

## Bestimmung der Dissoziationskonstante von *p*-Nitrophenol

### Theorie

Die 1:1 wertige Säure *p*-Nitrophenol dissoziiert in wässriger Lösung gemäß dem Schema  $AH \rightleftharpoons H^+ + A^-$ . Mit dem Massenwirkungsgesetz ergibt sich die vom Medium, der Temperatur und dem Druck abhängige Dissoziationskonstante als Gleichgewichtskonstante  $K_c$ :

$$K_c = \frac{c_{H^+} \cdot c_{A^-}}{c_{AH}} \cdot \frac{1}{c^+}$$

Mit dem Dissoziationsgrad im Gleichgewicht  $\alpha$  ergeben sich die Konzentrationen zu

$$c_{A^-} = c_{H^+} = \alpha \cdot c_0 \text{ und } c_{HA} = c_0 - \alpha \cdot c_0$$

Das Massenwirkungsgesetz lässt sich somit wie folgt formulieren, wobei die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades  $\alpha$  vom pH-Wert bei konstanter Temperatur und konstantem Druck ersichtlich wird:

$$K_c = \frac{c_{H^+} \cdot \alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{c^+} \Rightarrow -\log K_c = -\log \frac{c_{H^+}}{c^+} - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha} \Rightarrow pK = pH - \log \frac{\alpha}{1 - \alpha}$$

Der *pK*-Wert, der negative dekadische Logarithmus der Dissoziationskonstanten  $K_c$ , dient der Klassifizierung der Säure- bzw. Basenstärke und liegt für schwache Säuren im Bereich zwischen 4 und 10. Zu seiner Bestimmung muss der pH-Wert und der Dissoziationsgrad  $\alpha$  bestimmt werden; dazu macht man sich beim farblosen *p*-Nitrophenol zunutze, dass das Phenolat-Anion gelb gefärbt ist.

Der Zusammenhang zwischen der Konzentration  $c_i$  des Stoffes  $i$  und der gemessenen Extinktion  $E_{i,\lambda}$  als Maß für die Lichtabsorption ist nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz durch  $E_{i,\lambda} = \log(I_0/I) = \varepsilon_{i,\lambda} \cdot c \cdot d$  gegeben, wobei  $\varepsilon_{i,\lambda}$  der von der Wellenlänge abhängige dekadische Extinktionskoeffizient und  $d$  die durchleuchtete Schichtdicke ist. In stark alkalischen Lösungen ist *p*-Nitrophenol vollständig dissoziiert, somit ist  $E_0 = \varepsilon_{A^-} \cdot c \cdot d$ . Damit ergibt sich der Dissoziationsgrad  $\alpha$  zu

$$\alpha = \frac{c_{A^-}}{c_0} = \frac{E}{E_0}$$

### Versuch

Ziel des Versuches war die Bestimmung der Abhängigkeit der Extinktion  $E$  von der Konzentration an *p*-Nitrophenol in einer Lösung, des Dissoziationsgrades  $\alpha$  vom pH-Wert einer *p*-Nitrophenollösung und die Ermittlung des *pK*-Wertes für *p*-Nitrophenol, wobei alle photometrischen Messungen mit einem Zweistrahl-spektralphotometer durchgeführt wurden.

Zuerst wurde die Abhängigkeit der Extinktion  $E$  von der Wellenlänge  $\lambda$  für eine alkalische Lösung von *p*-Nitrophenol betrachtet und das Absorptionsmaximum bei  $\lambda = 400$  nm ermittelt, alle weiteren Messungen wurden bei dieser Wellenlänge durchgeführt.

Bei der Untersuchung der Abhängigkeit der Extinktion  $E$  und des Dissoziationsgrades  $\alpha$  vom pH-Wert, der bei gleicher Konzentration an *p*-Nitrophenol durch Pufferlösungen eingestellt wurde, ergaben sich folgende Werte:

Nummer	pH	$\underline{E}_1$	$\underline{E}_2$	$\underline{E}_3$	$\underline{E}$	$\underline{\alpha}$	$\underline{pK}$
0	–	0,610	0,590	0,600	0,600	1,000	–
1	6,15	0,099	0,098	0,097	0,098	0,163	6,8
2	6,52	0,169	0,170	0,171	0,170	0,283	6,9
3	6,92	0,289	0,281	0,285	0,285	0,475	6,9
4	7,04	0,316	0,326	0,318	0,320	0,533	6,9
5	7,24	0,406	0,403	0,406	0,405	0,675	6,9
6	7,69	0,512	0,505	0,510	0,509	0,848	6,9
							$\varnothing = \underline{6,9}$

Aus der Auftragung des Dissoziationsgrades  $\alpha$  gegen den pH-Wert ist ersichtlich, dass für saure Lösungen der Dissoziationsgrad klein ist und sich in stark alkalischen Lösungen 100% asymptotisch nähert. Dies lässt sich dadurch erklären, dass im Sauren ein hoher  $H^+$ -Überschuss existiert, der eine Dissoziation behindert, im

Neutralen ändert sich das Verhältnis gravierend, während im stark Alkalischen die Dissoziation durch eine geringe  $H^+$ -Konzentration begünstigt wird.

Der  $pK$ -Wert ergibt sich zu  $pK=6,9$ , dies entspricht einer Abweichung vom Literaturwert  $pK_{Lit.}=7,15$  um 3,1%. Nimmt man  $|\Delta E|$  und  $|\Delta E_0|$  zu 0,01 und  $|\Delta pH|$  zu 0,1 an, d.h. zu jeweils einem Skalenteil, so ergibt sich der theoretische Fehler für den  $pK$ -Wert exemplarisch für die dritte Messung wie folgt:

$$\Delta pK = \Delta pH + \frac{1}{2,303} \cdot \left( \left| \frac{\partial \ln E}{\partial E} \cdot \Delta E \right| + \left| \frac{\partial \ln E_0 - E}{\partial E} \cdot \Delta E \right| + \left| \frac{\partial \ln E_0 - E}{\partial E_0} \cdot \Delta E_0 \right| \right),$$

$$\Delta pK = \Delta pH + \frac{1}{2,303} \cdot \left( \left| \frac{\Delta E}{E} \right| + \left| \frac{-\Delta E}{E_0 - E} \right| + \left| \frac{\Delta E_0}{E_0 - E} \right| \right) = \Delta pH + 2,303 \cdot \left( \left| \frac{\Delta E}{E} \right| + 2 \cdot \left| \frac{\Delta E}{E_0 - E} \right| \right),$$

$$\Delta pK = 0,1 + \frac{1}{2,303} \cdot \left( \left| \frac{0,01}{0,285} \right| + 2 \cdot \left| \frac{0,01}{0,600 - 0,285} \right| \right) = \underline{\underline{0,143}},$$

$$\left| \frac{\Delta pK}{pK} \right| = \underline{\underline{2,1\%}} \Rightarrow pK = \underline{\underline{6,9 \pm 0,14}}.$$

Der tatsächliche relative Fehler liegt demzufolge im Bereich des theoretischen relativen Fehlers, womit eine ausreichend gute Messung gelungen ist.

Die Abhängigkeit der Extinktion  $E$  von der  $p$ -Nitrophenolkonzentration in 0,1 molarer Natronlauge ergibt sich gemäß der Auftragung folgender Werte als linear, wie nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz zu erwarten ist, das somit für diesen Versuch genau genug gilt:

$c / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	$\underline{E}_1$	$\underline{E}_2$	$\underline{E}_3$	$\bar{E}$
$4,0 \cdot 10^{-6}$	0,063	0,063	0,061	0,062
$1,0 \cdot 10^{-5}$	0,157	0,161	0,162	0,160
$2,5 \cdot 10^{-5}$	0,400	0,400	0,400	0,400
$4,0 \cdot 10^{-5}$	0,644	0,635	0,641	0,640
$5,0 \cdot 10^{-5}$	0,796	0,801	0,803	0,800

Nachstehend wird mittels der Dissoziationskonstanten  $K_c = 10^{-6,9} = 1,26 \cdot 10^{-7}$  der Dissoziationsgrad  $\alpha$  für verschiedene Konzentrationen an  $p$ -Nitrophenol in wässriger Lösung mittels dem Verdünnungsgesetz von Oswald berechnet:

a) Für  $c_0 = 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ist die Eigendissoziation des Wassers zu vernachlässigen, somit:

$$K_c = \frac{c_{H^+} \cdot \alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{c^+} \Leftrightarrow K_c = \frac{c_0 \cdot \alpha^2}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{c^+} \Rightarrow 0 = c_0 \cdot \alpha^2 + \alpha \cdot K_c - K_c \Rightarrow \alpha = \underline{\underline{0,03}}.$$

b) Für  $c_0 = 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  muss die Eigendissoziation des Wassers mitberücksichtigt werden:

$$K_c = \frac{c_{H^+} \cdot \alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{c^+} \Leftrightarrow K_c = \frac{(\alpha \cdot c_0 + 1 \cdot 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}) \cdot \alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{c^+} \\ \Rightarrow 0 = c_0 \cdot \alpha^2 + \alpha \cdot (K_c + 1 \cdot 10^{-7}) - K_c \Rightarrow \alpha = \underline{\underline{0,25}}.$$

c) Für  $c_0 = 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  ist die Hydronenkonzentration aus der Dissoziation des  $p$ -Nitrophenols gegenüber der Hydronenkonzentration aus der Eigendissoziation des Wassers zu vernachlässigen, somit:

$$K_c = \frac{c_{H^+} \cdot \alpha}{1 - \alpha} \cdot \frac{1}{c^+} \Leftrightarrow \alpha = \frac{K_c \cdot c^+}{c_{H^+} + K_c} = \frac{10^{-6,933}}{1 \cdot 10^{-7} + 10^{-6,933}} = \underline{\underline{0,54}}.$$

Es ist ersichtlich, dass mit abnehmender Konzentration der Dissoziationsgrad ansteigt, wie dies auch in praxi zu beobachten war.