

Подгруппа VII

**КИСЛОТЫ КАРБОНОВЫЕ И ИХ АНГИДРИДЫ, ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ,
ПЕРОКСИДЫ, ПЕРОКСИКИСЛОТЫ И ИХ ГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ,
СУЛЬФИРОВАННЫЕ, НИТРОВАННЫЕ ИЛИ НИТРОЗИРОВАННЫЕ
ПРОИЗВОДНЫЕ**

ОБЩИЕ ПОЛОЖЕНИЯ

В данную подгруппу включаются **карбоновые кислоты**, которые содержат характеристическую функциональную группу ($-\text{COOH}$), называемую карбоксильной группой. Теоретически в данную подгруппу включаются также **ортокислоты** ($\text{RC}(\text{OH})_3$), поскольку они могут рассматриваться как гидратированные карбоновые кислоты ($\text{RCOOH} + \text{H}_2\text{O} = \text{RC}(\text{OH})_3$). Практически, однако, они не существуют в свободном состоянии, а превращаются в устойчивые сложные эфиры (сложные ортоэфиры, рассматриваемые как эфиры гидратированных карбоновых кислот).

Карбоновые кислоты могут содержать одну или более карбоксильных групп ($-\text{COOH}$) (монокарбоновые кислоты или поликарбоновые кислоты, соответственно).

Если гидроксильная группа ($-\text{OH}$) удаляется, остаток представляет собой ацильный радикал, который может быть представлен формулой ($\text{RCO}-$), в которой R представляет собой алкильный или арильный радикал (метил, этил, фенил и т.п.). Ацильные радикалы входят в формулы **ангидридов, галогенангидридов, пероксидов, пероксикислот, сложных эфиров и солей**.

Сульфокислоты, которые содержат группу ($-\text{SO}_3\text{H}$), существенно отличаются от карбоновых кислот. Они рассматриваются как сульфированные производные в различных подгруппах. В данную подгруппу включаются только те производные, которые представляют собой сульфированные производные химических соединений данной подгруппы.

(А) АНГИДРИДЫ КИСЛОТ

Ангидриды кислот образуются при удалении молекулы воды или из двух молекул одноосновной кислоты, или из одной молекулы двухосновной кислоты. Они характеризуются группой ($-\text{C}(\text{O})\text{OC}(\text{O})-$).

(Б) ГАЛОГЕНАНГИДРИДЫ КИСЛОТ

Галогенангидриды (например, хлорангидриды и бромангидриды) кислот имеют общую формулу (RCOX , где X представляет собой галоген), то есть они содержат ацильные радикалы, соединенные с хлором, бромом или другими галогенами.

(В) ПЕРОКСИДЫ КИСЛОТ

Пероксиды кислот, также известные как диацилпероксиды, представляют собой соединения, в которых два ацильных радикала связаны двумя атомами кислорода; их общая формула имеет следующий вид $\text{RC}(\text{O})\text{OOC}(\text{O})\text{R}^1*$, в которой R и R^1 могут быть одинаковыми или различными.

(Г) ПЕРОКСИКИСЛОТЫ

Пероксикислоты имеют общую формулу ($\text{RC}(\text{O})\text{OOH}$).

29.15

(Д) СЛОЖНЫЕ ЭФИРЫ КИСЛОТ

Сложные эфиры карбоновых кислот получают замещением атома водорода карбоксильной группы ($-\text{COOH}$) алкильным или арильным радикалом. Они могут быть описаны общей формулой RC(O)OR^1 , в которой R и R^1 представляют собой алкильные или арильные радикалы (метил, этил, фенил и т.п.).

(Е) ПЕРОКСИЭФИРЫ

Общая формула пероксидов имеет следующий вид RC(O)OOR^1 , в которой R и R^1 являются органическими радикалами, которые могут быть одинаковыми или различными.

(Ж) СОЛИ КИСЛОТ

Соли карбоновых кислот получают замещением атома водорода карбоксильной группы ($-\text{COOH}$) неорганическим катионом, например, натрием, калием, аммонием. Они могут быть представлены формулой RC(O)OM , в которой R представляет собой алкильный, арильный или алкарильный радикал, а M представляет собой металлический или другой неорганический катион.

(З) ГАЛОГЕНИРОВАННЫЕ, СУЛЬФИРОВАННЫЕ, НИТРОВАННЫЕ ИЛИ НИТРОЗИРОВАННЫЕ ПРОИЗВОДНЫЕ КИСЛОТ

В галогенированных, сульфированных, нитрованных или нитрозированных производных соединений, описанных выше в пунктах (А) – (Е), кислородсодержащие функциональные группы остаются незатронутыми, но один или более атомов водорода в радикалах R или R^1 замещены галогенами, сульфо- ($-\text{SO}_3\text{H}$), нитро- ($-\text{NO}_2$) или нитрозо- ($-\text{NO}$) группами соответственно, или любым их сочетанием.

29.15 - Кислоты ациклические монокарбоновые насыщенные и их ангидриды, галогенангидриды, пероксиды и пероксикислоты; их галогенированные, сульфированные, нитрованные или нитрозированные производные:

– муравьиная кислота, ее соли и сложные эфиры:

2915.11 -- муравьиная кислота

2915.12 -- соли муравьиной кислоты

2915.13 -- эфиры муравьиной кислоты сложные

– уксусная кислота и ее соли; уксусный ангидрид:

2915.21 -- уксусная кислота

2915.24 -- уксусный ангидрид

2915.29 -- прочие

– эфиры уксусной кислоты сложные:

2915.31 -- этилацетат

2915.32 -- винулацетат

2915.33 -- *n*-бутилацетат

2915.36 -- диносеба (ISO) ацетат

2915.39 -- прочие

- 2915.40 – кислоты моно-, ди- или трихлоруксусные, их соли и сложные эфиры
- 2915.50 – пропионовая кислота, ее соли и сложные эфиры
- 2915.60 – масляные кислоты, валериановые кислоты, их соли и сложные эфиры
- 2915.70 – пальмитиновая кислота, стеариновая кислота, их соли и сложные эфиры
- 2915.90 – прочие

В данную товарную позицию включаются насыщенные ациклические монокарбоновые кислоты и их ангидриды, галогенангидриды, пероксиды и пероксикислоты, сложные эфиры и соли, а также галогенированные, сульфированные, нитрованные или нитрозированные производные (включая сложные производные) любого из этих продуктов.

(I) Муравьиная кислота (HCOOH) и ее соли и сложные эфиры.

(а) **Муравьиная кислота** встречается в природе и получается путем синтеза. Подвижная бесцветная едкая жидкость, слегка дымящая на воздухе, имеет раздражающий запах. Используется в крашении, при дублении, при коагуляции латекса, в медицине в качестве антисептического средства или в органическом синтезе.

(б) Главными солями муравьиной кислоты являются:

- (1) **формиат натрия** (HCOONa). Расплывающийся кристаллический белый порошок; используется в медицине, при дублении и в органическом синтезе;
- (2) **формиат кальция** ($(\text{HCOO})_2\text{Ca}$). Кристаллы;
- (3) **формиат алюминия** ($(\text{HCOO})_3\text{Al}$). Белый порошок, используемый в текстильной промышленности в качестве протравы и для придания водонепроницаемых свойств. Имеется также основной формиат, обычно поставляемый в виде водного раствора;
- (4) **формиат никеля** ($(\text{HCOO})_2\text{Ni}$). Используется в качестве катализатора в процессе гидрогенизации масла.

(в) Главными сложными эфирами муравьиной кислоты являются:

- (1) **метилформиат** (HCOOCH_3). Бесцветная жидкость с приятным запахом;
- (2) **этилформиат** (HCOOC_2H_5). Бесцветная подвижная летучая и воспламеняющаяся жидкость с запахом рома;
- (3) **бензил-, борнил-, цитронеллил-, геранил-, изоборнил-, линалил-, ментил-, фенилэтил-, родинил- и терпенилформиаты**. Используются главным образом в парфюмерии.

(II) Уксусная кислота (CH_3COOH) и ее соли и сложные эфиры.

(а) **Уксусная кислота** получается при сухой перегонке древесины или путем синтеза. Сильно кислая жидкость с характерным резким запахом едкого уксуса. На холоде она затвердевает, образуя бесцветные кристаллы (ледяная уксусная кислота). Является растворителем для фосфора и серы и для многих органических веществ.

Техническая уксусная кислота имеет слегка желтоватый цвет и очень часто легкий запах гари. Используется в текстильной промышленности, при дублении, в качестве коагулянта для латекса или для производства ацетатов, синтетических пластификаторов, фармацевтических препаратов и т.п.

(б) Главными солями уксусной кислоты являются:

- (1) **ацетат натрия** (CH_3COONa). Кристаллы без цвета и без запаха, безводный белый или светло-желтый порошок. Используется в качестве протравы и для производства многих химических препаратов;
- (2) **ацетат кобальта** ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Co}$). Расплывающиеся фиолетово-красные кристаллы с запахом уксусной кислоты;
- (3) **ацетат кальция** ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Ca}$). В чистом состоянии – бесцветные кристаллы;
- (4) **основной ацетат меди** ($\text{CH}_3\text{COOCuOH}$). Игольчатые кристаллы или мелкие кристаллические чешуйки голубого цвета; разлагается при контакте с воздухом и становится зеленоватым;
- (5) **нейтральный ацетат меди** ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Cu}$). Зеленовато-голубой порошок или мелкие кристаллы; разлагается при контакте с воздухом и превращается в беловатый порошок;
- (6) **ацетат свинца**, нейтральный ($(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$) или основной (например, $\text{Pb}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{PbO} \cdot \text{H}_2\text{O}$). Нейтральный ацетат имеет вид бесцветных, светло-желтых или голубых токсичных кристаллов. Основной ацетат представляет собой плотный белый порошок, используется в медицине и в качестве реактива для химических анализов;
- (7) **ацетаты лития и калия** используются в медицине; **ацетаты хрома, алюминия и железа** используются в качестве протрав.

(в) Главными сложными эфирами уксусной кислоты являются:

- (1) **метилацетат** ($\text{CH}_3\text{COOCH}_3$). Получают из продуктов сухой перегонки древесины. Жидкость с фруктовым запахом; используется для получения искусственных фруктовых эссенций и в качестве растворителя жиров, смол, нитрата целлюлозы и т.п.;
- (2) **этилацетат** ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$). Бесцветная очень подвижная и легко воспламеняющаяся жидкость с фруктовым запахом; в качестве примеси может содержать этанол. Используется как растворитель нитрата целлюлозы, лаков и т.п., также используется в медицине в качестве противосудорожного и анальгетического средства;
- (3) **винилацетат** ($\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$). Бесцветная жидкость с характерным запахом; мономер используется для получения поливинилацетата (полимеры **товарной позиции 39.05**);
- (4) **n-пропил- и изопропилацетаты**. Используются для изготовления искусственных фруктовых эссенций;
- (5) **n-бутилацетат**. Бесцветная жидкость; используется для изготовления искусственных фруктовых эссенций и в качестве растворителя;
- (6) **изобутилацетат**. Бесцветная жидкость; используется для получения искусственных фруктовых эссенций и в качестве растворителя;

- (7) *n*-пентацетат (*n*-амилацетат) и 3-метилбутилацетат (изоамилацетат). Используются для получения искусственных фруктовых эссенций;
- (8) 2-этоксипентацетат;
- (9) бензил-, терпенил-, линалил-, геранил-, цитронеллил-, анизил-, *p*-толил-, циннамил-, фенилэтил-, борнил- и изоборнилацетаты. Все используются в парфюмерии;
- (10) ацетаты глицерина (моно-, ди-, триацетин).

В данную товарную позицию также включается уксусный ангидрид ((CH₃CO)₂O). Едкая бесцветная жидкость с сильным раздражающим запахом; используется для химического синтеза.

- (III) **Моно-, ди- и трихлоруксусные кислоты и их соли и сложные эфиры.**
 - (а) **Монохлоруксусная кислота** (ClCH₂COOH). Бесцветные кристаллы.
 - (б) **Дихлоруксусная кислота** (Cl₂CHCOOH). Бесцветная жидкость.
 - (в) **Трихлоруксусная кислота** (Cl₃CCOOH). Бесцветные кристаллы с резким запахом; используется в органическом синтезе и в медицине.
- (IV) **Пропионовая кислота** (CH₃CH₂COOH) **и ее соли и сложные эфиры.** Пропионовая кислота представляет собой жидкость с запахом, напоминающим запах уксусной кислоты.
- (V) **Масляные кислоты и их соли и сложные эфиры.**
 - (а) **Масляная кислота** представляет собой плотную, маслянистую жидкость с неприятным тухлым запахом; бесцветная. Применяется для обеззоливания шкур.
 - (б) **Изомасляная кислота (2-метилпропановая кислота).**
- (VI) **Валериановые кислоты и их соли и сложные эфиры.**
 - (а) **Валериановая кислота (пентановая кислота)** представляет собой бесцветную, прозрачную, маслянистую жидкость с очень неприятным тухлым запахом.
 - (б) **Изовалериановая кислота (3-метилбутановая кислота).**
 - (в) **Триметилуксусная кислота (2,2-диметилпропановая кислота, или пивалиновая кислота).**
 - (г) **2-метилбутановая кислота.**
- (VII) **Пальмитиновая кислота** (CH₃(CH₂)₁₄COOH) **и ее соли и сложные эфиры.**
 - (а) **Пальмитиновая кислота** содержится в жирах в виде глицерида; она представляет собой белый порошок, блестящие кристаллы или бесцветные чешуйки.
 - (б) **Ее главными солями являются:**
 - (1) **пальмитат кальция**, используется в парфюмерии;

29.15

- (2) **пальмитат алюминия**, используется для придания водонепроницаемости тканям и для загущения смазочных масел.

Растворимые в воде соли пальмитиновой кислоты (например, пальмитаты натрия, калия и аммиака) являются мылами, но они включаются в данную товарную позицию.

(VIII) **Стеариновая кислота ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$) и ее соли и сложные эфиры.**

- (а) **Стеариновая кислота** содержится в жирах в виде глицерида; это белое аморфное вещество, похожее на воск.

(б) **Ее главными солями являются:**

- (1) **стеарат кальция**, используется для придания водонепроницаемости тканям;
- (2) **стеарат магния**, используется в производстве лаков;
- (3) **стеарат цинка**, используется в медицине, в производстве каучука и пластмасс и при изготовлении клеенки;
- (4) **стеарат алюминия**, используется для тех же целей, что и пальмитат алюминия;
- (5) **стеарат меди**, используется для бронзирования гипса и в качестве агента, препятствующего обрастанию;
- (6) **стеарат свинца**, используется в качестве сиккатива.

Водорастворимые соли стеариновой кислоты (например, стеараты натрия, калия и аммиака) являются мылами, но они включаются в данную товарную позицию.

- (в) **Сложные эфиры также включают** этил- и бутилстеараты (используются в качестве пластификаторов) и гликольстеарат (используется в качестве заменителя природного воска).

(IX) **Прочими продуктами, включаемыми в данную товарную позицию, являются:**

- (а) **Этилхлорформиат**, иногда называемый этилхлоркарбонатом, бесцветная слезоточивая жидкость с удушливым запахом, воспламеняющаяся. Используется в органическом синтезе.
- (б) **Ацетилхлорид (CH_3COCl)**. Бесцветная жидкость, на воздухе выделяет дым, раздражающий глаза, обладает сильным запахом.
- (в) **Ацетилбромид (CH_3COBr)**. Те же свойства, что и у хлорида; используется в органическом синтезе.
- (г) **Моно-, ди- и трибромуксусные кислоты и их соли и сложные эфиры.**
- (д) ***n*-Гексановая (капроновая) и 2-этилмасляная кислоты и их соли и сложные эфиры.**
- (е) ***n*-Октановая (каприловая) и 2-этилгексановая кислоты и их соли и сложные эфиры.**

*

* *

В данную товарную позицию **не включаются**:

- (а) пищевые водные растворы уксусной кислоты, содержащие 10 мас.% или менее уксусной кислоты (**товарная позиция 22.09**);
- (б) соли и сложные эфиры неочищенной стеариновой кислоты (в основном, **товарная позиция 34.01, 34.04** или **38.24**);
- (в) смеси моно-, ди- и тристеаратов глицерина, эмульгаторы жиров (**товарная позиция 34.04**, если они имеют свойства искусственных восков, или **товарная позиция 38.24** в других случаях);
- (г) жирные кислоты чистотой менее 90 мас.% (в пересчете на сухой продукт) (**товарная позиция 38.23**).