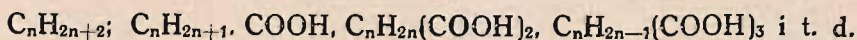


KWASY.

Kwasem, określając go chemicznie, nazywamy związek, który z zasadą tworzy sól i wodę; według teorii elektrolitycznej dysocjacji kwasem jest każde połączenie, dające w roztworze wodnym jon wodorowy. Pośród ciał organicznych związki, zawierające

w swych cząsteczkach grupy karboksylowe $\begin{array}{c} \text{C}=\text{O} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$, są gromadą najważniejszą, odpowiadającą tym określeniom.

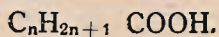
Związki te wyprowadzić możemy od węglowodorów przez zamianę wodoru na grupy karboksylowe, a więc:



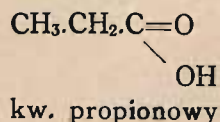
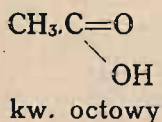
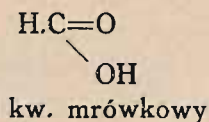
W całej cząsteczce kwasu tylko wodór, znajdujący się w karboksylu, posiada charakter wodoru kwasowego: jest zdolny do wymiany na metal. Stąd liczba grup karboksylowych w cząsteczce jest miarą zasadowości kwasu.

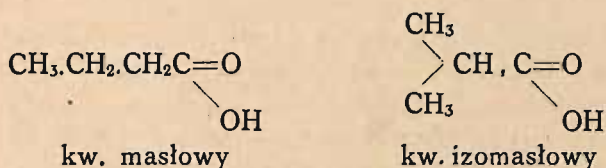
Kwasy organiczne stanowią bardzo ważną gromadę związków; spotykamy je w przyrodzie żywej, tak w stanie wolnym, jak i w znacznej liczbie i różnorodności pochodnych; dzięki temu posiadają kwasy duże znaczenie w przemyśle i w życiu codziennem. Dzielimy je, według liczby grup charakterystycznych, jaką w cząsteczce zawierają, na jednokarboksylowe, dwukarboksylowe i t. d.

Kwasy jednokarboksylowe.

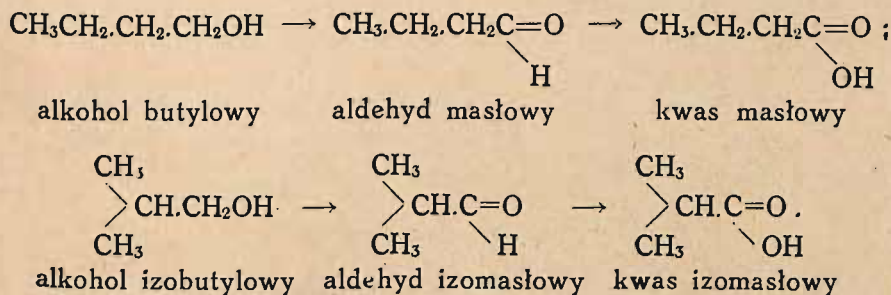


Kwasy jednokarboksylowe nazywamy inaczej od pierwszego ich przedstawiciela kwasami szeregu kwasu mrówkowego, lub tłuszczowemi, gdyż pewne z nich wchodzi w skład tłuszczów. Początkowe człony szeregu są nast.:





Izomerja. Liczba odmian izomerycznych kwasów jednokarboksylowych odpowiada liczbie odmian jednokarbonylowych aldehydów, lub, co na jedno wynosi, jednowodorotlenowych alkoholów pierwszorzędnych o tej samej zawartości atomów węgla i analogicznej budowie, jak kwas, a wypływa to stąd, że, jak już wiemy, kwasy są bezpośrednimi produktami utlenienia aldehydów, aldehydy zaś — alkoholów pierwszorzędnych. Tak więc, pierwszym z szeregu, występującym w dwóch izomerach, będzie kwas o czterech węglach w cząsteczce, gdyż odpowiadają mu dwa aldehydy, a im dwa alkohole pierwszorzędne:



Podobnie jak alkohole, dzielimy też i kwasy na pierwszo, drugo i trzeciorzędne, w zależności od tego, czy grupa karboksylowa połączona jest z węglem, mającym przy sobie dwa wodory, jeden wodór, lub nie posiadającym go zupełnie.

Słownictwo. Najczęściej używane nazwy kwasów zostały nadane na podstawie ich pochodzenia lub wybitniejszej własności fizycznej. Pierwszy z szeregu — mrówkowy otrzymał swą nazwę dlatego, że znajduje się w mrówkach i nawet był z nich dawniej w sposób barbarzyński otrzymywany; kwas octowy miano swe zawdzięcza zapachowi i smakowi ostremu, οξής — po grecku — ostry; czwarty kwas z szeregu spotyka się w niewielkiej ilości jako ester w maśle, stąd — masłowy. Ma on już sam, jak i idące za nim w szeregu kwasy ciekłe, wygląd tłustawego płynu. Dlatego to trzeci

kwasy z kolei nazwano od greckiego $\pi\rho\omicron$ — przed i $\pi\acute{\iota}\omega\nu$ — tłusty propionowym. Nazwy dalszych kwasów znajdują się w tabelce ich własności fizycznych. Począwszy od C_6 nazywamy je, jeżeli nie chodzi nam o odmiany izomeryczne, kwasami heksylowymi, heptylowymi i t. d. W słownictwie więcej racjonalnem wziąć można za jego podstawę kwas octowy, podobnie, jak metan w nomenklaturze węglowodorów, a karbinol w alkoholach. Wówczas dla każdego kwasu jednokarboksylowego znajdziemy odpowiednią nazwę, jako dla pochodnej kwasu octowego, np. kwas masłowy nazwiemy etylooctowym, izomasłowy — dwumetylooctowym. Według słownictwa Genewskiego nazwa kwasu tworzy się z wyrazu kwas i odpowiedniego węglowodoru w formie przymiotnikowej, a zatem: kwas metanowy, etanowy, propanowy, butanowy, metylopropanowy (CH_3 , CH , $COOH$)

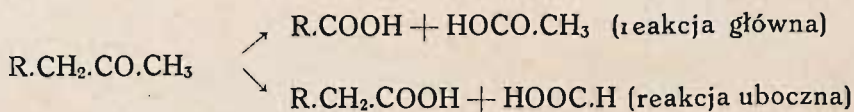
i t. d.



Otrzymywanie.

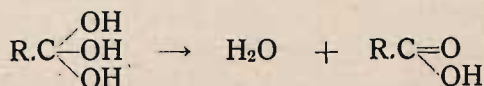
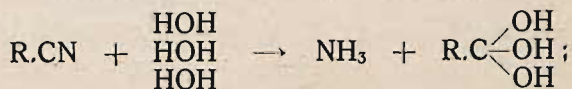
1. Z alkoholów pierwszorzędnych i aldehydów przez ich utlenienie.

2. Z ketonów przez ich utlenienie; w praktyce używane bywają ketony, mające z jednej strony grupy karbonylowej łańcuch prosty, z drugiej — grupę metylową:



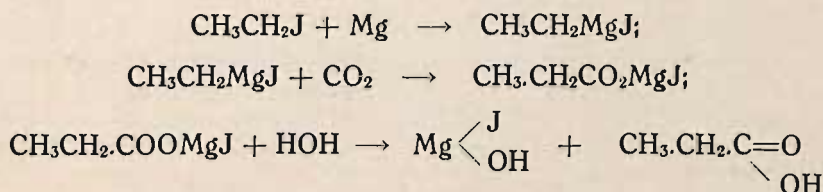
3. Z pochodnych chlorowcowych węglowodorów:

a) przechodząc przez nitryle, z których następnie pod wpływem wody (z dodatkiem kwasu, lub zasady) wytwarzają się kwasy:



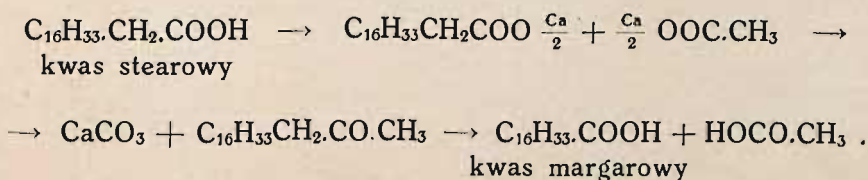
b) przez wytworzenie haloidków alkylomagnezowych, ich

współdziałanie z dwutlenkiem węgla i rozkład powstałego produktu wodą:



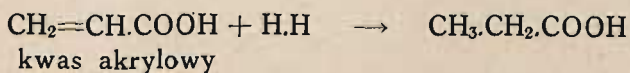
Sposób powyższy prowadzi do otrzymania kwasu bogatszego o jeden atom węgla od wyjściowej pochodnej chlorowcowej. Zastosowanie metody następnej daje wynik odwrotny.

4. Z kwasów przez wytworzenie ich soli wapniowych, zmieszanie z octanem wapnia, poddanie suchej destylacji i utlenienie otrzymanego ketonu:



W ten sposób z kwasu stearowego (C_{18}) otrzymuje się kwas o jeden atom węgla od niego uboższy — margarowy (C_{17}); powtarzając z nim znowu ten sam szereg operacji, dojdziemy do kwasu palmitowego (C_{16}) i t. d. Istotnie kolejne te przejścia zostały w swoim czasie zrealizowane (K r a f f t) od C_{18} aż do C_9 , co ustaliło tą drogą budowę normalną tych kwasów, a zatem i ich homologię.

5. Przejście od kwasów nienasyconych: zapomocą ich redukcji wodorem w obecności katalizatorów:



6. Otrzymywanie kwasów jednokarboksylowych z pewnych dwukarboksylowych oraz ketonokwasów będzie omówione w rozdziałach, dotyczących tych związków.

Własności fizyczne.

Tabelka własności fizycznych kwasów normalnych.

N A Z W A	W z ó r	T e m p e r a t u r a		Ciężar właściwy
		topnienia	wrzenia	
Kw. mrówkowy	H.COOH	8,3	101	1,21
„ octowy . .	$\text{CH}_3.\text{COOH}$	16,7	118	1,05
„ propionowy	$\text{CH}_3.\text{CH}_2\text{COOH}$	—22	141	1,01
„ masłowy .	$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_2.\text{COOH}$	—7,5	163	0,97
„ walerjanowy	$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_3.\text{COOH}$		186	0,95
„ kapronowy .	$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_4.\text{COOH}$	—2	205	0,94
„ enantowy .	$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_5.\text{COOH}$	—10	223	0,92
„ kaprylowy .	$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_6.\text{COOH}$	16	237	0,91
„ palmitowy .	$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_{14}.\text{COOH}$	62	268 (100 mm)	
„ margarowy	$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_{15}.\text{COOH}$	60	277 (100 „)	
„ stearowy .	$\text{CH}_3.(\text{CH}_2)_{16}.\text{COOH}$	69	287 (100 „)	

Kwasy jednokarboksylowe w niższych swych przedstawicielach — to ciecze, w wyższych — ciała stałe. Ostry i przenikliwy zapach początkowych członów szeregu, ze wzrostem liczby atomów węgla w cząsteczce, słabnie; stałe kwasy zapachu nie posiadają.

Temperatury topnienia, pomijając kilka kwasów początkowych, wykazują, jak to można z powyższej tabelki zauważyć, pewną ciekawą regułę, a mianowicie, że człon o parzystej liczbie atomów węgla topi się wyżej od swych sąsiadów z liczbą nieparzystą; przyczyna tego zjawiska, z którym spotkamy się i w kwasach dwukarboksylowych, dotychczas nie jest wyjaśniona. Tak w kolumnie kwasów parzystych, jak i nieparzystych, temperatury topnienia wzrastają w miarę zwiększania się ciężaru cząsteczkowego. Temperatury wrzenia, idąc od początku wdół, są coraz wyższe; kwasy o budowie normal-

nej wrą wyżej, niż ich izomery. Ciężar właściwy stopniowo maleje; dla pierwszych trzech kwasów jest on większy od 1. W temperaturach niewiele wyższych od wrzenia pewne kwasy posiadają gęstość pary, wskazującą na ich asocjację. Niższe kwasy rozpuszczają się w wodzie w każdym stosunku, rozpuszczalność ta w miarę zwiększania się łańcucha jest coraz mniejsza, tak że wyższe kwasy są w niej nierozpuszczalne; w alkoholu i w eterze kwasy jednokarboksylowe rozpuszczają się dobrze. Rozpuszczaniu się w wodzie początkowych członów szeregu towarzyszą zjawiska cieplne i kontrakcja objętości—tworzą się wodniki. Wodnikowi kwasu octowego przypisywano

wzór: $\text{CH}_3\text{C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{OH} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$, chcąc widzieć w nim kwas ortoocetowy, pogląd ten

jednak po przeprowadzeniu odpowiednich badań fizykochemicznych okazał się niesłusznym.

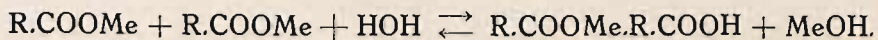
Właściwości chemiczne.

1. Reakcje, dotyczące wodoru grupy COOH.

a) Sole. Chcąc wytworzyć sole silnych kwasów mineralnych, możemy łatwo i szybko dojść do celu, roztwarzając w nich metale, a więc np. gdy wrzucimy do odpowiednio rozcieńczonego kwasu solnego lub siarkowego cynk, czy też żelazo — obficie wydziela się wódór i powstaje chlorek względnie siarczan cynkowy lub żelazawy. Jeżeli taką samą próbę wykonamy z kwasami organicznymi, to pokaze się, że już nawet z pierwszymi w szeregu szybkość wydzielania się wodoru będzie bardzo niewielka, z kwasami zaś o dłuższych łańcuchach reakcja przebiegać będzie niezmiernie wolno. To doświadczenie dowodzi słabości kwasów organicznych i uczy zarazem, że powyższy sposób otrzymywania z nich soli w praktyce się nie nadaje. To też sole kwasów organicznych wytwarzamy przez wysycenie tych kwasów tlenkami metali albo węglanami.

Blizsze zapoznanie się z solami organicznymi doprowadza do wniosku, że oprócz soli obojętnych, jedynie przez teorię przewidywanych, występują w wielu wypadkach zespoły, mające charakter soli kwaśnych. Dla zjawiska tego nie znajdujemy innego wytłumaczenia, jak tylko przypuszczenie, że tego rodzaju sole kwaśne składają się z cząsteczki soli obojętnej i cząsteczki kwasu, grającej rolę taką, jak woda krystalizacyjna: R.COOMe . R.COOH . Sole te, gorzej od odpowiednich obojętnych, rozpuszczalne w wodzie oraz mające

zdolność dawania z nią piany, otrzymujemy: przez wysycenie pewnej ilości kwasu połową, potrzebnej do wytworzenia soli obojętnej, ilości materiału zasadowego, przez rozpuszczanie soli obojętnych w odpowiednich kwasach i przez ich hydrolizę:



Omawianie soli obojętnych rozpoczniemy od soli metali alkalicznych. Związki te są w wodzie rozpuszczalne, a krystalizują dobrze tylko mrówczany, octany i propioniany alkaliczne. Sole sodowe i potasowe wyższych kwasów jednokarboksylowych, a głównie kwasu palmitowego $C_{16}H_{32}O_2$, noszą nazwę mydeł.

Przez hydrolizę tłuszczów w odpowiednich warunkach zapomocą węglanu sodowego, ługu sodowego lub potasowego, która tylko w tym wypadku, nie zaś w całym mnóstwie innych, jak to czynią nie-słusznie, może być nazwana zmydleniem, otrzymujemy mydło klejowe; potasowe — jest masą gęstą, półpłynną, stąd nazywa się mydłem miękkim. Działając na otrzymany w ten sposób roztwór mydła sodowego solą kuchenną, czyli wysalając je, powodujemy jego nierozpuszczalność w wodzie, wskutek czego wydziela się w postaci stałej, „twardej”, znanej pod nazwą mydła wysalanego lub ziaarnowego. Mydło potasowe, poddane tej samej operacji, przechodzi najprzód, dzięki reakcji podwójnej wymiany, w sodowe. Mydło to można zabarwiać na różne kolory, dodawać pachnidła, środków leczniczych lub tłuszczu. Służy ono tak nam, jak i w gospodarstwie domowym, do mycia i prania; mydło potasowe, stosowane też w pewnych razach do mycia, używa się również w przemyśle, potrzebne jest np. przy wyrobie sukna. Mydło znane jest bardzo dawno; w Polsce było już dosyć rozpowszechnione w początkach 14-go wieku. Jego myjące działanie objaśniano dawniej zapomocą procesów chemicznych, opierając się na tem, że pod wpływem znacznej ilości wody zachodzi rozpad hydrolityczny soli obojętnej na sól kwaśną i wolny ług; ten, działając na tłuszcz, pokrywający skórę i zmieszany z brudem, rozkłada go, a tworząca się piana sprzyja mechanicznie usuwaniu części stałych. Obecnie upatrują przyczynę tych własności mydła w jego stanie koloidalnym, powodującym zmniejszenie się napięcia powierzchniowego wody, a przez to umożliwienie jej wejścia w lepszą styczność ze skórą.

Sole ołowiawe wytwarzają z tłuszczów w celu zużytkowania ich jako plastry.

Sole metali ziem alkalicznych niższych kwasów są w wodzie rozpuszczalne; maślan wapnia rozpuszcza się znacznie gorzej w wodzie gorącej, niż w zimnej, izomaślan zachowuje się normalnie; sole tychże metali wyższych kwasów są nierozpuszczalne. Na tej ich własności polega zastosowanie roztworu mydła do badań na twardość wody: tworzący się osad jest mydłem wapiennym.

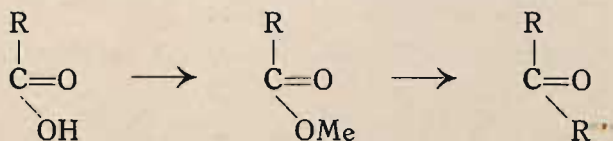
Srebro daje sole tylko obojętne, dobrze rozpuszczalne w wodzie gorącej, a źle w zimnej, wskutek czego można je łatwo przez krystalizację z wody oczyścić; kryształy nie zawierają wody krystalizacyjnej. Te cechy pozwalają na korzystanie z soli srebrowych w pewnych wypadkach do analizy kwasów. Mrówczan srebra rozkłada się na świetle.

b) Tworzenie estrów.

Reakcja ta była już rozpatrzona poprzednio (patrz str. 56); o estrach będzie jeszcze mowa dalej, w rozdziale specjalnie im poświęconym.

2. Reakcje, dotyczące grupy OH.

Reakcje tego rodzaju są liczne i różnorodne; przez zamianę grupy wodorotlenowej w karboksylu na inne reszty powstają ważne pochodne kwasów, jak np. bezwodniki, chlorobezwodniki, aminy kwasowe. Związki te rozpatrywać będziemy później dosyć szczegółowo. Tworzenie się ketonów z kwasów, zaznaczone poprzednio (patrz. str. 84) może być uważane za jedną z reakcyj tego typu:



3. Reakcje, niweczące grupę COOH.

a) Redukcja kwasów. W stosunku do środków redukujących kwasy zachowują się odpornie; ogrzewane w zalutowanych rurach ze znacznym nadmiarem jodowodoru dają małe ilości, odpowiadającego każdemu z nich budową i zawartością węgla, węgłowodoru nasyconego.

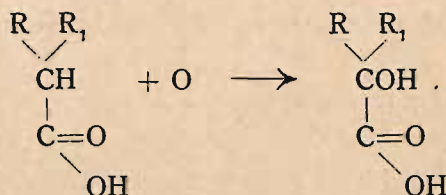
b) Elektroliza. Była ona już omówiona z okazji otrzymywania w ten sposób węglowodorów nasyconych (patrz str. 27), jak również i reakcja następna.

c) Ogrzewanie kwasów z wodorotlenkiem sodowym.

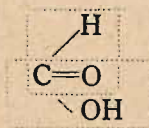
d) Działanie kwasu siarkowego. Z kwasów jednokarboksylowych, ogrzewanych ze stężonym kwasem siarkowym, wydziela się dwutlenek węgla. Wyjątki pod tym względem stanowią kwasy trzeciorzędne i kwas mrówkowy, z nich bowiem wydziela się tlenek węgla.

4. Reakcje łańcucha.

a) Utlenianie. Jedną z cech charakterystycznych kwasów organicznych jest ich odporność w stosunku do środków utleniających. W kwasie octowym rozpuszcza się na zimno, nie zmieniając go, bezwodnik chromowy, i roztwór taki służy do utleniania innych związków organicznych. Tylko kwasy drugorzędne podlegają utlenieniu łatwo, dając alkoholokwasy:



Kwas mrówkowy również utlenia się bardzo łatwo, a przyczyna tego, jak wskazuje wzór:



tkwi w jego dwoistym charakterze kwasu i aldehydu.

b) Działanie chlorowców. Pod działaniem na kwasy chloru lub bromu z dodatkiem jodu, również czerwonego fosforu, jako katalizatorów, wytwarzają się chloro albo bromokwasy; z nich, przez podwójną wymianę z jodkiem potasowym, w większości wypadków można przejść do jodokwasów. Są to związki, w których jeden lub kilka atomów wodoru w łańcuchu zostały zastąpione przez chlorowiec. Ich obecność w cząsteczce kwasu powoduje wzmocnienie kwa-

sowości; zjawisko to występuje silniej w chloro niż w bromo i jodo-
kwasach, wzrasta w miarę zwiększania liczby atomów chlorow-
ca, zależne jest również od jego położenia względem grupy karbo-
ksylowej: chlorowiec w pozycji α wywołuje natężenie największe.
Powyższe ilustruje zestawienie stałych dysocjacji elektrolitycznej
(K) kwasu octowego i jego pochodnych chlorowcowych:

N A Z W A	W z ó r	K
Kwas octowy	$\text{CH}_3.\text{COOH}$	$0,18.10^{-4}$.
" jednochlorooctowy . .	$\text{CH}_2\text{Cl}.\text{COOH}$	$15,5.10^{-4}$.
" jednobromooctowy . .	$\text{CH}_2\text{Br}.\text{COOH}$	$13,8.10^{-4}$.
" jednojodoctowy . .	$\text{CH}_2\text{J}.\text{COOH}$	$0,75.10^{-4}$.
" dwuchlorooctowy . .	$\text{CHCl}_2.\text{COOH}$	514.10^{-4} .
" tróchlorooctowy . .	$\text{CCl}_3.\text{COOH}$.	3000.10^{-4} .

Te pochodne kwasów służą do rozmaitych syntez, gdyż chloro-
wiec jest podatny do wymiany. Ich estry działają drażniaco na błony
śluzowe; z tej własności są one podobne do chlorowanych ketonów
(patrz str. 105).

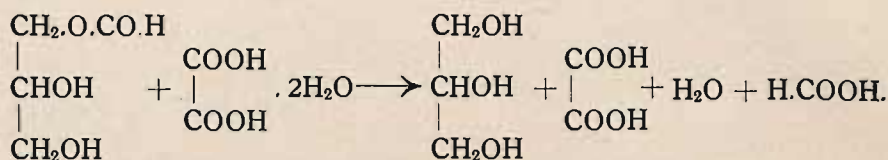
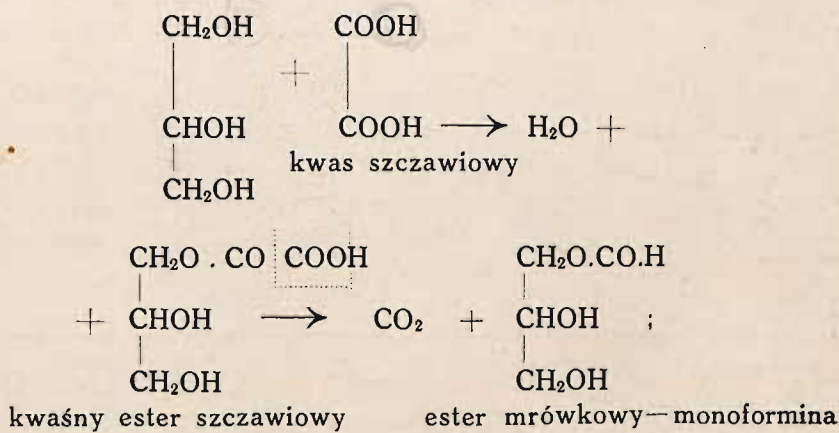
Ważniejsze kwasy jednokarboksyłowe.

Kwas mrówkowy, $\text{H.C}=\text{O}$. W stanie wolnym spotyka
 $\searrow \text{OH}$

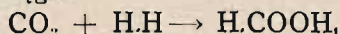
się w przyrodzie; znajdujemy go np. w pewnych owadach, w pokrzy-
wie parzącej.

Przemysłowo, w celu zużycia głównie w farbiarstwie i garbar-
stwie, otrzymują go przez ogrzewanie do wyższych temperatur (200°)
wodorotlenku sodowego i tlenku węgla; z wytworzonego bezpośred-
nio mrówczanu sodowego zapomocą kwasu siarkowego uzyskują wol-
ny kwas mrówkowy. Metodzie przytoczonej ustąpił miejsca sposób
dawniejszy, którym można z powodzeniem posilkować się w pra-
cowni, a polegający na ogrzewaniu kwasu szczawiowego z gliceryną.
Jako rezultat współdziałania tych dwóch związków możemy, zależ-
nie od warunków, otrzymać kwas mrówkowy, albo nienasycony al-
kohol allyłowy, $\text{CH}_2=\text{CH}.\text{CH}_2\text{OH}$. Gdy zastosujemy krystaliczny

kwask szczawiowy i w odpowiednim czasie dodamy nową jego porcję, to przebieg reakcji będzie nast.: wytworzenie się kwaśnego estru szczawiowego, przejście, wskutek wydzielania się dwutlenku węgla, w ester mrówkowy — monoforminę, jej rozkład pod wpływem wody, zawartej w nowej ilości kwasu szczawiowego, na wolny kwas mrówkowy i glicerynę, która w ten sam sposób może reagować na nowo:



Kwas mrówkowy otrzymać można i drogami innemi, np.: przez redukcję dwutlenku węgla:



przez działanie wody na cyjanowodór, jako na odpowiadający mu nityl:

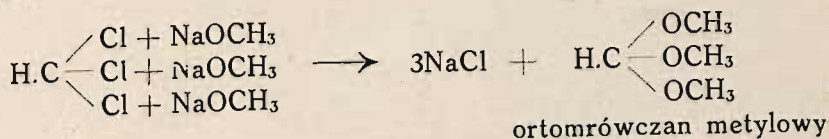


Kwas mrówkowy występuje jako ciecz bezbarwna o silnym, bardzo ostrym zapachu, wrze w temp. 101°, zestalony topnieje w temp. 8,3°, posiada cięż. wł. = 1,22. Małe jego ilości wywołują na skórze bąble, większe powodują rany. Jest to, w porównaniu z innemi analogami, kwas silny; jego stała dysocjacji elektrolitycznej jest zgórá

10 razy większa od stałej kwasu octowego. W wodzie rozpuszcza się bez ograniczenia.

Aczkolwiek wolny kwas ortomrówkowy: $\text{H.C} \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ nie istnieje,

je, to jednak znamy jego estry, otrzymywane z chloroformu i alkoholów:



Kwas octowy, $\text{CH}_3\text{C} \begin{matrix} \text{O} \\ \text{OH} \end{matrix}$. Spotykamy go w przyro-

dzie w małych ilościach w postaci pewnych soli i estrów. Jego roztwory, powstałe wskutek skwaśnienia wina lub piwa, poznano w odległej starożytności. Obecnie wiemy, że kwaśnienie to polega na utlenieniu zawartego w tych napojach alkoholu tlenem powietrza, którego przenośnikami są bakterie octowe. Wytworzony w ten sposób roztwór 4 — 10% kwasu octowego nazywamy octem; gdy pochodzi on z wina, to jest, jako przyprawa do potraw, ceniony najwięcej, gdyż obok kwasu octowego i wody zawiera jeszcze niewielkie ilości różnorodnych substancji, znajdujących się w winie, które nadają mu specjalny odcień smaku i przyjemny zapach. Zamieniając wino 6 — 10 procentowym alkoholem z dodatkiem pożywek (piwo, wyciąg słodowy), niezbędnych dla wzrostu bakterij i przepuszczając wolno tę mieszaninę przez specjalną kadź drewnianą, napełnioną wiórkami bukowymi, nasyconymi starym octem, zawierającym bakterie octowe, uzyskujemy po jednym przepuszczeniu płynu, jeżeli fabrykacja ma miejsce w temp. około 35°, dzięki dużej powierzchni zetknięcia się alkoholu z powietrzem, od razu ocet stołowy. Sposób ten nosi nazwę metody szybkiego octowania. Stężony kwas octowy otrzymujemy inaczej. Wiemy już, że jednym z produktów suchej destylacji drzewa jest kwas octowy (patrz str. 35). Pozostaje on w kotle jako octan wapniowy po oddestylowaniu wody wraz z acetonem i alkoholem metylowym. Sól tę rozkładają stężonym kwasem siarkowym i surowy wolny kwas przerabiają zapomocą rektyfikacji na kwas octowy „lodowaty” (95% kwasu), lub na „esencję octową”

(80% kwasu). Według metody najnowszej (1915) produktem wyjściowym jest acetylen, z którego przez uwodnienie otrzymujemy aldehyd octowy (patrz str. 64), a z niego kwas octowy.

Zupełnie bezwodny kwas octowy jest ciałem stałym, krystalicznym, topniejącym w temp. $16,7^{\circ}$, wrzącym w temp. 118° ; posiada silny przenikliwy zapach, jego para pali się płomieniem niebieskawym. Działa na skórę podobnie jak kwas mrówkowy, w roztworach stężonych jest dla organizmu trujący.

Kwas octowy używa się w laboratorium jako dobry rozpuszczalnik dla wielu ciał, ma też zastosowanie w farbiarstwie i w przemyśle preparatów farmaceutycznych. Jego pewne sole oddają znaczne usługi w technice.

Octan sodowy: $\text{CH}_3\text{COONa} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, ogrzewany do temp. bliskiej 100° , rozpływa się w swej wodzie krystalizacyjnej, a poddany silniejszemu ogrzaniu traci wodę i zostaje jako bezwodny; w tym stanie topi się w temp. 319° . Posiada zdolność dawania roztworów silnie przesyconych.

Octany potasowe:

obojętny CH_3COOK i kwaśny $\text{CH}_3\text{COOK} \cdot \text{CH}_3\text{COOH}$; ten ostatni przez ogrzewanie do temp. 200° rozkłada się na sól obojętną i wolny kwas; korzystając z tej jego własności można także i tą drogą otrzymywać kwas octowy.

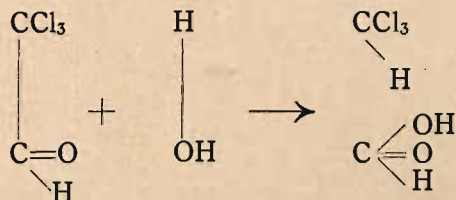
Octany: glinowy $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Al}$ i żelazowy $(\text{CH}_3\text{COO})_3\text{Fe}$ łatwo z obojętnych przechodzą w zasadowe, w wodzie nierozpuszczalne, z czego korzystamy w chemii analitycznej; zdolność octanów powyższych, jak również i octanu chromu do rozpadu hydrolitycznego z wydzielaniem wodorotlenków, wykorzystujemy w farbiarstwie, stosując te sole jako b a j c e, t. j. jako materiały utrwalające barwniki na włóknie. Roztwór (8%) zasadowego octanu glinowego — płyn Burowa — jest stosowany w lecznictwie.

Octan ołowiawy: $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$, nazywany wskutek swego smaku słodkiego cukrem ołowianym, jest ciałem trującym; w jego roztworach rozpuszcza się jeszcze tlenek ołowiawy, tworząc octany zasadowe, które służą do wyrobu bieli (węglan ołowiu) lub do przyrządzania wody Goularda, znanego środka leczniczego na stłuczenia.

Zasadowe octany miedzi wytwarzają się z kwasu octowego i miedzi na powietrzu, noszą nazwę grynszpanu; działają trująco.

Obojętny octan miedziowy daje z tlenkiem arsenawym farbę zieloną, znaną jako „zieleń szweinfurcka”.

Z kwasów chlorooctowych największe znaczenie posiada jednochlorooctowy, gdyż między innymi służy do syntezy sztucznego indyga, jednego z najcenniejszych barwników. Jest to ciało stałe krystaliczne o temp. topnienia 63° . Kwas dwuchlorooctowy natomiast jest cieczą, wrzącą w temp. 191° . Kwas tróchlorooctowy, otrzymywany przez utlenienie chlorału, jest stały; topi się w temp. 57° , a wrze w temp. 195° . Wykazuje analogję z chlorałem w tym względzie, że tak jak on ulega pod wpływem wody rozpadowi (porównaj str. 45):



Kwas propionowy szerszego znaczenia nie posiada.

Kwasy masłowe: normalny, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{C}=\text{O}$, znaj-

duje się w maśle w postaci pełnego estru gliceryny. Wolny kwas jest to ciecz bezbarwna o nader nieprzyjemnym zapachu i gorzkim smaku. Kwas izomasłowy: $(\text{CH}_3)_2\text{CH}\text{C}=\text{O}$ znajduje się w chle-

bie świętojańskim.

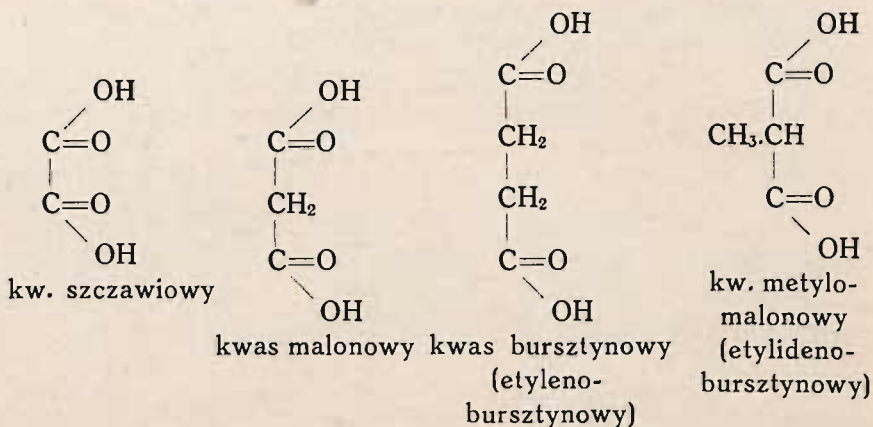
Kwasy walerjanowe $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}_2$ znane są w czterech odmianach izomerycznych.

Z wyższych kwasów karboksylowych wymienimy kwas palmi-
towy albo palmitynowy $\text{C}_{16}\text{H}_{32}\text{O}_2$ i kwas stearowy
albo stearynowy: $\text{C}_{18}\text{H}_{36}\text{O}_2$, obydwa o budowie normalnej, stałe,
topniejące odpowiednio w temp. 62° i 69° ; ich pełne estry gliceryny,
wraz z estrem kwasu olejowego, stanowią podstawę tłuszczów, z nich
też bywają drogą hydrolizy otrzymywane w stanie wolnym. Miesza-
nina tych dwóch kwasów, oddzielona od kwasu olejowego, nosi na-
zwę stearyny i jest głównym składnikiem materiału, służącego do
wyrobu świec stearynowych.

Kwasy dwukarboksylowe



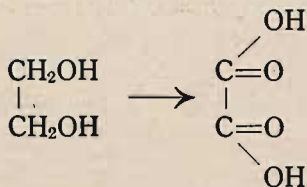
Ponieważ na czele kwasów dwukarboksylowych stoi kwas szczawiowy, przeto nazywamy je kwasami szeregu kwasu szczawowego. Początkowe człony tej gromady związków są nast.:



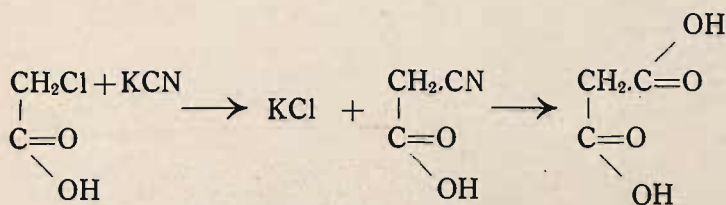
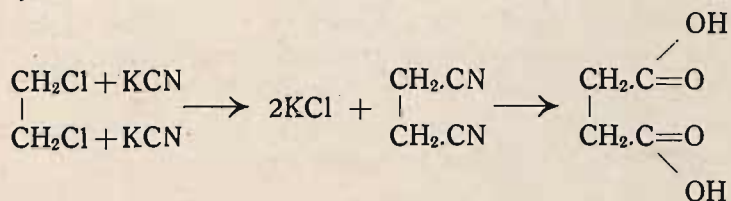
Słowniktwo. Najczęściej używane nazwy ukształtowały się podobnie, jak i nomenklatura kwasów jednokarboksylowych, przypadkowo: szczawiowy — od obecności w szczawiu kwaśnej soli potasowej tego kwasu, malonowy — od łacińskiej nazwy jabłka — malum, ponieważ powstaje z kwasu jabłkowego, bursztynowy — ponieważ występuje w produktach suchej destylacji bursztynu. Według słownictwa Genewskiego nazwy kwasów dwukarboksylowych formujemy z odpowiedniego węglowodoru, nasyconego i wyrazu dwukwas, np. etanodwukwas — kwas szczawiowy.

Otrzymywanie. Sposoby ogólne otrzymywania kwasów dwukarboksylowych są analogiczne do metod, stosowanych w celu otrzymania kwasów jednokarboksylowych, a więc:

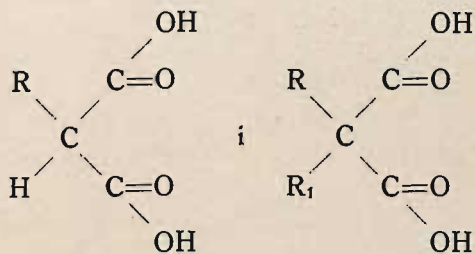
1. przez utlenienie glikolów dwupierwszorzędnych:



2. z pochodnych dwuchlorowcowych węglowodorów, lub z jednozasadowych chlorowcokwasów przez wytworzenie nitrylów i ich hydrolizę:

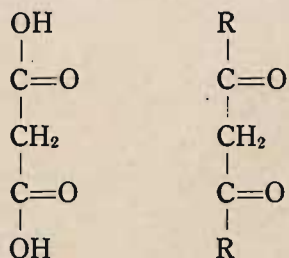


3. kwasy jedno i dwualkylomalonowe o budowie:



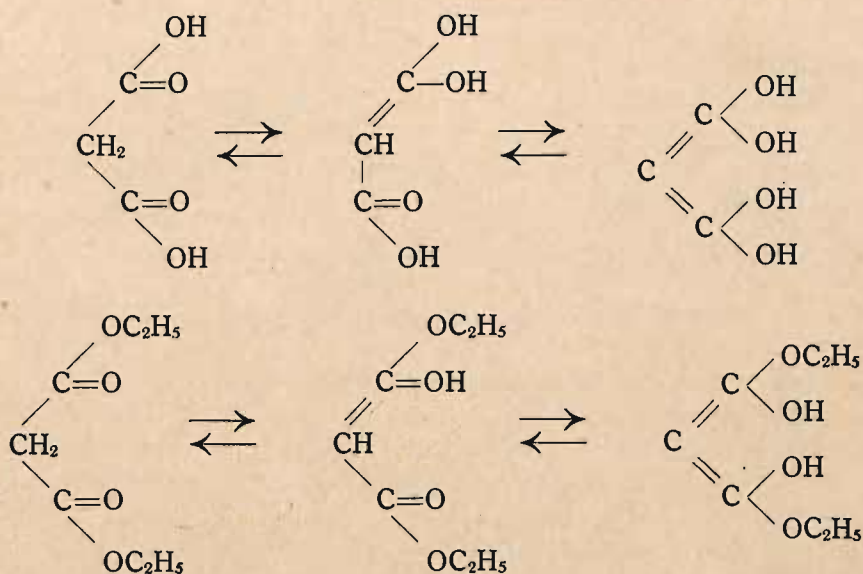
mogą być wytwarzane syntetycznie z estru etylowego kwasu malonowego.

Bacniejsze zwrócenie uwagi na wzór tego kwasu pozwoli nam niewątpliwie zauważyć jego analogję ze wzorem β -dwuketonów:

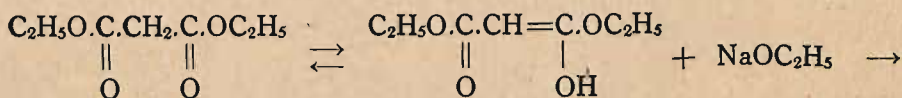


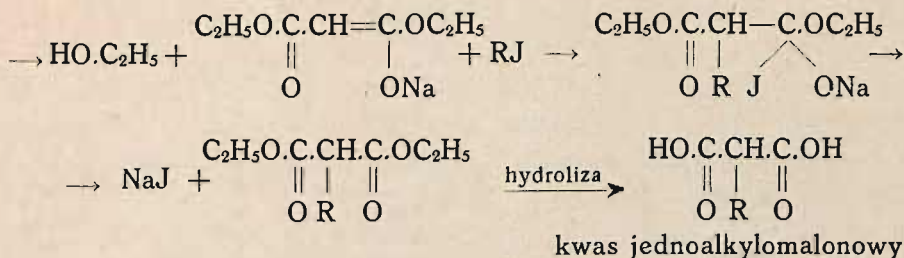
w obydwóch wzorach grupa CH_2 znajduje się pomiędzy dwiema

grupami karbonyłowemi. To pokrewieństwo układu atomów pozwala na przypuszczenie dalszej analogji, a mianowicie zjawiska tautomerji, właściwej β -dwuketonom. W myśl tego założenia kwasowi malonowemu i całemu szeregowi jego pochodnych, a więc i estrowi etylowemu, można przypisać po trzy wzory:



Aczkolwiek dla estru kwasu malonowego istnienie jego odmian enolowych nie zostało bezpośrednio stwierdzone, to jednak fakt wydzielania się wodoru, gdy tak na jego roztwór eterowy, jak i na takiż roztwór octanu etylu, działamy sodem, dowodzi tworzenia się enolanu sodowego. Zgodnie z rozumowaniami powyższemi przebieg wzmiankowanej syntezy kwasów z estru malonowego, etylanu sodowego i chlorowcoalkylu wytłumaczyć możemy w sposób następujący:

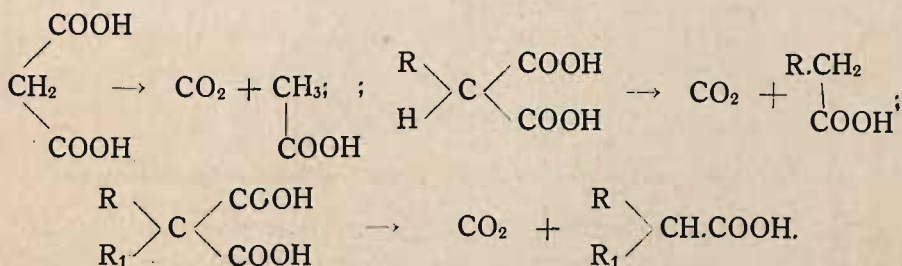




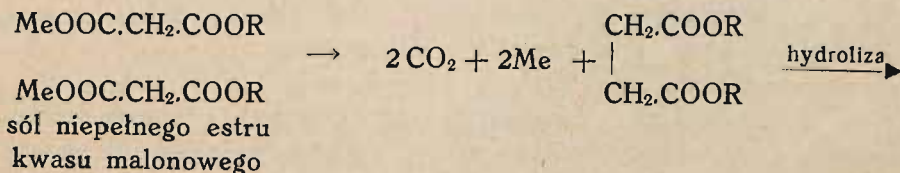
Zupełnie analogicznie tłumaczymy zamianę i drugiego atomu wodoru na alkyl, co oczywiście doprowadza do kwasu dwualkylomalonowego:

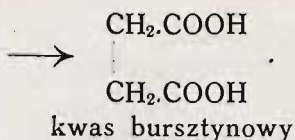


Metoda powyższa jest cenna nie tylko dlatego, że z jej pomocą można otrzymywać kwasy dwuzasadowe pewnych typów, lecz jeszcze i z tego względu, że od nich łatwo przejść możemy do odpowiednich kwasów jednokarboksylowych (patrz str. 115), wszystkie one bowiem, nie wyłączając samego kwasu malonowego, wydzielają pod wpływem ogrzewania dwutlenek węgla:



4. Z soli estrów niepełnych kwasów dwuzasadowych można przejść do bogatszych w węgiel kwasów dwuzasadowych, a to za pomocą elektrolizy:





5. Zastosowanie estrów ketonokwasów do otrzymywania kwasów dwuzasadowych omówimy później.

Właściwości fizyczne.

Tabela właściwości fizycznych kwasów dwukarboksylowych.

N A Z W A	W z ó r	Temp. topn.	Rozpuszczal- ność w 100 H ₂ O w 20°
Kwas szczawiowy .	HOOC.COOH	189,5	8,6
„ malonowy . .	HOOC.CH ₂ .COOH	135	73,5
„ bursztynowy .	HOOC.(CH ₂) ₂ .COOH	185	5,8
„ glutarowy . .	HOOC.(CH ₂) ₃ .COOH	97,5	63,9
„ adypinowy .	HOOC.(CH ₂) ₄ .COOH	153	1,5
„ pimelinowy .	HOOC.(CH ₂) ₅ .COOH	105	5,0
„ korkowy . .	HOOC.(CH ₂) ₆ .COOH	141	0,16
„ azelainowy .	HOOC.(CH ₂) ₇ .COOH	107	—

Z temperatur topnienia, umieszczonych w powyższej tabelce, widać, że wszystkie kwasy dwuzasadowe są ciałami stałymi i że, podobnie jak w kwasach jednokarboksylowych, przedstawiciele o parzystej liczbie atomów węgla topią się wyżej od sąsiadów z liczbą nieparzystą. Odwrotnie ma się rzecz z rozpuszczalnością w wodzie: tu znowu kwas o nieparzystej liczbie ogniw łańcucha rozpuszcza się znacznie lepiej od sąsiednich. Najsilniejszym kwasem tego szeregu jest kwas szczawiowy; siła ich zmniejsza się wraz z oddalaniem się od siebie grup karboksylowych.

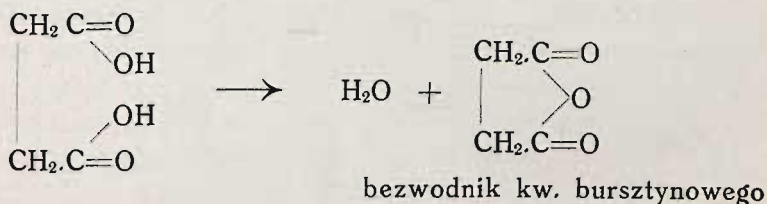
Właściwości chemiczne. W reakcjach swych kwasy dwukarboksylowe wykazują naogół podobieństwo do kwasów jedno-

karboksylowych, dając jednakże, dzięki obecności dwóch grup COOH , większą różnorodność pochodnych. Z ważniejszych własności chemicznych zanotujemy następujące:

1. Zmiany, powodowane ogrzewaniem: poddając ogrzewaniu kwas szczawowy, kwas malonowy i jego jedno lub dwuaktylowane pochodne, obserwujemy wydzielanie się dwutlenku węgla i przejście w kwasy jednokarboksylowe:

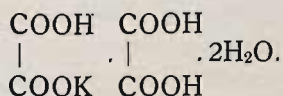
Z powyższego wyprowadzamy wniosek, że tak zachowują się kwasy, mające dwie grupy karboksylowe przy jednym atomie węgla.

Kwasy natomiast, w których grupy karboksylowe stoją przy węglach sąsiednich, jakich przykładem jest kwas bursztynowy, tracą w wyższych temperaturach wodę, tworząc bezwodniki:



Ze związków, w których grupy karboksylowe są więcej, niż w wypadku poprzednim, od siebie oddalone, pewne destylują się bez rozkładu, inne ulegają zwęgleniu.

2. Sole. Oprócz obojętnych spotykamy tu dwa rodzaje soli kwaśnych: jedne — zwykłe, drugie — odpowiadające swym składem analogicznym połączeniom kwasów jednozasadowych; ich przykładem jest kwaśny szczawian potasowy, znajdujący się w szczawiu:



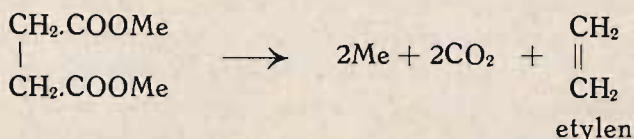
3. Estry — bywają dwóch rodzajów: kwaśne i obojętne, np.:



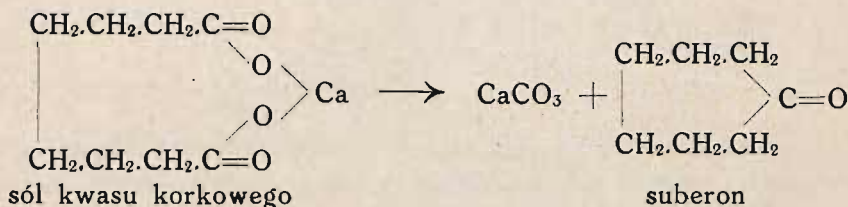
4. Reakcje grup OH — w swej istocie są takie same, jak w kwasach jednokarboksylowych (patrz str. 119), liczba jednak po-

choдных jest większa i są one więcej rozmaite pod względem swych funkcji, gdyż mamy możność wymiany bądź jednej tylko, bądź dwóch tych grup, tak na reszty jednakowe, jak i na różne.

5. Elektroliza soli pewnych (a więc nie wszystkich) kwasów dwukarboksylowych prowadzi do węglowodorów szeregu etylenu (porównaj elektrolizę kwasów jednokarboksylowych str. 27), np.:

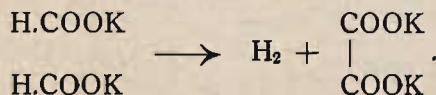


6. Sucha destylacja soli wapniowych pewnych kwasów daje w rezultacie ketony o łańcuchu zamkniętym (porównaj str. 84), np.:



Ważniejsze kwasy dwukarboksylowe.

Kwas szczawiowy, $\text{HOOC}.\text{COOH}$. Spotykamy go dość często w przyrodzie, jako sól wapniową lub kwaśną potasową. Otrzymuje się przez ogrzewanie z alkalkami błonnika, najwięcej złożonego węglowodanu; technicznie służą do tego celu trociny i wodorotlenek potasowy. Przebieg reakcji w szczegółach nie jest wyjaśniony, wiemy jednakże, że szczawian alkaliczny powstaje z wytworzonego uprzednio mrówczanu, dzięki wydzieleniu się z niego wodoru i połączeniu się dwóch reszt pozostałych:



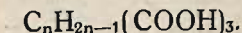
Można go tedy, rzecz jasna, fabrykować bezpośrednio z mrówczanu, co też uskuteczniają, stosując mrówczan sodowy. Kwas

szczawiowy występuje jako produkt utlenienia wielu związków organicznych. Jest on stały, jego kryształy zawierają dwie cząsteczki wody krystalizacyjnej i topnieją w temp. 101°. Bezwodny jest higroskopijny, a podczas ostrożnego ogrzewania częściowo sublimuje i topi się w temp. 189,5°. W eterze jest nierozpuszczalny, stanowiąc pod tym względem wyjątek w stosunku do pozostałych kwasów tego szeregu. Utlenia się łatwo na dwutlenek węgla, dzięki czemu posiada zastosowanie w chemii analitycznej. Używają go także w farbiarstwie i drukarstwie.

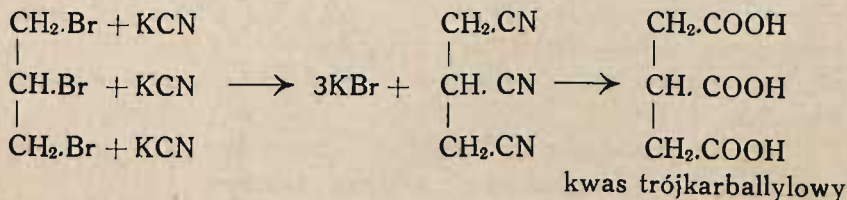
Kwas malonowy, $\text{HOOC} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$. Związek ten znaleziono w soku buraków; powstaje z kwasu jabłkowego: $\text{HCOOC} \cdot \text{CHOH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COOH}$, otrzymują go w praktyce z kwasu jednochlorooctowego (patrz str. 125). Najważniejsze jego cechy fizyczne znajdują się w tabelce, zachowanie się zaś chemiczne znalazło swe miejsce w ogólnej charakterystyce kwasów dwukarboksylowych.

Istnienie kwasu malonowego i jego alkiłowanych pochodnych stanowi świadectwo, że dwie grupy karboksylowe, w przeciwieństwie do dwóch grup wodorotlenowych, mogą stać przy jednym atomie węgla. Wszystkie próby otrzymania kwasów, które posiadałyby trzy karboksyle przy jednym węglu, dały rezultaty ujemne.

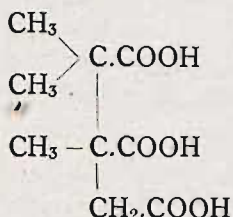
Kwasy trójkarboksylowe



Ze związków, należących do tej klasy zanotujemy dwa kwasy blisko ze sobą spokrewnione. Jeden z nich, nazywany **kwasem trójkarballylowym**, może być wyodrębniony z soku niedojrzałych buraków. Jest to ciało stałe krystaliczne, topniejące w temp. 164°. Pod względem chemicznym zachowuje się jak kwas tróizasadowy. Jego wzór został ustalony na podstawie syntezy następującej:

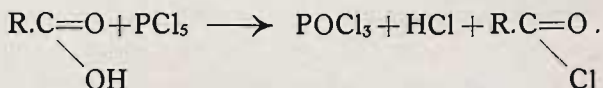


Drugi — k w a s k a m f o r o n o w y — występujący jako jeden z produktów głębokiego utlenienia kamfory, jest pochodną trójmetylową kwasu trójkarballylowego i posiada wzór:



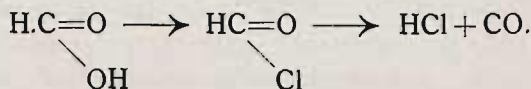
CHLOROBENZWODNIKI KWASÓW (Chlorki kwasowe).

Chlorobenzwodniki kwasów, nazywane inaczej chlorkami kwasowymi, są to produkty zamiany grupy wodorotlenowej w karboksylu na chlor. Ogólny sposób ich otrzymywania polega na reakcji kwasów z pięciochlorkiem fosforu, w myśl równania:



Pięciochlorek fosforu można zastępować trójlchlorkiem fosforu, chlorkiem tionylu, w rzadszych wypadkach tlenochlorkiem fosforu.

Chlorobenzwodnik kwasu mrówkowego nie może być otrzymany, gdyż w chwili swego powstania rozpada się na chlorowodór i tlenek węgla:



Chlorobenzwodniki są to w niższych swych przedstawicielach ciecze bezbarwne z zapachem silnie drażniącym błony śluzowe nosa i ust, w wyższych — ciała stałe krystaliczne. Ich temperatury wrzenia są znacznie niższe od temperatur wrzenia odpowiadających im kwasów.

Nader łatwo ulegają hydrolizie, której wynikiem jest wytworzenie się kwasu organicznego i kwasu solnego: