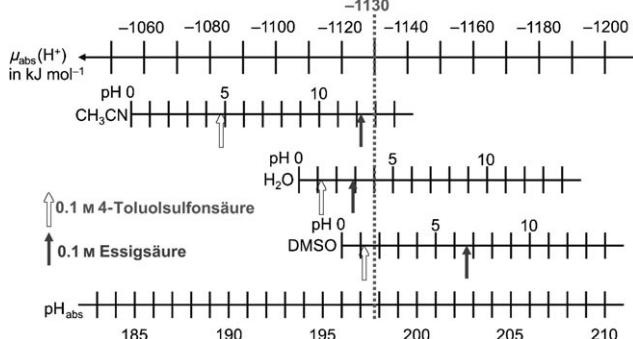


Abbildung 4. Vergleich der absoluten Brønsted-Aciditäten 0.1-molarer Lösungen von Essigsäure und 4-Toluolsulfinsäure in CH_3CN , in DMSO sowie in Wasser. Konventionelle pH-Werte für eine absolute Acidität von $-1130 \text{ kJ mol}^{-1}$ (pH_{abs} 197.9). rCCC-Werte für $\Delta_{\text{solv}}G^\ominus(\text{H}^+)$ (Tabelle 1) dienten als Ankerpunkte.

CH_3CN , von 4.0 in Wasser oder von 1.8 in DMSO erreicht. Der Einsatz der in Tabelle 1 gesammelten Daten sowie der Gleichungen (2) und (3) in Kombination mit bekannten pK_s -Werten von Brønsted-Säuren in unterschiedlichen Lösungsmitteln ermöglicht also einen quantitativen Vergleich des sich für eine bestimmte Säure in verschiedenen Lösungsmitteln einstellenden Aciditätsniveaus.

Wir haben eine neue vereinheitlichte Brønsted-Aciditätsskala auf der Grundlage des absoluten chemischen Potentials des Protons konstruiert. Dazu wird $\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+)$ des Protons im jeweiligen Medium nach Gleichung (2) als universelles Maß für die Brønsted-Acidität eingeführt. Als Referenz wird das absolute chemische Standardpotential $\mu_{\text{abs}}^\ominus(\text{H}^+, \text{g})$ des Protons in der Gasphase auf 0 kJ mol^{-1} gesetzt. Das absolute chemische Potential $\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+, \text{solv})$ kann auch in handlicherer Form als pH_{abs} ausgedrückt werden [Gleichung (3)]. Die vorgestellte Skala umfasst intrinsisch auch die etablierte GA-Skala. Allerdings zeigen unsere Betrachtungen zur Acidität von HCl(g) , dass ob der bislang vernachlässigten Bildung verschiedener Assoziate in der Gasphase die vereinheitlichte Aciditätsskala sich wesentlich besser als die GA-Werte zur Beschreibung der tatsächlichen Acidität gasförmiger Medien eignet. Unsere Untersuchungen unterstreichen zudem die Bedeutung der druckabhängigen Entstehung unterschiedlicher Gasphasenspezies für die reale Acidität in der Gasphase.

Eingegangen am 15. Januar 2010,
veränderte Fassung am 23. März 2010
Online veröffentlicht am 16. August 2010

Stichwörter: Acidität in Lösung · Aciditätsskalen · Brønsted-Acidität · Gasphasenacidität · Thermodynamik

- [1] S. A. Arrhenius, *Z. Phys. Chem.* **1887**, *1*, 631.
- [2] J. N. Brønsted, *Recl. Trav. Chim. Pay-Bas* **1923**, *42*, 718.
- [3] T. M. Lowry, *Chem. Ind.* **1923**, *42*, 43.
- [4] R. P. Bell, *The Proton in Chemistry*, 2. Aufl., Chapman and Hall, London, **1973**, zit. Lit.
- [5] J. R. Sohn, *Trends Chem. Eng.* **2003**, *8*, 105.
- [6] R. Devanathan, *Energy Environ. Sci.* **2008**, *1*, 101.

- [7] H. Yamamoto, K. Ishihara in *Acid Catalysis in Modern Organic Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**.
- [8] K. Arata, *Metal Oxide Catal.* **2009**, *2*, 665.
- [9] R. J. Charlson, H. Rodhe, *Nature* **1982**, *295*, 683.
- [10] B. P. Pedersen, M. J. Buch-Pedersen, J. Preben Morth, M. G. Palmgren, P. Nissen, *Nature* **2007**, *450*, 1111.
- [11] R. G. Bates in *Determination of pH. Theory and Practice*, Wiley, New York, **1973**.
- [12] F. G. Bordwell, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 456.
- [13] A. Kütt, I. Leito, I. Kaljurand, L. Sooväli, V. M. Vlasov, L. M. Yagupolskii, I. A. Koppel, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 2829.
- [14] a) L. P. Hammett, A. J. Deyrup, *J. Am. Chem. Soc.* **1932**, *54*, 2721; b) M. A. Paul, F. A. Long, *Chem. Rev.* **1957**, *57*, 1; c) L. P. Hammett in *Physical Organic Chemistry*, McGraw-Hill, New York, **1970**; *Physikalische Organische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, **1973**.
- [15] a) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, A. Molnár, J. Sommer in *Superacid Chemistry*, Wiley-Interscience, New York, **2009**; b) C. A. Reed, *Chem. Commun.* **2005**, 1669; c) G. A. Olah, G. K. S. Prakash, J. Sommer, *Science* **1979**, *206*, 13; d) C. A. Reed, K.-C. Kim, R. D. Bolksar, L. J. Mueller, *Science* **2000**, *289*, 101; e) D. D. DesMarteau, *Science* **2000**, *289*, 72.
- [16] a) R. J. Gillespie, *Acc. Chem. Res.* **1968**, *1*, 202; b) R. J. Gillespie, T. E. Peel, E. A. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1971**, *93*, 5083.
- [17] Die thermodynamischen Einschränkungen der H_0 -Werte sowie der Vorgehensweise zu ihrer Bestimmung sind zahlreich (siehe die Hintergrundinformationen).
- [18] M. A. Mandel, *Nature* **1955**, *176*, 792.
- [19] N. A. Izmailov in *Elektrokhimiya Rastvorov (Electrochemistry of Solutions)*, Kharkov University Press, Kharkov, **1959**, 2. Aufl., Khimiya, Moscow, **1966**, 3. Aufl., ibid, **1976**.
- [20] V. V. Alexandrov in *Acidity of Nonaqueous Solutions*, Kharkov University Press, Kharkov **1981**.
- [21] a) H. Strehlow, H. Wendt, *Z. Phys. Chem.* **1961**, *30*, 141; b) H. Strehlow in *The Chemistry of Non-Aqueous Solvents, Vol. 1 (Principles and Techniques)* (Hrsg.: J. J. Lagowski), Academic Press, London, **1966**, S. 129–171.
- [22] J. Maier, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 4762.
- [23] J. E. Bartmess in *Ion Energetics Data in NIST Chemistry Web-Book*, NIST Standard Reference Database Number 69 (Hrsg.: P. J. Linstrom, W. G. Mallard), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD, 20899, <http://webbook.nist.gov>.
- [24] R. W. Taft, I. A. Koppel, R. D. Topsom, F. Anvia, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2047.
- [25] C. P. Kelly, C. J. Cramer, D. G. Truhlar, *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 16066.
- [26] Für $\Delta\text{pH} = -\Delta\lg a(\text{H}^+) = 1$ ergibt sich: $\Delta\mu_{\text{abs}}(\text{H}^+, \text{solv}) = R T \Delta\ln a(\text{H}^+) = 2.303 R T \lg 0.1 = -5.71 \text{ kJ mol}^{-1}$ bei $T = 298.15 \text{ K}$.
- [27] Y. Fu, L. Liu, R.-Q. Li, R. Liu, Q.-X. Guo, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 814.
- [28] J. R. Pliego, Jr., J. M. Riveros, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 1622.
- [29] In Wasser, Acetonitril und anderen Lösungsmitteln liegt kein bestimmtes $\text{HL}_n^+(\text{solv})$ -Ion vor, sondern vielmehr ein Ensemble, das thermodynamisch gewichtet wurde (für Details siehe die Hintergrundinformationen).
- [30] M. I. Vinnik, R. S. Ryabova, *Zh. Fiz. Khim.* **1964**, *38*, 606.
- [31] G. Kortüm, W. Vogel, K. Andrussov in *Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution*, Plenum, New York, **1961**.
- [32] F. Eckert, I. Leito, I. Kaljurand, A. Kütt, A. Klamt, M. Diepenhofen, *J. Comput. Chem.* **2009**, *30*, 799.
- [33] pH für schwache Säuren: $\text{pH} = \frac{1}{2}(\text{p}K_s - \lg c_0)$, für mittelstarke Säuren: $\text{pH} = -\lg[-K_s/2 + (K_s^2/4 + K_s c_0)^{1/2}]$ und für starke Säuren: $\text{pH} = -\lg c_0$.