

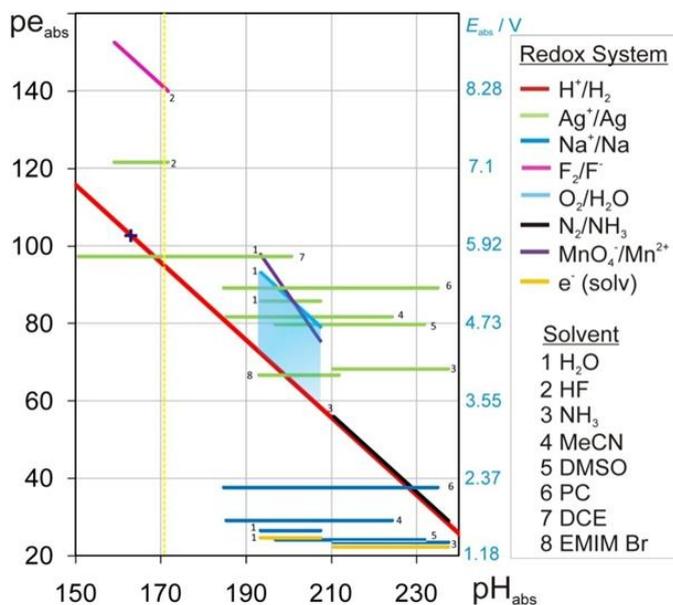
Vom absoluten pH-Wert und absoluten Redoxpotential zur protoelektrischen Potentialkarte

V. Radtke, D. Himmel, K. Pütz, S.K. Goll und I. Krossing

Wenn Redoxpotentiale oder pH-Werte in verschiedenen Medien miteinander in Beziehung gesetzt werden sollen, stößt man auf scheinbar unüberwindliche Schwierigkeiten. Neue Definitionen des Standardpotentials bzw. des pH-Wertes im Brønsted'schen Sinne zeigen die Lösung dieser Problematik auf. Sowohl in der Nernst- als auch in der Sørensen'schen pH-Gleichung sind *relative* chemische Potentiale redoxaktiver Spezies bzw. Protonen implizit enthalten. Das führt dazu, dass sich Redoxpotentiale und pH-Werte nur innerhalb desselben Mediums sinnvoll miteinander vergleichen lassen. Definitionen auf der Basis des *absoluten* chemischen Potentials von Elektron und Proton beseitigen dieses Hindernis. Die 2010 eingeführte absolute pH-Skala für Brønstedsäuren beruht auf dem absoluten chemischen Potential des Protons.¹⁾ Die Definition des absoluten pH Wertes pH_{abs}

$$pH_{abs} = -\frac{\mu_{abs}(H^+, \text{Medium})}{RT \ln 10} \quad p e_{abs} = -\frac{\mu_{abs}(e^-, \text{Medium})}{RT \ln 10}$$

erlaubt den direkten Vergleich von Aziditäten (Säurestärken) von Protonen, die in unterschiedlichen chemischen Umgebungen vorliegen, da das chemische Potential des Protons im Medium ($\mu(H^+, \text{Medium})$) eben von dieser Umgebung – dem Medium – direkt abhängig ist. Um Vergleichbarkeit zu erreichen, muss dem chemischen Potential ein universeller, d.h. von jeglichem Medium unabhängiger, Energie- bzw. Skalen-Nullpunkt zugewiesen werden. Als dieser Nullpunkt wird auf das chemische Potential des Protons in einem idealen Protonengas unter Standardbedingungen (1 bar, 298,15 K) festgelegt. Dieser Referenzzustand ist ein rein hypothetischer Zustand maximaler Azidität der Protonen. Analog führen wir die absolute $p e_{abs}$ -Skala für Redoxsysteme basierend auf dem absoluten chemischen Potential des Elektrons ein, womit der direkte Vergleich von Reduzitäten (Reduktionsstärken) von Elektronen in unterschiedlichen Medien möglich wird. Nullpunkt dieser Skala ist das chemische Potential des Elektrons in einem idealen Elektronengas bei 1 bar und 298,15 K. Sowohl die pH_{abs} - als auch die $p e_{abs}$ -Skala ist einheitenlos. pH_{abs} und $p e_{abs}$ -Skala werden zur protoelektrische Potentialkarte (PPM) zusammengefügt (Abb. unten). Der Vortrag zeigt aktuelle Entwicklungen auf.



Die protoelektrische Potentialkarte (PPM, von engl.: Protoelectric Potential Map) unter Standardbedingungen, d.h. für gelöste Spezies ist die Aktivität $a = 1 \text{ mol L}^{-1}$, für gasförmige Spezies der Druck $p = 1 \text{ bar}$; $T = 298,15 \text{ K}$. Linien kommen dadurch zustande, dass das gesamte Autoprotolysefenster eines Lösungsmittels gezeigt ist. Das linke Ende einer jeden Linie entspricht daher der Aktivität $a(H^+) = 1 \text{ mol L}^{-1}$ bzw. dem pH 0 in diesem Medium. Die rote Linie ist die Wasserstofflinie, sie ist lösungsmittelunabhängig. Die gelbe gestrichelte Linie markiert die Grenze zur Superazidität, das schwarze Kreuz zeigt das System $C_6H_7^+ Al_2Br_7^-$.

1) D. Himmel, S.K. Goll, I. Leito, I. Krossing, Angew. Chem., Int. Ed. 2010, 49, 6885. 2) D. Himmel, S.K. Goll, I. Leito, I. Krossing, Chem. Eur. J. 2011, 17, 5808. 3) F. Scholz, D. Himmel, L. Eisele, W. Unkrig, I. Krossing, Angew. Chem., Int. Ed. 2014, 53, 1689. 4) V. Radtke, D. Himmel, K. Pütz, S. Goll, I. Krossing, Chem. Eur. J. 2014, 20, 9194.