

Lernvoraussetzungen:

Säure-Base-Theorie nach Brönstedt, MWG, pK-Werte; Elektronegativität, induktiver Effekt, elektrostatische Anziehung.

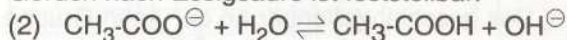
Lösungserwartungen:

zu a) Beim Auflösen von Ammoniumacetat in Wasser bilden sich Ammonium-Kationen, NH_4^{\oplus} , und Acetat-Anionen, $\text{CH}_3\text{-COO}^{\ominus}$.

Bei der Zugabe von Natronlauge zu der wässrigen Lösung wird das Ammonium-Kation als schwache Säure deprotoniert. Es riecht nach Ammoniak (Schema 1):



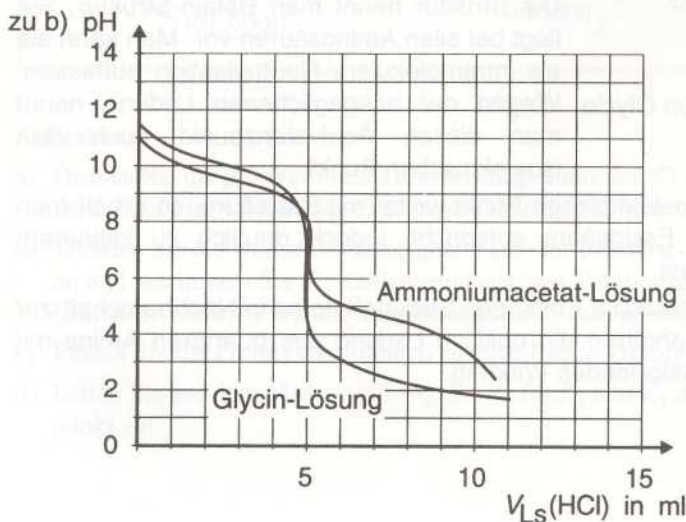
Im Verlauf der Titration mit Salzsäure wird Ammoniak wieder zu Ammonium-Ionen protoniert, der Geruch nach Ammoniak verschwindet. Dagegen wird nun die Protolyse der schwachen Essigsäure zurückgedrängt (Schema 2), der Geruch nach Essigsäure ist feststellbar:



Der Kurvenverlauf zeigt zwei pK-Werte, einen bei $\text{pK} = 9,6$ und einen bei $\text{pK} = 4,6$. Diese liegen nahe bei den pK-Werten von Ammoniak und Essigsäure. Es scheint sich demnach um die Titration zweier, voneinander unabhängiger Säure-Basen-Paare zu handeln (Reaktionsschemata 1 u. 2).

System: $\text{NH}_4^{\oplus} / \text{NH}_3$ $\text{pK} = 9,25$

System: $\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^{\ominus}$ $\text{pK} = 4,75$



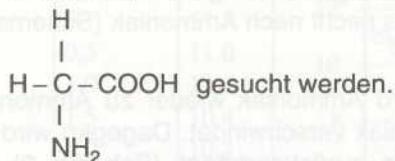
Gegenüberstellung der Titrationskurven von Ammoniumacetat- und Glycin-Lösungen

Lösungserwartungen (Fortsetzung):

zu c) Legt man die beiden Titrationsdiagramme von alkalischer Ammoniumacetat- und Glycin-Lösung übereinander, so fallen folgende Unterschiede auf:

1. Beim Glycin ist der pK -Wert der Amin-Gruppe [$pK(-NH_2) = 10,0$] gegenüber dem des Ammoniaks [$pK(NH_3) = 9,25$] zu größerem Zahlenwert verschoben.
2. Beim Glycin ist der pK -Wert der Acetat-Gruppe [$pK(-COO^-) = 2,5$] gegenüber dem der Essigsäure [$pK(CH_3-COOH) = 4,75$] zu kleinerem Zahlenwert verschoben.

Ursache für die unterschiedlichen pK -Werte müssen in der Struktur des Glycins



Titriert man vom alkalischen Medium her, so wird zunächst ein Proton an das Anion des Glycins angelagert. Das geschieht offenbar an der Amin-Gruppe, wie sich aus der Lage des pK -Wertes nahe dem des Ammoniaks schließen lässt. Die Amin-Gruppe im Glycin ist jedoch augenscheinlich eine stärkere Base, was wohl durch die in unmittelbarer Nähe befindliche Acetat-Gruppe $-COO^-$ bewirkt wird. Ihre negative Ladung bewirkt eine zusätzliche elektrostatische Anziehung auf das Proton.

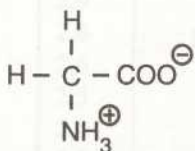


Abb.: Betain-Struktur von Glycin

Am Äquivalenzpunkt ($V = 5 \text{ ml}$) liegt Glycin demnach in der Lösung als Zwitterion vor. Die Struktur nennt man Betain-Struktur. Sie liegt bei allen Aminosäuren vor. Man kann sie als intramolekulare Neutralisation auffassen. Wegen der ausgeglichenen Ladung nennt man diesen Äquivalenzpunkt auch den isoelektrischen Punkt.

Titriert man über den isoelektrischen Punkt weiter mit Salzsäure, so erhält man den pK -Wert, der der Essigsäure entspricht, jedoch deutlich zu kleinerem Zahlenwert verschoben ist.

Ursache hierfür ist der induktive Effekt des Stickstoffatoms in Nachbarschaft zur Carboxyl-Gruppe, zum anderen die positive Ladung des quartärenamins mit seiner elektrostatisch abstoßenden Wirkung.