

УДК 541.11:536.7

СТАНДАРТНЫЕ ЭНТАЛЬПИИ ОБРАЗОВАНИЯ ИЗОНИКОТИНОВОЙ  
КИСЛОТЫ И ПРОДУКТОВ ЕЕ ДИССОЦИИИ В ВОДНОМ РАСТВОРЕ© 2020 г. А. И. Лыткин<sup>а</sup>, В. В. Черников<sup>а</sup>, О. Н. Крутова<sup>а,\*</sup>, Е. Д. Крутова<sup>а</sup><sup>а</sup>Ивановский государственный химико-технологический университет, Иваново, Россия

\*e-mail: kdvkonkpd@yandex.ru

Поступила в редакцию 23.07.2019 г.

После доработки 14.11.2019 г.

Принята к публикации 10.12.2019 г.

Измерены теплоты растворения кристаллической изоникотиновой кислоты в воде и в растворах гидроксида калия при 298.15 К прямым калориметрическим методом. Рассчитаны стандартные энтальпии образования кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе.

**Ключевые слова:** изоникотиновая кислота, калориметрия, энтальпия, растворы

**DOI:** 10.31857/S0044453720070213

В качестве объекта исследования нами выбрана изоникотиновая кислота, обладающая весьма интересными фармацевтическими свойствами, представляющая группу антигельминтных препаратов и витаминов [1–5]. Имеются надежные данные по константам ступенчатой диссоциации изоникотиновой кислоты [6–10]; работы выполнены при разных температурах и значениях ионной силы раствора, на фоне отличающихся по своей природе поддерживающих электролитов. Для того, чтобы можно было сравнивать значения констант ступенчатой диссоциации изоникотиновой кислоты, полученные разными авторами, мы пересчитали величины  $pK_1$ ,  $pK_2$  на нулевую ионную силу по уравнению Дэвиса [11]. Термодинамические константы ступенчатой диссоциации кислоты определяли по уравнению [12]:

$$pK^c = pK^0 - \Delta Z^2 A \frac{\sqrt{I}}{1 + 1.6\sqrt{I}} + \delta I, \quad (1)$$

где  $pK^c$  и  $pK^0$  – отрицательные логарифмы концентрационной и термодинамической констант диссоциации;  $\Delta Z^2$  – разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных веществ;  $A$  – постоянная предельного закона Дебая, равная 0.5107 при 25°C;  $\delta$  – эмпирический коэффициент;  $I$  – ионная сила раствора.

После обработки данных [6–10] в качестве наиболее вероятных значений термодинамических констант диссоциации изоникотиновой кислоты можно принять следующие величины:

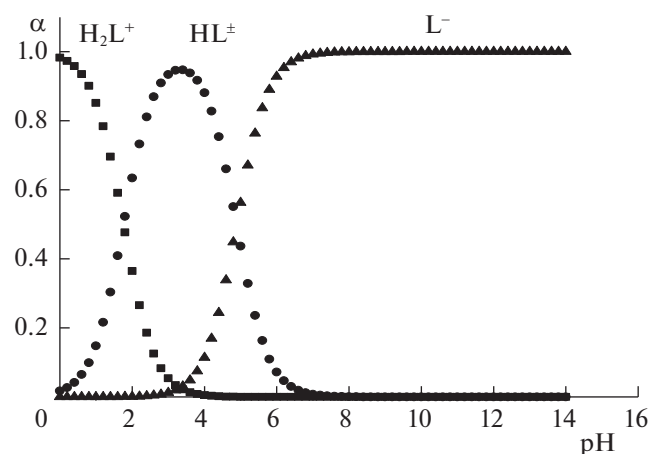
$pK_1^0 = 1.76 \pm 0.03$ ,  $pK_2^0 = 4.89 \pm 0.05$ . На рис. 1 представлена диаграмма равновесий в водном

растворе изоникотиновой кислоты, построенная на основании расчетов равновесного состава растворов кислоты при различных значениях pH с использованием программы KEV [13].

Цель настоящей работы – определение стандартных энтальпий образования изоникотиновой кислоты и продуктов ее диссоциации в водном растворе по тепловым эффектам растворения кислоты в воде и в водных растворах КОН при 298.15 К.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Использовали препарат изоникотиновой кислоты марки SIGMA-ALDRICH (содержание основного вещества 99.0%) без дальнейшей очистки.

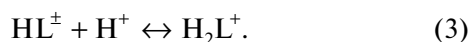
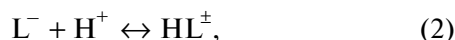


**Рис. 1.** Диаграмма равновесий в водном растворе изоникотиновой кислоты при 293.15 К.

ки. Растворы кислот готовили растворением навесок препарата в свежеприготовленном бидистилляте непосредственно перед проведением опыта. Бескарбонатный раствор КОН приготавливали из реактива марки “х. ч.” по обычной методике [14]. Работу калориметрической установки [15] проверяли по общепринятому калориметрическому стандарту — теплоте растворения кристаллического хлорида калия в воде. Препарат КСl очищали двукратной перекристаллизацией реактива марки “х. ч.” из бидистиллята. Перед взятием навесок хлорид калия высушивали в сушильном шкафу при 393.15 К до постоянной массы. Согласование экспериментально полученных теплот растворения КСl(кр.) в воде  $\Delta_{\text{sol}}H(\infty\text{H}_2\text{O}) = 17.25 \pm 0.06$  кДж/моль с наиболее надежными литературными данными [16] свидетельствует об отсутствии заметной систематической погрешности в работе калориметрической установки.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Протонирование изоникотинат-иона осуществляется по двум ступеням:



Цвиттер-ионную форму мы обозначили как  $\text{HL}^\pm$ ; катионную, протонированную аминогруппу —  $\text{H}_2\text{L}^+$ , а анионную форму ионизированную карбоксильную группу —  $\text{L}^-$ .

Стандартные энтальпии образования раствора изоникотиновой кислоты при различных разведениях рассчитывали по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \Delta_{\text{sol}}H(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}), \end{aligned} \quad (4)$$

где  $\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) = -348.81 \pm 0.92$  кДж/моль — стандартная энтальпия образования кристаллической изоникотиновой кислоты [17];  $\Delta_{\text{sol}}H(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K})$  — теплота растворения кислоты при различных разведениях (табл. 1). Энтальпии образования кислоты в водном растворе в исследуемом интервале концентраций практически не зависят от величины разведения, что неудивительно для столь больших разбавлений. Стандартную энтальпию образования гипотетически недиссоциированной молекулы кислоты при конечных разведениях в водном растворе находили по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + \\ + \alpha_1 \Delta_{\text{dis}}H_1^\circ - \alpha_2 \Delta_{\text{dis}}H_2^\circ, \end{aligned} \quad (5)$$

где  $\alpha_1$  и  $\alpha_2$  — доли частиц  $\text{H}_2\text{L}^+$  и  $\text{L}^-$  соответственно;  $\Delta_{\text{dis}}H_1^\circ$  и  $\Delta_{\text{dis}}H_2^\circ$  — энтальпии ступенчатой диссоциации кислоты, определены в нашей лаборатории ранее ( $2.31 \pm 0.25$  и  $12.52 \pm 0.36$  кДж/моль соответственно [18]).

Равновесный состав растворов рассчитывали с использованием программы KEV [13]. Он показал, что доли частиц  $\text{H}_2\text{L}^+$  и  $\text{L}^-$  составляют не более  $2.8 \times 10^{-3}$  и  $4.8 \times 10^{-7}$  соответственно. Таким образом, суммарный вклад второго и третьего слагаемых в правой части уравнения (5) не превышает 0.04 кДж/моль и практически не изменяется в исследуемой области концентраций, поэтому этими вкладами можно пренебречь.

Стандартную энтальпию образования кислоты в гипотетическом недиссоциированном состоянии при бесконечном разведении находили экстраполяцией величин, полученных по уравнению (5), на нулевое значение моляльности раствора  $m$ . Точки в координатах  $-\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298.15 \text{ K})$  —  $m$  удовлетворительно укладывались на прямую, зависимость оказалась линейной.

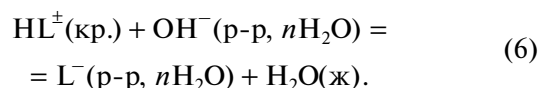
В результате по МНК найдена величина:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип.}, \text{недисс.}, 298.15 \text{ K}) = \\ = -360.2 \pm 1.8 \text{ кДж/моль.} \end{aligned}$$

Стандартные энтальпии образования частиц ( $\text{H}_2\text{L}^+$ ,  $\text{L}^-$ ) в водном растворе определяли, используя данные по стандартным энтальпиям образования кислоты в гипотетическом недиссоциированном состоянии и значениям ступенчатых энтальпий диссоциации кислоты.

Для независимого определения стандартной энтальпии образования частицы  $\text{L}^-$  и других продуктов диссоциации изоникотиновой кислоты в водном растворе использовали вторую методику. С этой целью проводили серию опытов по определению энтальпий растворения выбранных объектов в растворах щелочи при соотношении эквивалентов не менее 1 : 2.

Процесс растворения в растворе КОН можно представить схемами:



Надежность такой схемы растворения подтверждается диаграммой равновесий в водном растворе изоникотиновой кислоты. На рис. 1 можно видеть, что при  $\text{pH} > 6.1$  преобладают частицы  $\text{L}^-$ . В условиях нашего эксперимента значения  $\text{pH}$  было значительно выше, так как брался двойной избыток щелочи. Расчет показал, что полнота протекания реакции (6) составляла не менее 99.9% для всех калориметрических опытов (табл. 2).

**Таблица 1.** Энтальпии растворения изоникотиновой кислоты в воде при 298.15 К

Масса навески, г	$m \times 10^3$ , моль HL <sup>±</sup> /1000 г H <sub>2</sub> O	$n$ , моль H <sub>2</sub> O/моль HL <sup>±</sup>	$\Delta_{\text{sol}}H$ , кДж/моль	$-\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p},$ $n\text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K})$	$-\Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p},$ $n\text{H}_2\text{O}, \text{гип.},$ $\text{недисс.}, 298.15 \text{ K})$
0.0074	0.7631	38906	15.18 ± 0.25	359.9	360.2
0.0082	0.8456	35110	15.19	360.0	360.3
0.0095	0.9797	30306	15.29	360.1	360.4
0.0105	1.0828	27419	15.12	359.9	360.2
0.0179	1.8460	16084	15.11	359.9	360.2
0.0213	2.1967	13517	15.25	360.06	360.3
0.0355	3.6610	8110	15.28	360.09	360.3
0.0427	4.4035	6742	15.29	360.1	360.4
0.0599	6.1773	4806	15.39	360.2	360.5
0.0695	7.1674	4142	15.49	360.3	360.6
0.0787	8.1162	3658	15.59	360.4	360.7
0.0885	9.1268	3253	15.63	360.4	360.7
0.0925	9.5393	3112	15.69	360.5	360.8
0.0993	10.2406	2899	15.78	360.6	360.8

\* Погрешность в тепловых эффектах растворения кислоты в воде.

Поскольку в реакции (6) разность квадратов зарядов продуктов реакции и исходных компонентов  $\Delta Z^2 = 0$ , тепловые эффекты растворения кислоты при нулевой ионной силе рассчитывали по уравнению [12]:

$$\Delta_r H_{(6)} = \Delta_r H_{(6)}^\circ + iI, \quad (7)$$

где  $\Delta_r H_{(6)}$  и  $\Delta_r H_{(6)}^\circ$  – тепловые эффекты процесса (6) при конечном и нулевом значениях ионной силы;  $i$  – эмпирический коэффициент;  $I$  – ионная сила раствора.

Используя полученные величины  $\Delta_r H_{(6)}^\circ$  и значения  $\Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{станд. с. } 298.15 \text{ K})$ ,  $\Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K})$ , рекомендованные справочником [19], рассчитали стандартную энтальпию образования депротонированного аниона кислоты:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) = & \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{кр.}, 298.15 \text{ K}) + & \\ + \Delta_f H^\circ(\text{OH}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) + & \\ + \Delta_r H_{(6)}^\circ - \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{O}, \text{ж}, 298.15 \text{ K}). & \end{aligned} \quad (8)$$

Стандартную энтальпию образования частицы HL<sup>±</sup> в стандартном гипотетическом недиссоциированном состоянии рассчитывали также по уравнению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = & \\ = \Delta_f H^\circ(\text{L}^-, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, 298.15 \text{ K}) - & \\ - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{HL}^\pm, 298.15 \text{ K}). & \end{aligned} \quad (9)$$

Стандартную энтальпию образования частицы H<sub>2</sub>L<sup>+</sup> находили по соотношению:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, 298.15 \text{ K}) = & \\ = \Delta_f H^\circ(\text{HL}^\pm, \text{p-p}, \text{H}_2\text{O}, \text{гип. недисс.}, & \\ 298.15 \text{ K}) - \Delta_{\text{dis}} H^\circ(\text{H}_2\text{L}^+, 298.15 \text{ K}). & \end{aligned} \quad (10)$$

Значения стандартных энтальпий образования изоникотиновой кислоты, и продуктов ее диссоциации в водном растворе (табл. 3) являются ключевыми величинами в термохимии этого

**Таблица 2.** Энтальпии растворения изоникотиновой кислоты в растворе KOH при различных концентрациях и  $T = 298.15 \text{ K}$  (кДж/моль)

Масса навески, г	$c_{\text{KOH}}^\circ$ , моль/л	$\Delta_{\text{sol}}H$
0.0222	0.007535	115.76 ± 0.29
0.0223		115.69 ± 0.27
0.0222		115.81 ± 0.28
0.0432	0.01507	117.09 ± 0.25
0.0432		117.11 ± 0.27
0.0434		117.02 ± 0.25
0.0621	0.02260	118.45 ± 0.27
0.0620		118.49 ± 0.28
0.0622		118.32 ± 0.26

**Таблица 3.** Стандартные энтальпии образования изоникотиновой кислоты продуктов ее диссоциации в водных растворах ( $-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K}) \pm 1.8 \text{ кДж/моль}$ )

Частицы	Состояние	$-\Delta_f H^\circ(298.15 \text{ K})$
$\text{HL}^\pm$	крист.	348.8
$\text{HL}^\pm$	р-р. $\text{H}_2\text{O}$ . гип. недисс.	360.3
$\text{H}_2\text{L}^+$	р-р. $\text{H}_2\text{O}$ . гип. недисс.	362.5
$\text{L}^-$	р-р. $\text{H}_2\text{O}$	347.7

соединения, открывают возможности проведения строгих термодинамических расчетов в системах, содержащих данные соединения.

Работа выполнена в НИИ Термодинамики и кинетики химических процессов Ивановского государственного химико-технологического университета в рамках Государственного задания (базовая часть), проект № FZZW-2020-0009.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Vargova Z., Zeleoak V., Cisaova I., Gyoryova K.* // *Thermochim. Acta.* 2004. V. 423. P. 149.
- Wang W., Basinger A., Shane B., Myong S., Hellerstein M.* // *Am. J. Physiol. Endo-Crinol. Metab.* 2001. V. 280. P. 540.
- Sulang M., Emre I.* // *J. Appl. Entomol.* 2000. V. 124. P. 151.
- Ahrén B.* // *Acta. Physiol. Scand.* 2001. V. 171. P. 161.
- Jakusch T., Gajda-Schranz K., Kiss T.* // *J. Inorg. Biochem.*, 2006. V. 100. P. 1521.
- Paula M., Meier M., Szpojanicz B.* // *J. Coord. Chem.* 1999. V. 46. P. 491.
- Halle J.-C., Lelievre J., Nerrier F.* // *Can. J. Chem.*, 1996. V. 74. P. 613.
- Asuero A., Navas M., Recamales A., Herrador M.* // *Mikrochim. Acta.* 1986. P. 395.
- Chiacchieruni E.* // *Ann. Chim. (Rome)* 1977. V. 67. P. 547.
- Lubes V.* // *J. Solution Chem.* 2005. V. 34. P. 899.
- Davies C.* // *J. Chem. Soc.* 1938. P. 2093.
- Васильев В.П.* Термодинамические свойства растворов электролитов, М.: Высшая школа, 1982. С. 200, 313.
- Meshkov A.N., Gamov G.A.* // *Talanta.* 2019. V. 198. P. 200.
- Коростелев П.П.* Приготовление растворов для химико-аналитических работ. М.: Изд-во АН СССР, 1962. С. 398.
- Лыткин А.И., Черников В.В., Крутова О.Н., Смирнова Д.К.* // *Журн. общ. химии.* 2018. Т. 88. Вып. 5. С. 811.
- Archer D.G.* // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1999. V. 28. № 1. P. 1–16.
- Sato-Toshima T., Kamaguchi A., Nishiyama K., Sakiyama M., Seki S.* // *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 1983. V. 56. P. 51.
- Лыткин А.И., Баделин В.Г., Крутова О.Н. и др.* // *Журн. общ. химии.* 2019. Т. 89. № 11. С. 1719.
- Термические константы веществ. Вып. III / Под ред. В.П. Глушко и др. М.: ВИНТИ, 1965–1971.