EXPERIMENT 5: IDENTIFICATION OF CARBOXYLIC ACIDS

General and Individual Identification Tests

INTRODUCTION

الأحماض الكربوكسيلية هي أحماض عضوية تتميز بوجود مجموعة كربوكسيل واحدة على الأقل. الصيغة العامة للحمض الكربوكسيلي هي R-COOH. الأحماض الكربوكسيلية هي أحماض برونستد-لوري، وهي مانحة للبروتونات. وهي أكثر أنواع الأحماض العضوية شيوعًا. من أبسط الأمثلة حمض الفورميك HCOOH، الموجود في النمل، ومجموعة حمض الأسيتيك CH3-COOH، التي تعطي الخل مذاقه الحامض.

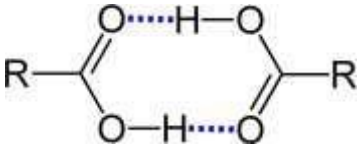
Carboxylic acids are organic acids characterized by the presence of at least one carboxyl group. The general formula of a carboxylic acid is R-COOH. Carboxylic acids are Brønsted-Lowry acids, they are proton donors. They are the most common type of organic acid. Among the simplest examples are the formic acid H-COOH, that occurs in ants, and acetic acid CH3-COOH group, that gives vinegar its sour taste.

Physical and Chemical Properties of Carboxylic Acids:

✓ *Solubility in water*

توجد الأحماض الكربوكسيلية عادة كأزواج ثنائية في الوسائط غير القطبية نظرًا لميلها إلى "الارتباط الذاتي". ولكن في وجود الماء، لا تتفاعل الأحماض الكربوكسيلية. وبدلاً من ذلك، تتشكل روابط هيدروجينية بين جزيئات الماء وجزيئات الحمض الفردية. تتناقص قابلية ذوبان الأحماض الأكبر بسرعة كبيرة مع الحجم. وذلك لأن "ذيول" الهيدروكربون الأطول للجزيئات تقع بين جزيئات الماء وتكسر روابط الهيدروجين. في هذه الحالة، هذا الهيدروجين المكسور. يتم استبدال الروابط فقط بقوى تشتت فان دير فالس الأضعف بكثير.

Carboxylic acids usually exist as dimeric pairs in nonpolar media due to their tendency to “self-associate. But in the presence of water, the carboxylic acids don't dimerize. Instead, hydrogen bonds are formed between water molecules and individual molecules of acid. The solubility of the bigger acids decreases very rapidly with size. This is because the longer hydrocarbon "tails" of the molecules get between water molecules and break hydrogen bonds. In this case, these broken hydrogen bonds are only replaced by much weaker van der Waals dispersion forces.



✓ *Boiling Point*

تميل الأحماض الكربوكسيلية إلى أن تكون لها نقاط غليان أعلى من الماء، ليس فقط بسبب زيادة مساحة سطحها، ولكن أيضًا بسبب ميلها إلى تكوين ثنائيات مستقرة. تميل الأحماض الكربوكسيلية إلى التبخر أو الغليان على شكل هذه الثنائيات. لكي يحدث الغليان، يجب إما كسر روابط الثنائي، أو تبخير ترتيب الثنائي بالكامل. نقاط غليان أعلى من الكحولات المماثلة بسبب تكوين الثنائي. (حمض الأسيتيك، نقطة الغليان 118 درجة مئوية)

Carboxylic acids tend to have higher boiling points than water, not only because of their increased surface area, but because of their tendency to form stabilized dimers. Carboxylic acids tend to evaporate or boil as these dimers. For boiling to occur, either the dimer bonds must be broken, or the entire dimer arrangement must be vaporized. Higher boiling points than similar alcohols due to dimer formation. (Acetic acid, b.p. 118 °C)

✓ *Melting Point*

- Aliphatic acids with more than 8 carbons are solids at room temperature.

الأحماض الأليفاتية التي تحتوي على أكثر من 8 ذرات كربون تكون صلبة في درجة حرارة الغرفة.

الروابط المزدوجة (خاصةً من نوع cis) تخفض درجة الانصهار.
لاحظ هذه الأحماض الكربوكسيلية الثمانية عشر:
• حمض الستياريك (مشبع): 72 درجة مئوية
• حمض الأوليك (رابطة مزدوجة cis واحدة): 16 درجة مئوية
• حمض اللينوليك (رابطتان مزدوجتان cis): -5 درجة مئوية

- Double bonds (especially cis) lower the melting point.
- Note these 18-C acids:
  - Stearic acid (saturated): 72°C
  - Oleic acid (one cis double bond): 16°C
  - Linoleic acid (two cis double bonds): -5°C

✓ *Acidity of carboxylic acid*

Carboxylic acids are typically weak acids, meaning that they only partially dissociate into H+ cations and RCOO– anions in neutral aqueous solution. For example, at room temperature, only 0.02 % of all acetic acid molecules are dissociated. Electronegative substituents give stronger acids.

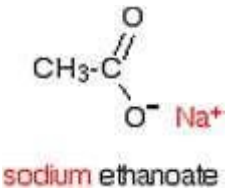
الأحماض الكربوكسيلية هي عادةً أحماض ضعيفة، مما يعني أنها تتفكك جزئيًا فقط إلى كاتيونات H+ وأنيونات RCOO- في المحلول المائي المتعادل. على سبيل المثال، عند درجة حرارة الغرفة، يتفكك 0.02% فقط من جميع جزيئات حمض الأسيتيك. تعطي البدائل الكهروسالبة أحماضًا أقوى.

Carboxylic Acids	***pKa***
Formic acid (HCO_2H)	*3.77*
Acetic acid (CH_3COOH)	*4.76*
Chloroacetic acid (CH_2ClCO_2H)	*2.86*
Dichloroacetic acid ($CHCl_2CO_2H$)	*1.29*
Trichloroacetic acid (CCl_3CO_2H)	*0.65*
Trifluoroacetic acid (CF_3CO_2H)	*0.5*
Oxalic acid (HO_2CCO_2H)	*1.27*
Benzoic acid ($C_6H_5CO_2H$)	*4.2*

عندما تُكوّن الأحماض أملاحًا، يُفقد هذا العنصر ويُستبدل بمعدن. إيثانوات الصوديوم.
على سبيل المثال، له التركيب التالي:
يزيل هيدروكسيد الصوديوم بروتونًا لتكوين الملح.
إضافة حمض قوي، مثل حمض الهيدروكلوريك، يُعيد تكوين الحمض الكربوكسيلي.

❖ *Salts of Carboxylic Acids*

When the acids form salts, this is lost and replaced by a metal. Sodium ethanoate, for example, has the structure:



sodium ethanoate

- Sodium hydroxide removes a proton to form the salt.
- Adding a strong acid, like HCl, regenerates the carboxylic acid.

➢ *Properties of acid Salts*

- Usually solids with no odor. عادةً ما تكون مواد صلبة عديمة الرائحة.
- Carboxylate salts of Na+, K+, Li+, and NH4+ are soluble in water. أملاح الكربوكسيلات لـ Na+ وK+ وLi+ وNH4+ قابلة للذوبان في الماء.
- Soap is the soluble sodium salt of a long chain fatty acid. الصابون هو ملح الصوديوم القابل للذوبان لحمض دهني طويل السلسلة.
- Salts can be formed by the reaction of an acid with NaHCO3, releasing CO2.
- The bond between the sodium and the ethanoate is ionic.

يمكن تكوين الأملاح عن طريق تفاعل حمض مع بيكربونات الصوديوم (NaHCO3)، مما يؤدي إلى إطلاق ثاني أكسيد الكربون (CO2).

الرابطة بين الصوديوم والإيثانوات أيونية.

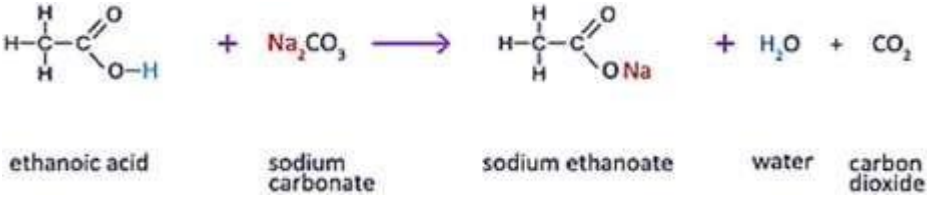
تذوب هذه الأحماض في كل من محاليل هيدروكسيد الصوديوم المخففة ومحاليل كربونات الصوديوم (Na2CO3) أو بيكربونات الصوديوم (NaHCO3). يتفاعل بيكربونات الصوديوم (NaHCO3) أو كربونات الصوديوم (Na2CO3) مع الأحماض الكربوكسيلية لإنتاج ملح الصوديوم للحمض وإطلاق ثاني أكسيد الكربون. إذا كان الحمض غير قابل للذوبان في الماء وكان التفاعل بطيئًا، قم بإذابة الحمض في الميثانول وأضفه بحذر إلى محلول مشبع من بيكربونات الصوديوم، وعندها ستلاحظ فورانًا قويًا.

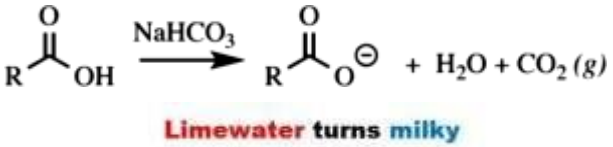
❖ *GENERAL TESTS FOR CARBOXYLIC ACIDS:*

1. اختبار كربونات الصوديوم (للعرض التوضيحي فقط)

1. *Sodium Carbonate test (Demonstration Only)*

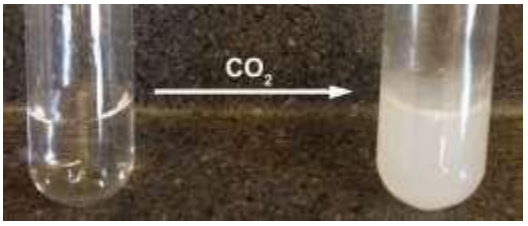
They are soluble in both dilute sodium hydroxide and sodium carbonate (Na2CO3) or sodium bicarbonate solutions (NaHCO3). Sodium hydrogen carbonate (NaHCO3) or sodium carbonate (Na2CO3) reacts with carboxylic acids to give the sodium salt of the acid and liberates carbon dioxide. If the acid is insoluble in water and the reaction is sluggish dissolve the acid in methanol and add carefully to a saturated sodium hydrogen carbonate solution, when a vigorous effervescence will be observed.





Limewater turns milky

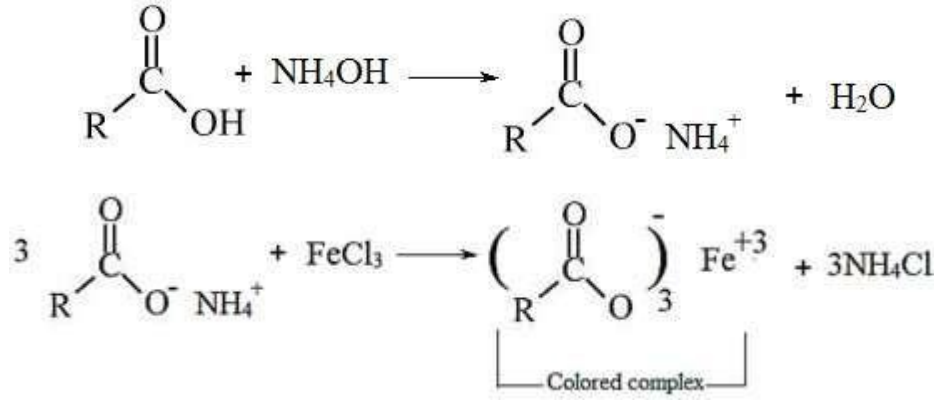
$CO_2(g) + Ca(OH)_2(aq) \rightarrow CaCO_3(s) + H_2O(l)$

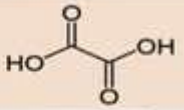
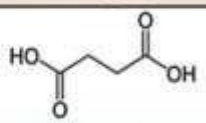
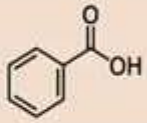
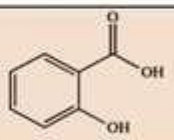
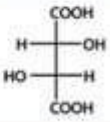
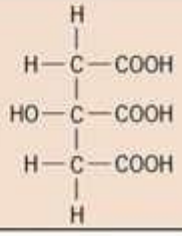


2. *Ferric chloride test*

Neutral carboxylic acids form colored complexes with ferric chloride solution. The carboxylic acids are first neutralized using ammonia. The color of the complex depends on the kind of acid.

تشكل الأحماض الكربوكسيلية المتعادلة معقدات ملونة مع محلول كلوريد الحديديك. يتم معادلة الأحماض الكربوكسيلية أولاً باستخدام الأمونيا. يعتمد لون المعقد على نوع الحمض.



Acids	Structure	Use/Presence	Result
Formic	HCOOH	Ants and venoms	Red sol>brown ppt with heating
Acetic	CH_3COOH	Vinegar	Red sol>brown ppt with heating
Oxalic		Cleaning, bleaching, removal of rust	Faint yellow ppt
Succinic		Sweetener	Brick red ppt
Benzoic		Preservative	Buff to brown ppt
Salicylic		Keratolytic, antifungal	Violet sol
Tartaric		Sour taste	Yellow sol
Citric		Citrus fruit	Yellow sol

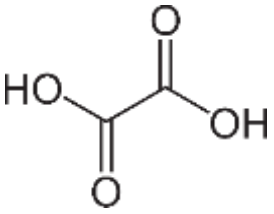
PROCEDURE

1. Place 2 mL of each of the following neutral acid solutions in separate test tubes; Sodium acetate solution, Sodium succinate solution, Sodium benzoate solution, Sodium salicylate solution, Sodium oxalate solution, Sodium citrate solution, Sodium tartarate solution and Formicacid.
2. Add excess Ammonium hydroxide solution till the solution is justalkaline to litmus paper.
3. Boil the solution till the odor of ammonia is completely removed.
4. Add few drops of neutral Ferric chloride solution.
5. Note the results.

Remember same test with phenol give violate color.

❖ *INDIVIDUAL REACTIONS OF CARBOXYLIC ACIDS:*

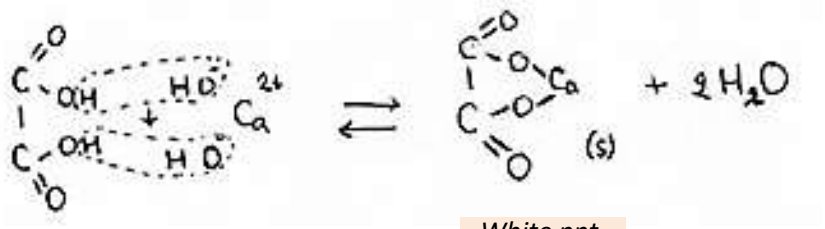
➢ *Oxalic Acid*



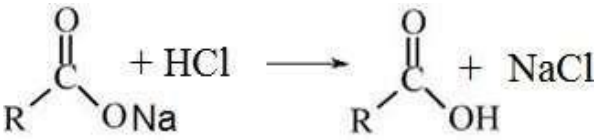
تتفاعل أملاح الأحماض الكربوكسيلية مع الأحماض المعدنية القوية لتحرير حمض عضوي حر. إذا كان الحمض الكربوكسيلي المحرر غير قابل للذوبان في الماء، فسوف يترسب.

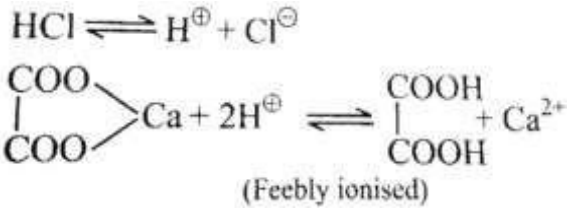
Calcium chloride test

Carboxylic acid salts react with strong mineral acids w liberate free organic acid. If the freed carboxylic acid is water insoluble, it will precipitate.



White ppt

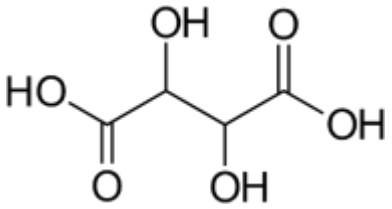




PROCEDURE

Add Calcium chloride solution to Oxalate solution. Try the solubility of the ppt in acetic acid and dilute HCl.

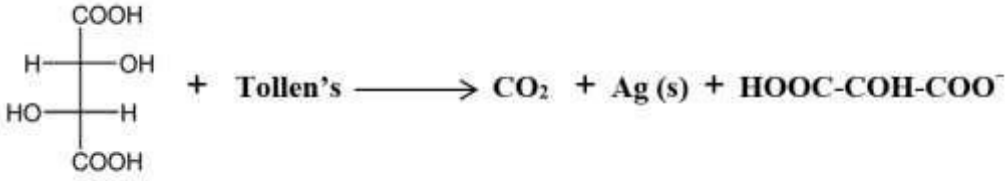
➢ ***Tartaric Acid***



Tollen's test

Reducing property of tartaric acid is tested with Tollen's reagent (Reduction of Ammonical Silver nitrate).

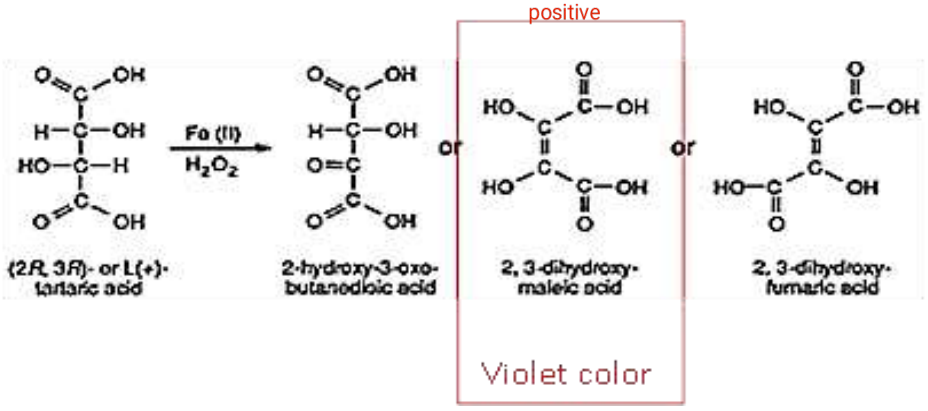
يتم اختبار خاصية الاختزال لحمض الطرطريك
باستخدام كاشف تولين (اختزال نترات الفضة الأمونية).



PROCEDURE

Prepare the Tollen's reagent then a dd to 5 mL of that reagent, few drops of neutral tartarate solution and place the mixture in a warmwater bath. Note the formation of a mirror.

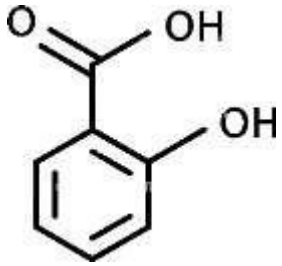
Reaction with Fenton's reagent



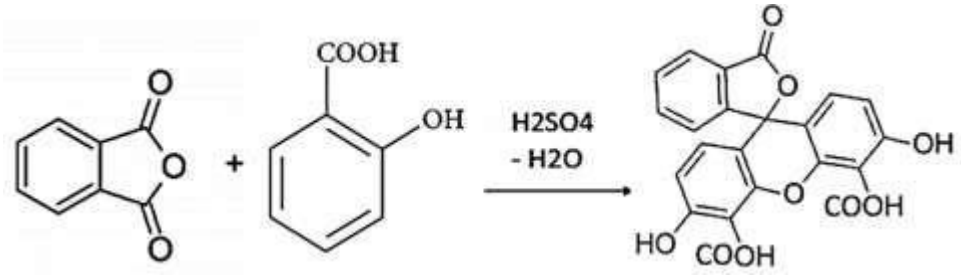
PROCEDURE

Add to few mLs of a tartarate solution one drop of freshly prepared Ferrous sulphate and 2 drops of Hydrogen peroxide solution followed by excess Sodium hydroxide. Notice the color.

- ***Salicylic Acid***



Phthalein formation



PROCEDURE

Prepare In a dry test tube fuse together few crystals of Salicylic acid with the same amount of Phthalic anhydride and few drops of conc. Sulfuric acid, cool then dissolve in water and add excess Sodium hydroxide. Notice the color.

Group number 2432834 مالك محفوظ أحمد ياسين	Section no:

➢ OBJECTIVES: 2433007 هالة مصطفى أديب ياسين
عبد الرحمن عمر الوردان 2432761
2432705 محاهد نام صلاح الدين خفر
2437428 كلي حسين الوحش

➢ IDINTIFICATION TESTS:

I. Solubility of Acids in Water

Acid Type	Form (salt or as is)	Solubility
Tartaric acid		soluble
benzoic acid		insoluble
Maleic acid		soluble
~~tolic~~ toluic acid		insoluble

II. Oxalic Acid very soluble

Test name	Observations (color, ppt,.)
Calcium chloride test 2 groups of $\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}OH$	white PPt

III. Tartaric Acid contain $\overset{O}{\overset{\|\|}{C}}OH$ + OH

Test name	Observations (color, ppt,.)
Tollen's Mirror Test	positive mirror ~~image~~ image
Reaction with Fenton's reagent violit color	violit color