

КИНЕТИКА РАСТВОРЕНИЯ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ

В. М. Гортиков и Л. И. Пантелеева

Физико-химическая лаборатория Естественно-научного института им. П. Ф. Лесгафта

Карбонат кальция уже давно является предметом всестороннего изучения. Особенно большое число работ посвящено изучению растворимости карбоната кальция в водах, содержащих углекислоту (работы Шлезинга, Фрайера и др.),¹⁻²⁰ так как выяснение условий растворения и осаждения CaCO_3 имеет существенное значение при решении многих практических и теоретических вопросов. Во всех этих работах изучалось равновесное состояние системы $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$, т. е. статика реакции. Результатом явилось большое число данных по растворимости карбоната кальция при разных условиях; в частности, на основании этих данных Тилльманс и Геблейн²¹ сделали важные для практики выводы об агрессивном действии углекислоты, а Ваттенберг²² установил условия, при которых происходит осаждение карбоната кальция в морской воде. Однако для решения ряда практических вопросов изучение равновесного состояния системы недостаточно. Не менее важным является знание кинетики этого процесса (динамика растворения CaCO_3). На это впервые указал проф. Орлов,³⁰ и он же провел впервые экспериментальные исследования, изучая процесс разложения бикарбоната кальция.

Если кинетика растворения карбоната кальция в сильных кислотах и при значительных концентрациях была довольно подробно исследована, то по кинетике растворения CaCO_3 в слабых кислотах или совершенно отсутствуют данные, или же они являются противоречивыми. В то же время для понимания процесса растворения карбоната кальция эти данные являются необходимыми.

Целью настоящей работы была попытка изучения процесса растворения карбоната кальция в слабых кислотах, особенно в угольной. Главное внимание в работе было сосредоточено на изучении основных условий, влияющих на скорость растворения, именно:

- 1) на зависимости скорости растворения карбоната кальция от концентрации водородных ионов и
- 2) на влиянии скорости перемешивания на кинетику растворения карбоната кальция.

Введение

К наиболее ранним работам по скорости растворения карбоната кальция относятся работы Богущского,³³ который изучал действие HCl , HNO_3 и HBr и нашел, что скорость выделения CO_2 при действии этих кислот на мрамор, не зависит от их химической природы. Опыты с муравьиной и уксусной кислотами не дали подобных закономерностей, так как по мнению автора, эти кислоты сильно разрушают мрамор и изменяют его поверхность. На примере с мрамором Богущский установил, что для данной гетерогенной реакции скорость растворения пропорциональна поверхности твердой фазы и концентрации кислоты. Эти соотношения он выразил формулой:

$$\frac{dx}{dt} = KF(c - x),$$

$$K = \frac{2.303}{F \cdot t} \lg \frac{c}{c-x},$$

где c — начальная концентрация, t — время; x — концентрация для времени t ; K — коэффициент пропорциональности; F — поверхность пластинки мрамора.

Позднее Шпринг^{24, 25} повторил и расширил работу Богущского, изучая влияние концентрации и температуры на скорость растворения карбоната кальция в кислотах. Автор приходит к тому же выводу, что и Богущский, т. е., что для всех исследуемых им минеральных кислот скорости растворения равны (при одной и той же температуре). С органическими кислотами Шпринг, подобно Богущскому, считает, что растворение идет неравномерно вследствие разрушения поверхности мрамора и поэтому отказывается от изучения кинетики растворения CaCO_3 в слабых кислотах. При изучении влияния температуры Шпринг установил, что с повышением температуры на 20° скорость растворения изменяется в отношении 1:2.

Из более поздних работ по скорости растворения карбоната кальция (мрамор) можно указать на работу Н. Изгарышева и С. Шапиро,²⁶ которые исследовали влияние различных солей на скорость растворения карбоната кальция в азотной и уксусной кислотах. Оказалось, что нейтральные соли действуют как катализаторы, причем влияние иона CaCO_3 в уксусной кислоте. Результаты опытов показали, что большинство хлоридов повышает скорость растворения мрамора в HCl , независимо от pH. Ацетаты вызывают уменьшение скорости реакции, причем pH раствора становится более щелочным.

В работе Яблонского и Московской²⁸ исследовалось влияние ядов, KCN, As_2O_3 на скорость растворения мрамора в HCl . Они нашли, что KCN замедляет реакцию даже в концентрации 0,0001 н., причем максимальное понижение константы скорости растворения составляет 32%, когда концентрация KCN достигает 0,2 н. При дальнейшем увеличении концентрации яда константы не меняются.

As_2O_3 понижает константы скорости растворения на 12%.

П. и К. Ребиндер²⁹ исследовали влияние поверхностно-активных веществ (ароматические и жирные кислоты и фенолы) на скорость растворения карбоната кальция (кальцит) в водных растворах кислот (серной и соляной).

Авторы нашли, что поверхностно-активные вещества резко уменьшают скорость растворения кристаллов кальцита, вследствие образования адсорбционного слоя на поверхности растворяющегося вещества. При сильном перемешивании пассивирования кальцита не происходит.

Все авторы, занимавшиеся кинетикой растворения CaCO_3 , пользовались для своих опытов водными растворами сильных кислот в то время, как для понимания процессов растворения и осаждения карбоната кальция в природных условиях и при различного рода технических процессах больший интерес представляет изучение кинетики растворения карбоната кальция в растворах, содержащих угольную кислоту. Насколько нам известно, первая попытка в этом направлении была сделана проф. Орловым.³⁰ Однако он в своих исследованиях изучал не кинетику растворения CaCO_3 , а кинетику разложения бикарбоната кальция, принимая, что скорость растворения CaCO_3 , т. е. скорость образования ионов бикарбоната, в присутствии карбоната и свободной угольной кислоты можно принять пропорциональной концентрации водородных ионов в растворе. Его опыты показали, что разложение бикарбоната кальция при комнатной температуре протекает только в присутствии катализаторов (порошок мрамора, железо), причем в присутствии порошка мрамора разложение протекает как реакция второго порядка. Из этого он делает заключение, что положенное им в основу предположение о пропорциональности между скоростью растворения и концентрацией водородных ионов — верно. Исследований, в которых экспериментально была бы изучена кинетика растворения карбоната кальция в растворах угольной кислоты, нам не известно.

Так как можно было ожидать, что процесс растворения в угольной кислоте будет более сложен, чем в такой кислоте, как уксусная или соляная при низких концентрациях водородных ионов, то параллельно с определением скорости растворения в угольной кислоте были поставлены опыты с соляной и уксусной кислотами, что действительно внесло большую ясность в понимание процессов, происходящих при растворении CaCO_3 .

Экспериментальные данные и их обсуждение

Так как вначале в нашем распоряжении не было установки, позволяющей с достаточной точностью регулировать скорость вращения кристалла, была проведена серия опытов по изучению скорости растворения в струе жидкости, регулировать которую можно было с достаточной точностью.

Для этого кристаллы кальцита (размером около 2 мм^3) насыпались в стеклянную трубку диаметром $0,4 \text{ см}$, длиной 8 см , суженную на одном конце. В узкую часть трубки помещался кусочек стеклянной ваты, чтобы избежать возможных потерь обломков кристаллов. Трубка с кристаллами перед опытом промывалась сначала разбавленным раствором соляной кислоты, затем дистиллированной водой и сушилась в термостате, при температуре 90° , до постоянного веса, охлаждалась, взвешивалась и затем, с помощью резиновой трубки, присоединялась к тубусу сосуда, емкостью на 12 л , в который наливался соответствующий раствор. Сосуд был устроен по принципу Мариотта. Жидкость из сосуда протекала через кристаллы кальцита с определенной и постоянной, в течение всего опыта, скоростью. Количество протекшей в определенное время жидкости взвешивалось. По окончании опыта кристаллы промывались дистиллированной водой, сушились и, по разнице в весе до и после опыта, определялось количество растворившегося CaCO_3 . Для опытов употреблялись растворы кислот соляной и уксусной, вода, насыщенная CO_2 , и раствор буфера ($0,1 \text{ мол}$. лимонная кислота + $0,2 \text{ мол}$. Na_2HPO_4). Цель опытов — выяснить: 1) влияние скорости потока на скорость растворения карбоната кальция, 2) влияние концентрации кислоты и концентрации водородных ионов на скорость растворения CaCO_3 . Результаты опытов представлены в табл. 1 и 2 и на рис. 1 и 2.

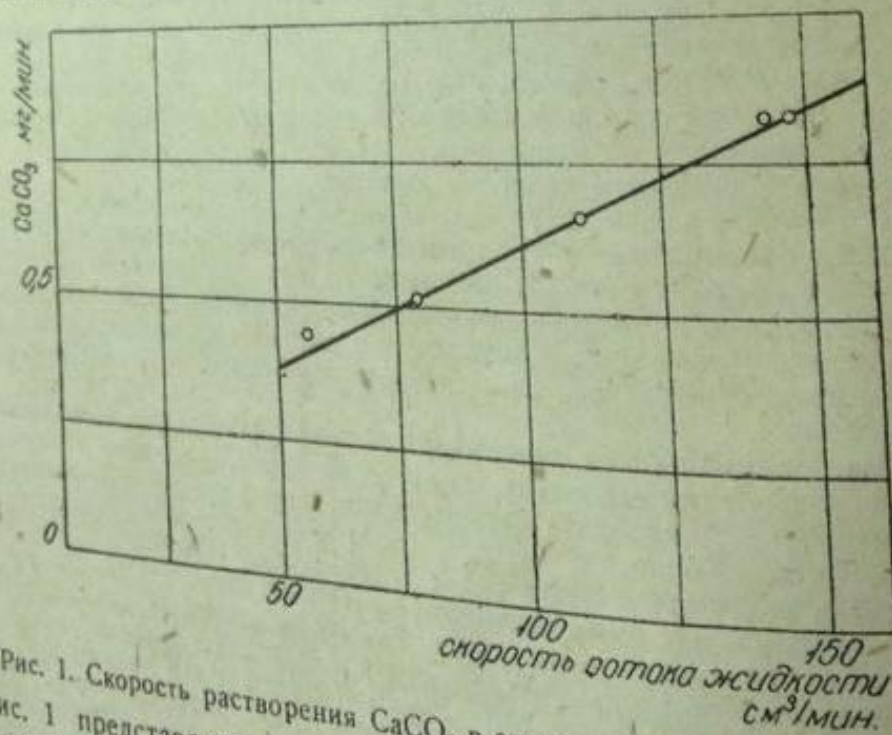


Рис. 1. Скорость растворения CaCO_3 в струе воды, насыщенной CO_2 .

На рис. 1 представлена зависимость скорости растворения от скорости течения воды, насыщенной CO_2 . По оси абсцисс отложена скорость течения в $\text{мл}/\text{мин}$, по оси ординат — количество растворившегося CaCO_3 в $\text{мг}/\text{мин}$. Данные опытов заключаются в том, что с увеличением скорости течения скорость растворения CaCO_3 увеличивается.

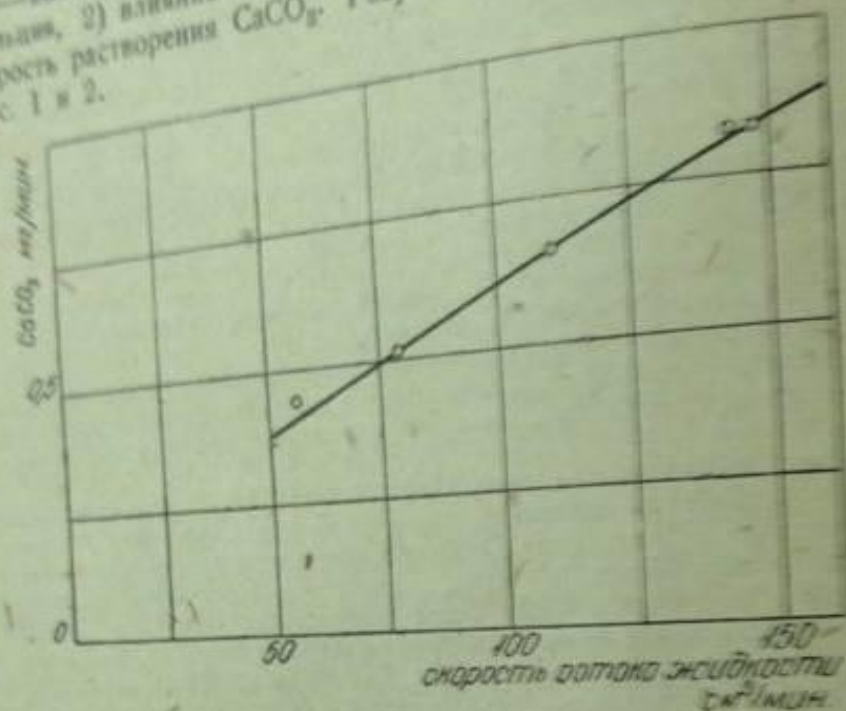


Рис. 1. Скорость растворения CaCO_3 в струе воды, насыщенной CO_2 .

На рис. 1 представлена зависимость скорости растворения от скорости течения воды, насыщенной CO_2 . По оси абсцисс отложена скорость течения жидкости в мл/мин., по оси ординат — количество растворившегося CaCO_3 в миллиграммах в минуту. Данные опытов хорошо укладываются на прямую, и это позволяет заключить, что при скорости течения воды, насыщенной CO_2 , от 50—150 мл/мин. скорость растворения CaCO_3 пропорциональна скорости течения жидкости. Отсюда следует, что при указанной скорости течения жидкости скорость растворения CaCO_3 определяется скоростью диффузии.

На рис. 2 представлена зависимость скорости растворения кристаллов CaCO_3 от концентрации водородных ионов. Скорость течения жидкости в этих опытах оставалась почти одинаковой.* Для опытов употреблялись растворы кислот разной концентрации при pH = 3,10; 3,58; 3,92; 4,40 и буфера при pH = 3,45; 4,07; 4,48; 5,00. На рисунке по оси абсцисс отложена концентрация H^+ , вычисленная из pH; по оси ординат — количество растворившегося CaCO_3 в мг/мин.

* Колебания скорости течения жидкости в пределах от 35—48 мл/мин.

ТАБЛИЦА 1

Скорость растворения кристаллов CaCO_3 в струе воды, насыщенной CO_2 (t° от 14,5 — 17°)

Продолжительность опыта в мин.	Количество растворившегося CaCO_3 за время опыта г	Количество протекшего раствора кг	Скорость потока мл/мин.	Растворилось CaCO_3 мг/мин.
Опыт I				
153	0,0880	8,580	56,1	0,440
113	0,0586	8,963	79,3	0,519
60	0,0506	8,665	144,4	0,843
Опыт II				
144	0,0525	8,190	55,3	0,385
77	0,0512	8,600	111,7	0,665
57	0,0470	8,400	147,4	0,824

ТАБЛИЦА 2

Скорость растворения кристаллов CaCO_3 в струе жидкости в зависимости от pH (температура от 14,5 — 17°)

Кислота	Продолжительность опыта в мин.	Количество растворившегося CaCO_3 г	Количество протекшего раствора кг	Скорость потока в см ³ /м	Растворилось CaCO_3 мг/мин.	pH до опыта	Концентрация кислоты	(n) вычислен. из pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9
HCl	60	0,0084	2,550	42,50	0,07	4,44	0,000036 н.	$0,36 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	57	0,0196	2,370	41,38	0,344	4,40	0,00085 н.	$0,40 \cdot 10^{-4}$
HCl	50	0,0950	1,925	38,50	0,500	3,95	0,0001 н.	$1,1 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	42	0,0570	1,720	40,95	1,310	3,92	0,0013 н.	$1,2 \cdot 10^{-4}$
HCl	42	0,0274	1,740	41,43	0,652	3,58	0,00024 н.	$2,6 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	45	0,1622	1,810	40,22	3,604	3,58	0,0037 н.	$2,6 \cdot 10^{-4}$
HCl	32	0,0554	1,370	42,81	2,44	3,00	0,0012 н.	$10,0 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	30	0,4214	1,060	35,53	14,05	3,10	0,034 н.	$7,9 \cdot 10^{-4}$
HCl	60	0,2136	2,855	47,58	3,642	3,45		$8,55 \cdot 10^{-4}$
				44,80	1,700	4,07		$0,85 \cdot 10^{-4}$
								$0,33 \cdot 10^{-4}$

ТАБЛИЦА 2
Скорость растворения кристаллов CaCO_3 в струе жидкости в зависимости от pH (температура от 14,5 – 17°)

Кислота	Продолжительность опыта в мин.	Количество растворивш. CaCO_3 г	Количество протекшего раств. кг	Скорость потока в $\text{см}^3/\text{м}$	Растворилось CaCO_3 $\text{мг}^3/\text{мин.}$	pH до опыта	Концентрация кислоты	(n') вычислен. из pH
1	2	3	4	5	6	7	8	9
HCl	60	0,0084	2,550	42,50	0,07	4,44	0,000036 н.	$0,36 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	57	0,0196	2,370	41,38	0,344	4,40	0,00085 н.	$0,40 \cdot 10^{-4}$
HCl	50	0,0950	1,925	38,50	0,500	3,95	0,0001 н.	$1,1 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	42	0,0570	1,720	40,95	1,310	3,92	0,0013 н.	$1,2 \cdot 10^{-4}$
HCl	42	0,0274	1,740	41,43	0,652	3,58	0,00021 н.	$2,6 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	45	0,1622	1,810	40,22	3,604	3,58	0,0037 н.	$2,6 \cdot 10^{-4}$
HCl	32	0,0554	1,370	42,81	2,44	3,00	0,0012 н.	$10,0 \cdot 10^{-4}$
CH_3COOH	30	0,4214	1,060	35,53	14,05	3,10	0,034 н.	$7,9 \cdot 10^{-4}$
	60	0,2136	2,855	47,58	3,642	3,45		$8,55 \cdot 10^{-4}$
Буферный	49	0,0882	2,195	44,80	1,700	4,07		$0,85 \cdot 10^{-4}$
раствор	58	0,0720	2,400	41,38	1,241	4,48		$0,33 \cdot 10^{-4}$
	60	0,0588	2,610	43,50	1,145	5,00		$0,10 \cdot 10^{-4}$
	51	0,0376	2,490	48,82	0,739	5,35		$0,05 \cdot 10^{-4}$

Так как соляная кислота, как сильная кислота, нацело диссоциирована, то в этом случае концентрация водородных ионов и молекулярная концентрация кислоты близки друг к другу (см. колонку 8 и 9 в табл. 2). Основной процесс, происходящий на поверхности кристаллов CaCO_3 , — взаимодействие между ионами H^+ и CO_3^{2-} . Все H^+ -ионы, которые приносятся к кристаллу струей раствора, сразу же потребляются. Поэтому скорость растворения карбоната кальция в соляной кислоте будет пропорциональна концентрации кислоты или активности водородных ионов и может быть выражена уравнением:

$$v = KC = K [\text{H}^+]$$

(v — скорость растворения, K — коэффициент пропорциональности, C — концентрация кислоты).
 Так как рН растворов слабых кислот зависит не только от концентрации, но и от степени ее диссоциации, то при равных значениях рН концентрации уксусной кислоты значительно выше, чем концентрации соляной кислоты. При взаимодействии CaCO_3 с CH_3COOH по мере того, как израсходуется диссоцииру-

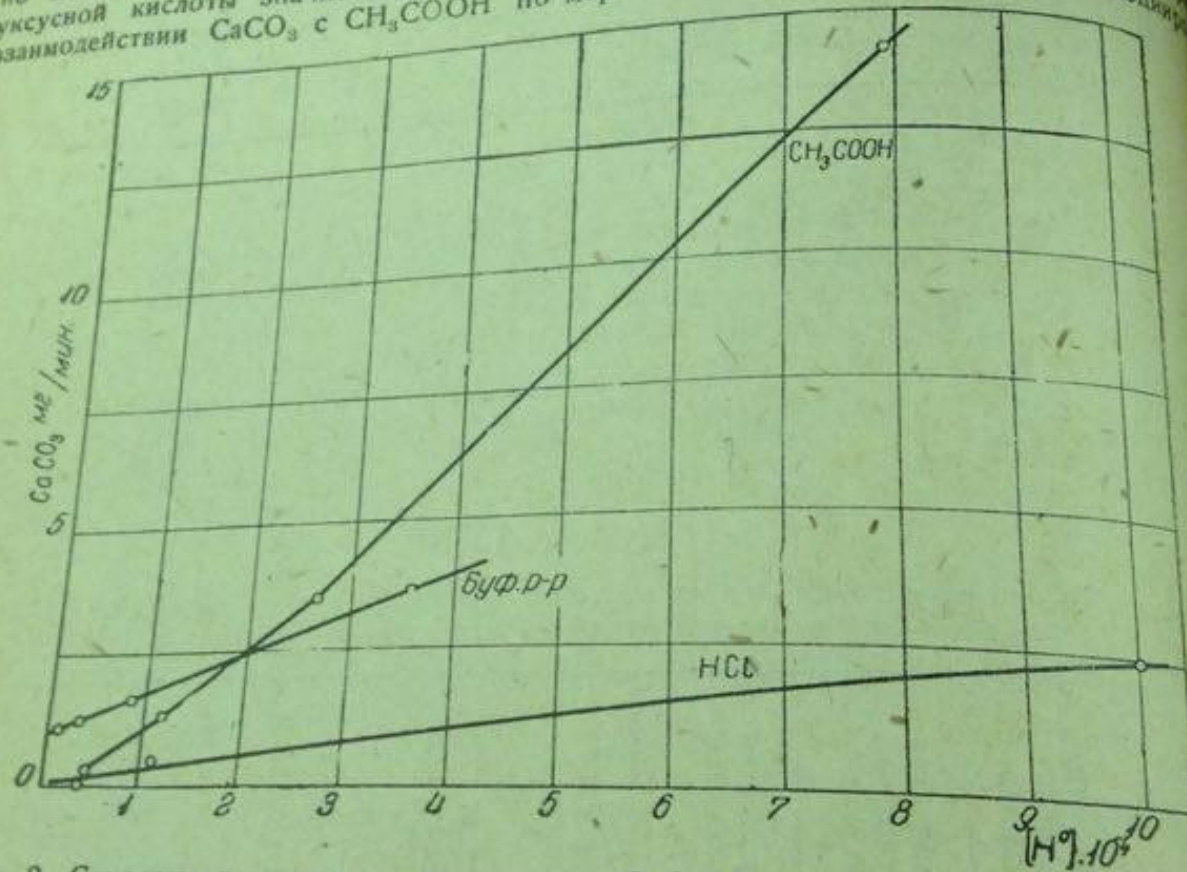


Рис. 2. Скорость растворения кристаллов CaCO_3 в струе жидкости в зависимости от $[H^+]$.

ванная часть кислоты, равновесие между ионами H^+ и недиссоциированной кислотой нарушается, вследствие чего некоторая часть недиссоциированных молекул кислоты распадается и вступает во взаимодействие с CaCO_3 . Таким образом растворение в этом случае может происходить как за счет диффузии свободных ионов H^+ , так и за счет диффузии молекул кислоты. Поэтому скорость растворения будет больше, чем в HCl .

растворе и в уксусной и той же концентрации, чем в уксусной кислоте.

То с
ности H^+
скорости
кислота
соль
нейтраль-

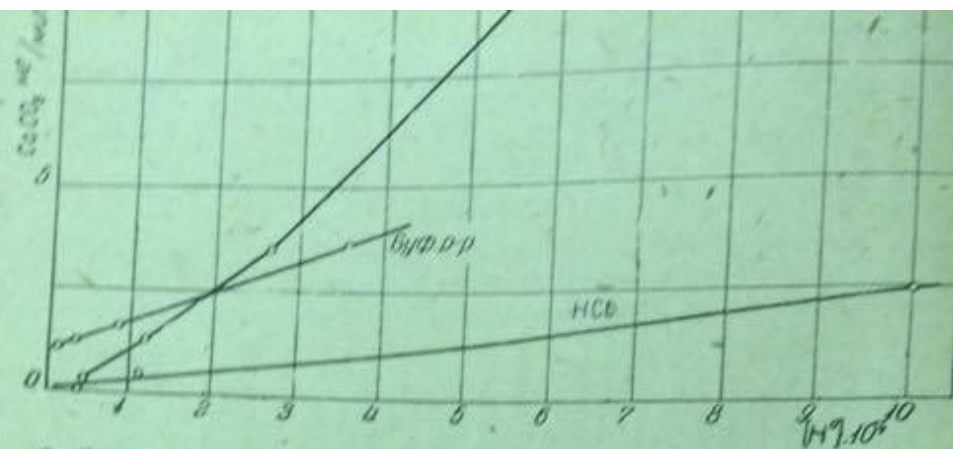


Рис. 2. Скорость растворения кристаллов CaCO_3 в струе жидкости в зависимости от $[\text{H}^+]$.

ванная часть кислоты, равновесие между ионами H^+ и недиссоциированной кислотой нарушается, вследствие чего некоторая часть недиссоциированных молекул кислоты распадается и вступает во взаимодействие с CaCO_3 . Таким образом растворение в этом случае может происходить как за счет диффузии свободных ионов H^+ , так и за счет диффузии молекул кислоты. Поэтому скорость растворения в CH_3COOH больше, чем в HCl при одинаковом значении pH . Этим же объясняется изгиб вверх кривой, выражающей зависимость между скоростью растворения CaCO_3 в уксусной кислоте и активностью H^+ в растворе (рис. 2), и ее более крутой подъем вверх, чем для соляной кислоты. Если для тех же опытов по оси абсцисс отложить концентрацию кислоты (рис. 3) и получить таким образом кривую, выражающую зависимость скорости растворения CaCO_3 от концентрации CH_3COOH , то в этом случае кривая будет обращена к оси абсцисс вогнутой стороной. Это указывает на то, что с повышением концентрации степень диссоциации уксусной кислоты убывает, и удельный вес более подвижных ионов водорода в общей концентрации кислоты становится меньше.

В буферных растворах скорость растворения карбоната кальция при тех же значениях pH выше, чем в HCl (см. табл. 2 и рис. 1). Этому и следовало ожидать, так как ионы H^+ будут поступать к поверхности кристаллов как за счет диффузии свободных H^+ -ионов, так и за счет диффузии кислоты буфера. Благодаря этому же обстоятельству наклон прямой для скорости растворения в буферном растворе (рис. 2) больше, чем наклон прямой для скорости растворения в соляной кислоте, так как в более кислых буферных растворах увеличивается не только активность H^+ , но и концентрация кислоты. При сравнении скорости растворения в буферном

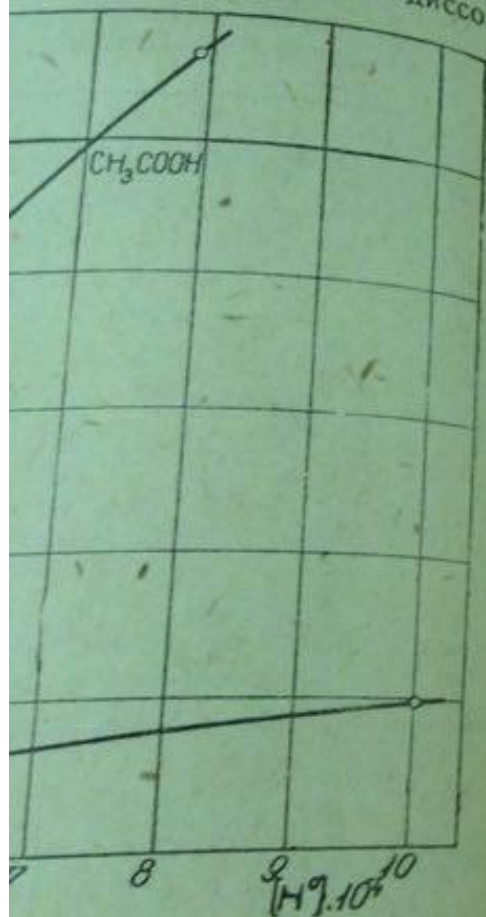
Рис. 3. Зависимость

То обстоятельство, что H^+ для уксусной кислоты скорости растворения в буферных молекул кислоты. В случае чистой

Так как при опытах скорости течения жидкостей частичного размывания кристаллом и при больших в лаборатории растворов на установке, любезно предоставленной

В этих опытах кристаллы, поступающими к нему с той же скоростью, что и кристалла равнялся 2300 оборотам — 7 м/м растворения CaCO_3 вычислен

пропорциональности, C — концентрация, зависит не только от концентрации, но и от значения pH концентрации соляной кислоты. При этом, как израсходуется диссоциирует.



струе жидкости в зависи-

недиссоциированной кислотой

растворе и в уксусной кислоте можно видеть, что в более щелочной области при одной и той же концентрации водородных ионов скорость растворения в буфере больше, чем в уксусной кислоте, тогда как в более кислой области скорость растворения в уксусной кислоте больше, чем в буферном растворе (кривая для уксусной кислоты пересекает прямую для буфера).

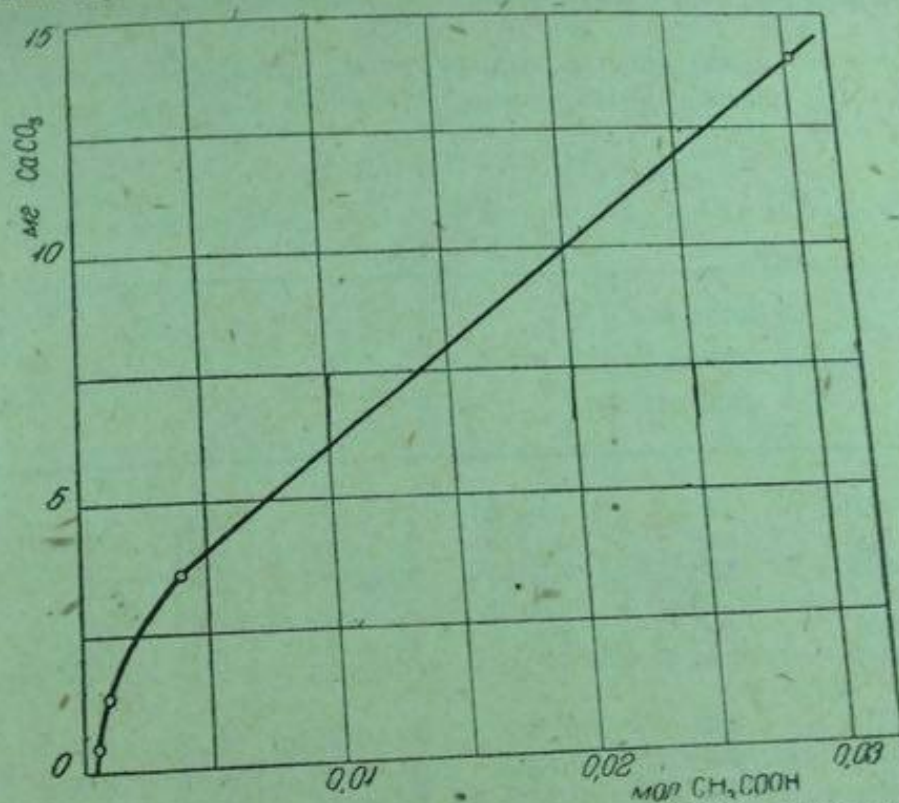


Рис. 3. Зависимость скорости растворения CaCO_3 от концентрации CH_3COOH .

То обстоятельство, что кривая зависимости скорости растворения от активности H^+ для уксусной кислоты имеет больший угол наклона, чем прямая для скорости растворения в буферном растворе, указывает на влияние отношения CH_3COOH/CH_3COO^- на скорость растворения. Растворение происходит за счет диффузии

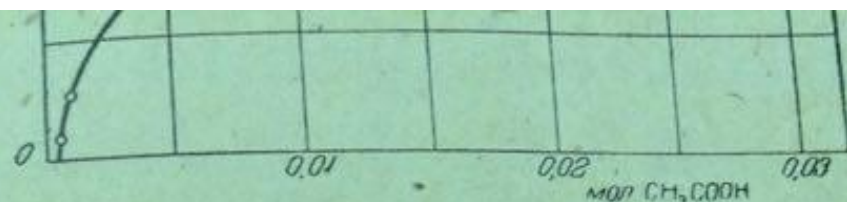


Рис. 3. Зависимость скорости растворения CaCO_3 от концентрации CH_3COOH .

То обстоятельство, что кривая зависимости скорости растворения от активности H^+ для уксусной кислоты имеет больший угол наклона, чем прямая для скорости растворения в буферном растворе, указывает на влияние отношения $\frac{\text{кислота}}{\text{соль}}$. В случае чистой кислоты растворение происходит за счет диффузии нейтральных молекул кислоты и свободных ионов H^+ ; в буферном растворе явление осложняется тем, что соль буфера, которая диффундирует одновременно с кислотой, замедляет действие кислоты, а вместе с тем и скорость растворения.

Так как при опытах со струей не было возможности получить больших скоростей течения жидкости и трудно было учесть изменение поверхности вследствие частичного размывания кристаллов, эти опыты были повторены с отдельным кристаллом и при больших скоростях течения жидкости. Опыты были проведены в лаборатории растворов проф. С. А. Щукарева (Институт химической физики), на установке, любезно предоставленной нам Р. Л. Мюллером.*

В этих опытах кристалл омывался свежими порциями раствора, непрерывно поступающими к нему с большой скоростью. Скорость течения жидкости относительно кристалла равнялась при 300 оборотах оси прибора около 1 м/мин., при 2300 оборотах — 7 м/мин. и при 3000 оборотах — 9—10 м/мин. Скорость растворения CaCO_3 вычислялась по формуле:

$$v = \frac{a}{s \cdot t}$$

* В настоящее время эта методика работы опубликована в „Acta Physicochimica“ U. R. S. S., vol. III, 1935, № 4, стр. 481—485, и поэтому здесь не приводится.

где v — скорость растворения CaCO_3 в граммах на $1 \text{ см}^2/\text{сек.}$, a — количество растворившегося CaCO_3 в граммах, s — поверхность кристалла в кв. сантиметрах, t — время в минутах.

Этим методом было изучено влияние скорости вращения на скорость растворения CaCO_3 в кислотах соляной, уксусной и угольной, а также влияние концентрации водородных ионов на скорость растворения карбоната кальция в соляной кислоте.

Для первой серии опытов употреблялись растворы кислот при pH 4,00—4,06. Результаты опытов представлены в табл. 3 и на рис. 4. По оси абсцисс

ТАБЛИЦА 3

Скорость растворения кристалла CaCO_3 при больших скоростях течения жидкости

Кислота	pH	Число оборотов оси прибора	a	t	S см^2	$v = \frac{a}{S \cdot t}$	(H) вычислен из pH
H_2CO_3	4,03	314	0,0020	35 м. 30 с.	4,47	$2,1 \cdot 10^{-7}$	
	4,03	306	0,010	15 м. 00 с.	4,47	2,5	
	4,03	971	0,0042	29 м. 23 с.	4,56	5,2	
	4,04	1003	0,0054	40 м. 10 с.	4,56	4,9	
	4,06	2390	0,0026	12 м. 43 с.	4,56	7,55	
	4,06	3000	0,0023	10 м. 45 с.	4,56	7,82	
CH_3COOH	4,01	320	0,0038	30 м. 25 с.	4,48	$4,65 \cdot 10^{-7}$	
	4,04	319	0,0038	30 м. 27 с.	4,48	4,64	
	4,04	1016	0,0053	24 м. 54 с.	4,48	7,92	
	4,04	1018	0,0037	11 м. 13 с.	4,48	8,22	
	4,01	2306	0,0071	14 м. 48 с.	4,48	17,8	
	4,14	2300	0,0073	17 м. 19 с.	4,48	15,7	
HCl	4,00	324	0,0010	25 м. 58 с.	4,56	$1,56 \cdot 10^{-7}$	
	4,00	322	0,0020	48 м. 55 с.	4,56	1,49	
	4,04	1038	0,0027	30 м. 24 с.	4,23	3,50	
	4,00	1050	0,0030	31 м. 27 с.	4,23	3,76	
	4,04	2313	0,0036	13 м. 41 с.	4,48	7,20	
	4,04	2313	0,0041	21 м. 49 с.	4,23	7,40	$0,91 \cdot 10^{-4}$
	4,56	2313	0,0018	14 м. 48 с.	4,23	4,45	$0,91 \cdot 10^{-4}$
	3,52	2360	0,0017	12 м. 15 с.	4,56	5,07	$0,25 \cdot 10^{-4}$
	3,51	2311	0,0068	14 м. 48 с.	4,23	16,9	$0,27 \cdot 10^{-4}$
		2311	0,0056	17 м. 29 с.	4,23	14,9	$3,02 \cdot 10^{-4}$

поверхности кристалла, но вследствие того, что в воде CO_2 , а реакция между скоростью, скоростью растворения и скоростью к некоторому значению скорости указанной реак

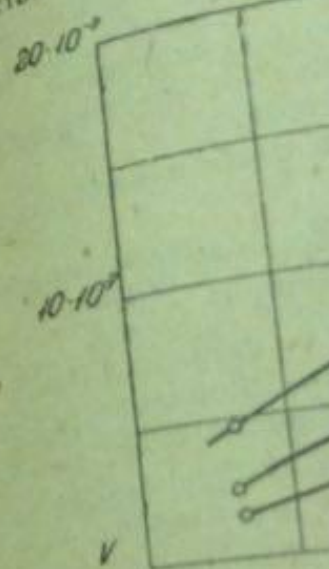
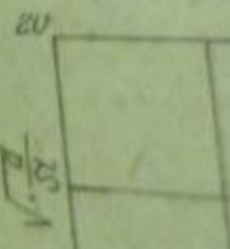


Рис. 4. Зависимость

На рис. 5 представлен график зависимости скорости растворения карбоната кальция от концентрации соляной кислоты от концентрации соляной кислоты при скорости вращения.



Скорость растворения кристалла CaCO_3 при
течении жидкости

Кислота	pH	Число обо- ротов оси прибора	a	t	S см ²	$v = \frac{a}{S \cdot t}$	(H) вычислен из pH
H_2CO_3	4,03	314	0,0020	35 м. 30 с.	4,47	$2,1 \cdot 10^{-7}$	
	4,03	306	0,010	15 м. 00 с.	4,47	2,5	
	4,03	971	0,0042	29 м. 23 с.	4,56	5,2	
	4,04	1003	0,0054	40 м. 10 с.	4,56	4,9	
	4,06	2390	0,0026	12 м. 43 с.	4,56	7,55	
	4,06	3000	0,0023	10 м. 45 с.	4,56	7,82	
CH_3COOH	4,01	320	0,0038	30 м. 25 с.	4,48	$4,65 \cdot 10^{-7}$	
	4,04	319	0,0038	30 м. 27 с.	4,48	4,64	
	4,04	1016	0,0053	24 м. 54 с.	4,48	7,92	
	4,04	1018	0,0037	11 м. 13 с.	4,48	8,22	
	4,01	2306	0,0071	14 м. 48 с.	4,48	17,8	
	4,14	2300	0,0073	17 м. 19 с.	4,48	15,7	
HCl	4,00	324	0,0010	25 м. 58 с.	4,56	$1,56 \cdot 10^{-7}$	
	4,00	322	0,0020	48 м. 55 с.	4,56	1,49	
	4,04	1038	0,0027	30 м. 24 с.	4,23	3,50	
	4,00	1050	0,0030	31 м. 27 с.	4,23	3,76	
	4,04	2313	0,0036	13 м. 41 с.	4,48	7,20	$0,91 \cdot 10^{-4}$
	4,04	2313	0,0041	21 м. 49 с.	4,23	7,40	$0,91 \cdot 10^{-4}$
	4,50	2313	0,0018	14 м. 48 с.	4,23	4,45	$0,25 \cdot 10^{-4}$
	4,56	2300	0,0017	12 м. 15 с.	4,56	5,07	$0,27 \cdot 10^{-4}$
	3,52	2311	0,0068	14 м. 48 с.	4,23	16,9	$3,02 \cdot 10^{-4}$
	3,51	2311	0,0056	17 м. 29 с.	4,23	14,9	$3,09 \cdot 10^{-4}$

отложено число оборотов оси прибора, по оси ординат — скорость растворения CaCO_3 , вычисленная по формуле

$$v = \frac{a}{S \cdot t}$$

На рис. 4 видно, что скорость растворения CaCO_3 в соляной и уксусной кислотах линейно зависит от скорости вращения; это позволяет заключить, что растворение в соляной и уксусной кислотах в основном протекает как диффузионный процесс. При этом, как и в предыдущих опытах, прямая для скорости растворения в уксусной кислоте расположена выше прямой для скорости растворения в соляной кислоте и наклон ее больше.

При растворении кристалла CaCO_3 в угольной кислоте скорость растворения изменяется не линейно. Как видно из рис. 4, кривая для скорости растворения в H_2CO_3 изогнута. Очевидно по мере увеличения скорости потока жидкости отно-

Рис. 4. Зависимость скорости

На рис. 5 представлена зависимость скорости растворения соляной кислоты от концентрации карбоната кальция при скорости вращения 230

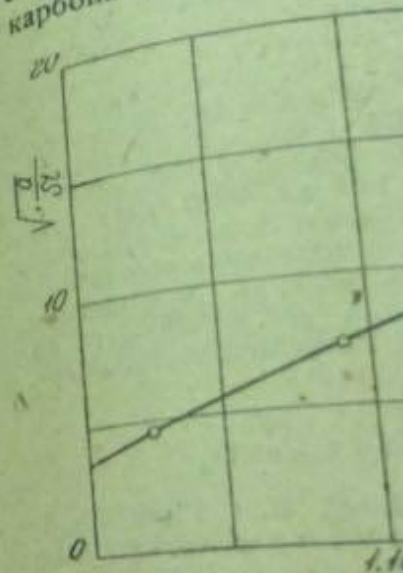


Рис. 5. Скорость раство

Этим подтверждаются п... в опытах скорость растворения... что количество растворяю... не менее результаты опы... зависит тем, что поверхнос

сительно поверхности кристалла карбоната кальция будет возрастать и скорость диффузии, но вследствие того, что большая часть угольной кислоты содержится в воде в виде CO_2 , а реакция между $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$ протекает с относительно небольшой скоростью, скорость растворения CaCO_3 по мере нарастания скорости струи будет стремиться к некоторому предельному значению, величина которого определяется скоростью указанной реакции ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$).³¹

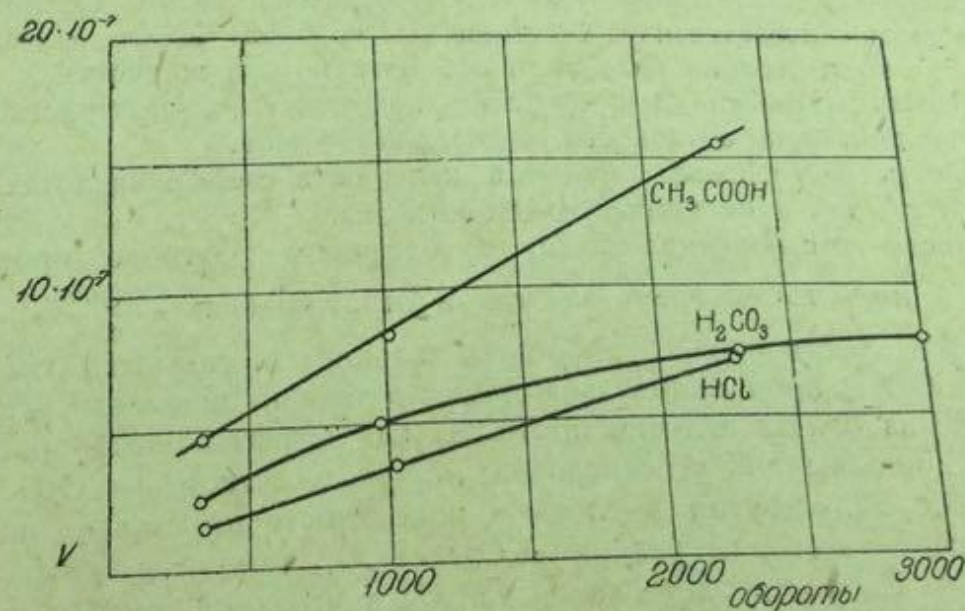


Рис. 4. Зависимость скорости растворения CaCO_3 от скорости вращения.

На рис. 5 представлена зависимость скорости растворения карбоната кальция в соляной кислоте от концентрации водородных ионов. Для опыта были взяты растворы кислоты при различных значениях pH (табл. 3). Опыты проводились при скорости вращения 2300—2311 оборотов. В этом случае скорость растворения при изменении активности H^+ изменяется прямоли-

μ^2	$v = \frac{a}{S \cdot t}$	(H ⁺) вычислен из pH
47	2,1 · 10 ⁻⁷	
47	2,5	
46	5,2	
6	4,9	
6	7,55	
6	7,82	
8	4,65 · 10 ⁻⁷	
8	4,64	
8	7,92	
8	8,22	
8	17,8	
8	15,7	
8	1,56 · 10 ⁻⁷	
8	1,49	
8	3,50	
8	3,76	
8	7,20	
8	7,40	
8	4,45	
8	5,07	
8	16,9	
8	14,9	
8		0,91 · 10 ⁻⁷
8		0,91 · 10 ⁻⁷
8		0,25 · 10 ⁻⁷
8		0,27 · 10 ⁻⁷
8		3,02 · 10 ⁻⁷
8		3,09 · 10 ⁻⁷

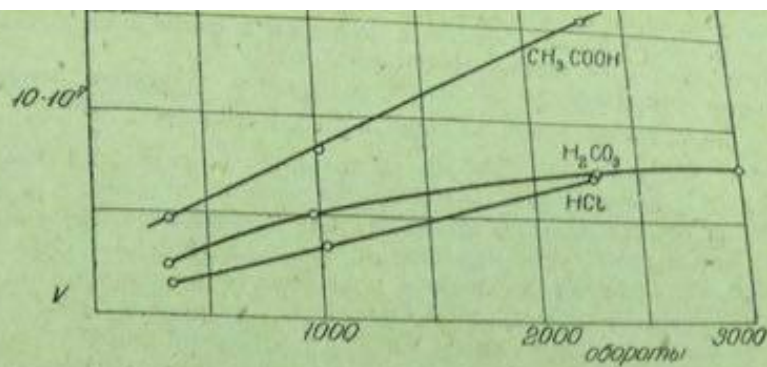


Рис. 4. Зависимость скорости растворения CaCO_3 от скорости вращения.

На рис. 5 представлена зависимость скорости растворения карбоната кальция в соляной кислоте от концентрации водородных ионов. Для опыта были взяты растворы соляной кислоты при различных значениях pH (табл. 3). Опыты проводились при скорости вращения 2300—2311 оборотов. В этом случае скорость растворения карбоната кальция при изменении активности H^+ изменяется прямоли-

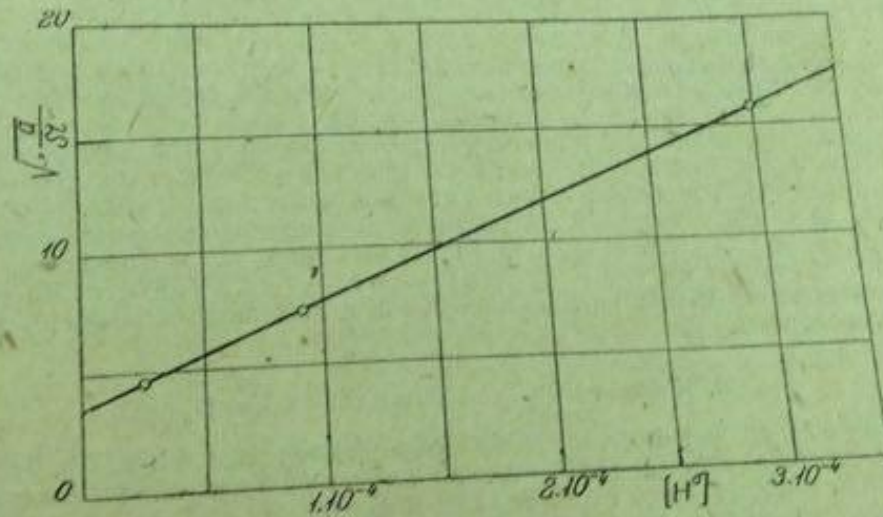


Рис. 5. Скорость растворения CaCO_3 в HCl в зависимости от $[\text{H}^+]$.

скорость растворения

соляной и уксусной
 ляет заключить,
 кает как диффузия
 ля скорости раство
 скорости растворен
 скорость растворен
 скорости растворен
 скорости растворен

нейно. Этим подтверждаются полученные раньше данные о том, что в сильных кислотах скорость растворения пропорциональна концентрации кислоты. Несмотря на то, что количество растворяющегося карбоната кальция во всех случаях невелико, тем не менее результаты опытов хорошо согласуются между собой. Это явление объясняется тем, что поверхность кристалла во время опытов остается постоянной.

Работа выполнена в Физико-химической лаборатории проф. И. И. Жукова (Естественно-научный институт им. П. Ф. Лесгафта), который проявил исключительно хорошее внимание и дал ряд ценных указаний.

Резюме

1. Приводится обзор литературы по скорости растворения карбоната кальция.
2. Проведено исследование кинетики растворения CaCO_3 в зависимости от активности H^+ , концентрации кислоты и скорости потока жидкости.
3. Скорость растворения карбоната кальция в разбавленных растворах сильных кислот пропорциональна активности водородных ионов.
4. Скорость растворения карбоната кальция в слабых кислотах зависит как от активности H^+ , так и от концентрации кислоты.
5. Скорость растворения CaCO_3 в буферном растворе пропорциональна активности H^+ ; но в то же время зависит и от отношения $\frac{\text{кислота}}{\text{соль}}$.
6. Скорость растворения карбоната кальция в сильных (HCl) и слабых кислотах (CH_3COOH) пропорциональна скорости течения жидкости, откуда следует, что растворение карбоната кальция протекает как диффузионный процесс.
7. В воде, насыщенной углекислотой, процесс растворения CaCO_3 зависит не только от скорости диффузии кислоты к поверхности кристалла, но и от других процессов и, прежде всего, от реакции $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$, что сказывается при больших скоростях потока. Скорость растворения CaCO_3 в угольной кислоте, при возрастании скорости потока, стремится к некоторому предельному значению, определяемому скоростью гидратации CO_2 .

ЛИТЕРАТУРА

1. По растворимости CaCO_3

1. Holleman, Z. f. Phys. Ch., 12, 1893. — 2. Kohlrausch, Z. f. Phys. Ch. 12, 1893. — 3. Treadwell und Reiter, Z. f. anorg. Ch. 17, 1898. — 4. Foote, Z. f. Phys. Ch. 33, 1900. — 5. G. Bodlander, Z. f. Phys. Ch. 35, 1900. — 6. Cameron und Seidell, Journ. of Phys. Ch. 6, 1902. — 7. Schlösing, C. r. 74 и 75, 1872. — 8. Kohlrausch und Rosi, Z. f. Phys. Ch. 44, 1903. — 9. Johnston, J. Amer. Soc. 37, 1915. — 10. Johnston, J. pr. Ch. 107, 1924. — 11. Kygelmass, Journ. of Phys. Ch. 28, 1924.

КОНСТАНТЫ РАВ

Лаборатор

Изучение констант фонов до соответствующей Даймока. Эти исследования при температурах 145—200° применялся смешанный, кислот, катализатор. Да рошем согласии с измерениями гидратацию эти рами. По Сандерсу шихся от $0,51 \cdot 10^{-3}$ до ставленное Стенли и Однако данные работы кального бутилена в ин 350 атм., над различными меди и фосфорная кислота мока. В ряде опытов воды спирта