

**ИССЛЕДОВАНИЕ РАСТВОРИМОСТИ КАРБОНАТА КАЛЬЦИЯ В
РАСТВОРАХ ПРЕПАРАТА АСД-2Ф
Абдрахманов В.И.¹, Сахипов В.Р.², Краснов В.Л.³, Макаров В.Ф.⁴
Email: Abdrahmanov1792@scientifictext.ru**

¹Абдрахманов Валерий Ильдусович – исполнительный директор,
ООО «АРЕАЛ МЕДИКАЛ»;

²Сахипов Валерий Ринатович – начальник лаборатории,
лаборатория ОТК,
ООО «Гамма-Хим НН»;

³Краснов Владимир Львович – кандидат химических наук, доцент;

⁴Макаров Владимир Филиппович – кандидат химических наук, доцент,
кафедра химической технологии,

Дзержинский политехнический институт (филиал)
Нижегородский государственный технический университет им. Р.Е. Алексева,
г. Дзержинск, Нижегородская область

Аннотация: получена количественная информация об условиях выпадения осадка карбоната кальция в растворах препарата АСД-2Ф в жесткой воде. Определено условное произведение растворимости карбоната кальция в растворе препарата АСД-2Ф. Исследовано влияние процесса газирования препарата АСД-2Ф диоксидом углерода (IV) на концентрацию неорганических веществ этих растворов и растворимость карбоната кальция в растворе препарата. Полученные данные имеют значение для успешного введения препарата с питьевой водой в системах nippleного поения птицы.

Ключевые слова: карбонат кальция, препарат АСД-2Ф, газирование диоксидом углерода (IV), условное произведение растворимости, жесткость воды.

**THE STUDY OF SOLUBILITY OF CALCIUM CARBONATE IN SOLUTIONS OF
THE DRUG ASD-2F**

Abdrahmanov V.I.¹, Krasnov V.L.², Sahipov V.R.³, Makarov V.Ph.⁴

¹Abdrahmanov Valery Ildusovich - executive Director,
LIMITED LIABILITY COMPANY "AREAL MEDICAL";

²Sahipov Valery Rinatovich – head,
INSPECTION DEPARTMENT;

LIMITED LIABILITY COMPANY "GAMMA-KHIM NN";

³Krasnov Vladimir Lvovich - candidate of chemical Sciences, docent;

⁴Makarov Vladimir Philippovich - candidate of chemical Sciences, docent,
DEPARTMENT "CHEMICAL TECHNOLOGY",

DZERZHINSKY POLYTECHNIC INSTITUTE (BRANCH)
NIZHNY NOVGOROD STATE TECHNICAL UNIVERSITY NAMED AFTER R.E. ALEKSEEV,
DZERZHINSK, NIZHNY NOVGOROD REGION

Abstract: to obtain quantitative information about the conditions of precipitation of calcium carbonate in solutions of the drug ASD-2F in hard water. Defined conditional solubility product of calcium carbonate in a solution of the ASD-2F. The influence of the process of carbonation of the ASD-2F on the concentration of inorganic substances of these solutions and the solubility of calcium carbonate in the solution of the drug. The data obtained are important for the successful introduction of the drug in drinking water systems, the nipple drinker poultry.

Keywords: calcium carbonate, drug ASD-2F, carbonation, conditional solubility product, hardness of water.

УДК 543.06(075.8)

Известно [1], что одним из основных способов применения препарата АСД-2Ф для профилактики респираторных и желудочно-кишечных болезней, повышения резистентности к неблагоприятным факторам внешней среды при выращивании сельскохозяйственных животных (прежде всего птиц), является введение его групповым способом с водой.

Наиболее прогрессивный способ технологической реализации этого способа введения препарата основан на применении дозаторов (медикаторов) DOSATRON [2], обеспечивающих наиболее точное пропорциональное дозирование препаратов.

Однако ввиду использования в данном процессе питьевой воды в широком диапазоне жесткости имеется определённая вероятность выпадения осадка карбоната кальция в запорной арматуре и nippleх

поилок и, как следствие, прекращения подачи воды в целом. В связи с этим является актуальным исследование растворимости карбоната кальция в растворах препарата АСД-2Ф.

С точки зрения рассматриваемого вопроса препарат АСД-2Ф представляет собой водный раствор аммонийных солей угольной кислоты, в котором находятся биологически активные органические вещества [3,4]. Поэтому содержащиеся в жесткой воде ионы кальция могут давать осадок карбоната кальция в результате реакции с карбонат-анионами, содержащимися в растворах препарата. Как показано нами в [3, 4], препарат АСД-2Ф плотностью $1,08 \div 1,10$ г/мл содержит карбонат аммония в количестве $240 \div 322$ г/л, что соответствует диапазону формальных концентраций $2,50 \div 3,35$ М. Согласно данным работы [4] для расчета ионных равновесий в растворе карбоната аммония определяют степень гидролиза, протекающего по уравнению (1):



Константа гидролиза равна отношению ионного произведения воды (10^{-14}) и произведения константы диссоциации слабого основания NH_4OH ($1,79 \cdot 10^{-5}$) и второй константы диссоциации угольной кислоты ($4,8 \cdot 10^{-11}$). Рассчитанное таким образом значение константы гидролиза $K_h = 11,64$ может быть выражено через степень гидролиза h . При этом равновесные концентрации гидроксида аммония и гидрокарбонат-аниона составляют произведение формальной концентрации карбоната аммония и степени гидролиза, $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{HCO}_3^-] = hc_0$. Тогда концентрации катиона аммония и карбонат-аниона могут быть выражены произведениями $(2-h)c_0$ и $(1-h)c_0$ соответственно. Выражение для константы гидролиза (2) в этом случае принимает вид квадратного уравнения (3), решение которого позволяет оценить степень гидролиза $h=0,9304$ и определить равновесные концентрации веществ в растворе:

$$K_h = 11,64 = h^2 / (2-h)(1-h) = h^2 / (h^2 - 3h + 2) \quad (2)$$

$$h^2 - 3,282h + 2,188 = 0 \quad (3)$$

Для $c_0=3\text{M}$ получаем $[\text{NH}_4\text{OH}] = [\text{HCO}_3^-] = hc_0 = 0,9304 \cdot 3 = 2,79\text{M}$;
 $[\text{NH}_4^+] = 6 - 2,79 = 3,21\text{M}$; $[\text{CO}_3^{2-}] = 0,07 \cdot 3 = 0,21\text{M}$.

С другой стороны очевидно, что в общем случае выпадение или не выпадение химического вещества в осадок определяется соотношением между значением произведения растворимости ($ПР$) этого вещества, равно произведению концентраций (моль/литр) его ионов в степенях, соответствующих стехиометрическим коэффициентам в насыщенном растворе и фактическим значением произведения концентраций (моль/литр)

($ПК$) его ионов в исследуемом растворе.

Если $ПК=ПР$, то система находится в состоянии равновесия (раствор насыщенный);

Если $ПК > ПР$, то из раствора выпадает осадок;

Если $ПК < ПР$, то осадок не выпадает.

Практическое применение правила произведения растворимости часто осложняется различными реакциями, в которые вступают ионы малорастворимого соединения. Поэтому, для расчета равновесий в таких системах используют условное произведение растворимости ($УПР$), которое может существенно отличаться от истинного произведения растворимости ($ПР$), измеренного в дистиллированной воде в отсутствие побочных процессов (гидролиз, комплексообразование и др.) [5]. Условное произведение растворимости карбоната кальция ($УПР$) зависит от характеристик раствора, в котором происходит осаждение этого малорастворимого соединения, и связано с истинным произведением растворимости ($ПР$) соотношением $УПР = ПР \times \alpha(\text{Ca}^{2+}) \times \alpha(\text{CO}_3^{2-})$, в котором α -это коэффициенты побочных реакций катиона кальция и карбонат-аниона. Оценить значения этих коэффициентов часто возможно только косвенным путем, непосредственно измеряя значение $УПР$ в исследуемых растворах. Согласно литературным данным [5] растворимость карбоната кальция s (г/л) связана с $УПР$ следующим простым соотношением: $s = 100\sqrt{УПР}$. Например, для карбоната кальция в дистиллированной воде расчетное значение $УПР_0 = 1,35 \cdot 10^{-8}$, что соответствует растворимости $s=0,0116$ г/л [5].

Примечание: Следует учитывать, что в литературе представлен широкий предел возможного $ПР$ карбоната кальция. Так, по данным [6, 7, 8, 9] оно может составлять, соответственно: $1,2 \cdot 10^{-8}$; $3,8 \cdot 10^{-9}$; $4,4 \cdot 10^{-9}$; $7,5 \cdot 10^{-9}$. Однако принципиального значения при рассмотрении вопроса в общем случае конкретные значения $ПР$ не имеют.

Экспериментальное определение растворимости карбоната кальция в растворе препарата АСД-2Ф проводили с использованием жесткой воды, имеющей стандартные 10 градусов жесткости, т.е. содержащей 10 мг-экв/л ионов Ca^{2+} , что соответствует 0,005М концентрации гидрокарбоната кальция. Жесткость воды определяли методом комплексонометрического титрования 0,05н раствором трилона Б в присутствии индикатора эриохром черный Т по стандартной методике [5]. В мерную колбу объемом 100 мл помещали определенное количество 10% раствора препарата АСД-2Ф в дистиллированной воде (V , мл) и доводили жесткой водой до метки. Полученные растворы выдерживали при температуре 25°C 72 часа и снова определяли жесткость методом комплексонометрического титрования. Получали значения жесткости ($Ж$), которые были меньше исходного значения разбавленного раствора (10 градусов

жесткости). Уменьшение концентрации ионов кальция происходит благодаря выпадению осадка карбоната кальция. При этом равновесная концентрация ионов кальция $[Ca^{2+}] = 0,5Ж \times 10^{-3} M$, концентрация карбонат-анионов вычислялась с учетом формальной концентрации c_o карбоната аммония, вносимого в раствор с препаратом, и расчетного значения степени гидролиза h карбоната аммония: $[CO_3^{2-}] = c_o(1-h)$. Формальная концентрация карбоната аммония в 10% растворе препарата АСД-2Ф в соответствии с приведенными выше данными составляет 0,3М, следовательно $c_o = 3V \cdot 10^{-3} M$. Таким образом, исходя из объема препарата $V(мл)$, измеренной жесткости раствора $Ж$ (градусы жесткости) и значения константы гидролиза h карбоната аммония можно определить условное произведение растворимости карбоната кальция в растворе препарата ($УПР_1$):

$$УПР_1 = 0,5Ж c_o(1-h) \cdot 10^{-3} \quad (4)$$

Расчет степени гидролиза карбоната аммония в присутствии жесткой воды учитывает добавляемую с жесткой водой в раствор дополнительную концентрацию гидрокарбонат-анионов, влияющую на равновесие в системе. Обозначим эту концентрацию $[HCO_3^-]_{добавл.} = k c_o$, причем из добавленных 0,01М гидрокарбонат-анионов $(5-0,5Ж) \cdot 10^{-3} M$ выпадает в осадок в виде карбоната кальция. Поэтому $[HCO_3^-]_{добавл.} = k c_o = (5+0,5Ж) \cdot 10^{-3} M$.

Тогда коэффициент k можно рассчитать по результатам титрования по формуле (5) и учесть его далее в выражении для константы гидролиза карбоната аммония в присутствии избытка гидрокарбонат-аниона (6):

$$k = \frac{(5+0,5Ж)}{c_o \times 10^3} \quad (5)$$

$$K_h = 11,64 = h(h+k)/(2-h)(1-h) \quad (6)$$

Выражение для константы гидролиза (6) в этом случае принимает вид квадратного уравнения (7), решение которого позволяет вычислить степень гидролиза h . Все рассчитанные значения степени гидролиза и полученные значения $УПР_1$ приведены в таблице 1.

$$h^2 - (3,282 + \frac{k}{10,64})h + 2,188 = 0 \quad (7)$$

Таблица 1. Экспериментальные показатели растворимости карбоната кальция в растворах АСД-2Ф (начальная жёсткость воды=10°)

№	V, мл-объем 10% раствора АСД-2Ф	Ж - градусы жесткости через 72 час.	$c_o \times 10^3 M$ - концентрац. карбоната аммония.	k-коэф. добавл. HCO_3^-	h- степень гидролиза	$УПР_1 \times 10^6$ условн. ПР $CaCO_3$
1	0,35	8,00	1,05	8,60	0,6458	1,49
2	0,5	7,13	1,50	5,70	0,7023	1,59
3	1,0	5,29	3,00	2,55	0,8055	1,54
4	1,5	4,15	4,50	1,57	0,8471	1,43
5	2,0	3,82	6,00	1,15	0,8670	1,52
6	4,0	2,47	12,0	0,52	0,8996	1,49
7	5,0	2,11	15,0	0,40	0,9066	1,48

Расчет среднего арифметического семи измерений и стандартного отклонения среднего арифметического показывает, что с доверительным уровнем 95% значение условного произведения растворимости карбоната кальция $УПР_1$ в растворе препарата АСД-2Ф равно $(1,51 \pm 0,04) \times 10^6$. Это значение в 112 раз больше значения $УПР_0$ для карбоната кальция в дистиллированной воде. Соответствующая величине $УПР_1$ растворимость карбоната кальция $s=0,1229$ г/л в растворе препарата АСД-2Ф в 10,6 раза больше, чем в дистиллированной воде.

Произведение растворимости карбоната кальция $УПР_1$ в растворе препарата АСД-2Ф можно использовать на практике при расчёте дозировок препарата АСД-2Ф для систем nippleного поения птицы с применением дозирующих устройств фирмы DOSATRON в виде критериального соотношения (8):

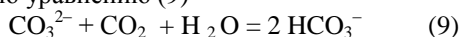
$$\{ R * Ж * Q / (V+Q) \} \leq 0,175 \quad (8)$$

где: Q - доза АСД-2Ф, л/сутки; R - настройка медикатора,%, V – объём воды в баке-миксера маточного раствора, л; Ж - жёсткость питьевой воды (Ж°).

В случае выполнения данного соотношения выпадение осадка в системе поения маловероятно, в противоположном случае – осадок может выпадать. Очевидно, что наиболее простым способом предотвратить выпадение осадка является снижение дозы АСД-2Ф до значений, достаточных для осуществления тождества (8).

Используя представленный выше алгоритм, нам представлялось целесообразным рассмотреть возможности снижения вероятности выпадения осадка карбоната аммония за счёт газирования препарата АСД-2Ф диоксидом углерода (IV).

Добавление диоксида углерода (IV) в раствор карбоната аммония приводит к превращению карбонат-аниона в гидрокарбонат-анион по уравнению (9)



Константа равновесия этого процесса K_9 равна отношению констант диссоциации угольной кислоты на первой ($4,4 \cdot 10^{-7}$) и второй ($4,8 \cdot 10^{-11}$) ступенях ($K_9 = 9166$).

Для расчета ионных равновесий системы карбонат аммония – диоксид углерода (IV) введем обозначение $b = c(\text{CO}_2)/c_0((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3)$. Поскольку константа равновесия реакции (9) в 787 раз больше константы гидролиза карбоната аммония, при расчете можно допустить, что превращение углекислого газа в гидрокарбонат-анион по реакции (9) протекает полностью. Тогда выражения для формальных концентраций карбоната аммония и гидрокарбоната аммония, образующегося при добавлении диоксида углерода (IV) к раствору карбоната аммония при $b < 1$ принимают следующий вид: $c((\text{NH}_4)_2\text{CO}_3) = c_0(1-b)$; $c(\text{NH}_4\text{HCO}_3) = 2c_0 b$.

При этом равновесная концентрация гидроксида аммония, образующегося при гидролизе карбоната аммония, равна $hc_0(1-b)$, а равновесная концентрация гидрокарбонат-аниона складывается из концентраций гидрокарбоната аммония, образовавшегося по реакции (9) и по реакции (1) и составляет $c_0(2b + h(1-b))$. Добавление углекислого газа изменяет выражение (2) для константы гидролиза карбоната аммония, так как изменяется соотношение равновесных концентраций продуктов гидролиза, $[\text{NH}_4\text{OH}] \neq [\text{HCO}_3^-]$. Концентрации катиона аммония и карбонат-аниона, входящие в знаменатель выражения для константы гидролиза, равны соответственно $c_0(2-h(1-b))$ и $c_0(1-h)(1-b)$. Выражение для константы гидролиза в этом случае принимает вид (10), соответствующий квадратному уравнению (11), решение которого позволяет оценить влияние добавления углекислого газа на степень гидролиза карбоната аммония.

$$11,64 = \frac{h \left(h + \frac{2b}{1-b} \right)}{\left(\frac{2}{1-b} - h \right) (1-h)} \quad (10)$$

$$h^2 - \frac{3,282 - 0,906b}{1-b} h + \frac{2,188}{1-b} = 0 \quad (11)$$

Согласно данным эксперимента, оптимальным значением коэффициента b , характеризующего абсорбцию диоксида углерода (IV) раствором карбоната аммония, моделирующим препарат АСД-2Ф, является значение $b = 1/3$. При данном значении коэффициента b уравнение (10) принимает вид (12), а квадратное уравнение (11) переходит к виду (13), которое соответствует значению степени гидролиза $h=0,926$.

$$11,64 = \frac{h(h+1)}{(3-h)(1-h)} \quad (12)$$

$$h^2 - 4,47h + 3,282 = 0 \quad (13)$$

Легко убедиться, что добавление углекислого газа практически не влияет на степень гидролиза карбоната аммония. Однако равновесные концентрации веществ изменяются благодаря реакции (9). В частности, для $c_0=3M$ и $b = 1/3$ получаем $[\text{NH}_4\text{OH}] = hc_0(1-b) = 2h = 1,852 M$.

$$[\text{HCO}_3^-] = c_0(2b + h(1-b)) = 2c_0(h+1)/3 = 2 \cdot 1,926 = 3,852 M;$$

$$[\text{NH}_4^+] = c_0(2-h(1-b)) = 2c_0(3-h)/3 = 2(3-0,926) = 4,148 M;$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = c_0(1-h)(1-b) = 2(1-0,926) = 0,148 M.$$

Добавление углекислого газа уменьшает от 9,19 до 8,9 pH раствора, который рассчитывается по формуле $pH = 9,25 + \lg([\text{NH}_4\text{OH}] / [\text{NH}_4^+])$.

Расчет условного произведения растворимости карбоната кальция в газированном препарате (УПП_2) отличается способом вычисления степени гидролиза карбоната аммония, так как выражение (12) для константы гидролиза в этом случае (при оптимальном значении коэффициента b , характеризующего абсорбцию диоксида углерода (IV), равном 1/3) с учетом найденного по формуле (5) коэффициента k добавленного с жесткой водой гидрокарбонат-аниона принимает вид (14), что соответствует квадратному уравнению (15), решение которого позволяет вычислить степень гидролиза h :

$$11,64 = \frac{h(h+1+k)}{(3-h)(1-h)} \quad (14)$$

$$h^2 - \left(4,47 + \frac{k}{10,64} \right) h + 3,282 = 0 \quad (15)$$

Все полученные данные измерения жесткости растворов препарата АСД-2Ф, газированного диоксидом углерода (IV), экспериментальные значения коэффициента k добавленного с жесткой водой гидрокарбонат-аниона, рассчитанные значения степени гидролиза карбоната аммония h и полученные значения $УПР_2$ приведены в таблице 2:

Таблица 2. Экспериментальные показатели растворимости карбоната кальция в растворах АСД-2Ф, газированного диоксидом углерода

№	V, мл-объем 10% раствора АСД-2Ф, газиров. CO ₂	Ж - градусы жесткости через 72 час.	$c_0 \times 10^3$ М - концентрац. карбоната аммония.	k -коэф. добавл. HCO ₃ ⁻	h - степень гидролиза карбоната аммония.	$УПР_2 \times 10^6$ условн. ПР CaCO ₃
1	2	7,13	6,00	1,430	0,8817	2,53
2	4	4,36	12,0	0,598	0,9068	2,43
3	6	3,20	18,0	0,367	0,9145	2,46

Расчет среднего арифметического этих измерений и стандартного отклонения среднего арифметического показывает, что с доверительным уровнем 95% условное произведение растворимости карбоната кальция $УПР_2$ в растворе препарата АСД-2Ф, газированного диоксидом углерода (IV), равно $(2,47 \pm 0,06) \times 10^{-6}$. Это значение в 183 раза больше значения $УПР_0$ для карбоната кальция в дистиллированной воде. Соответствующая найденной величине $УПР_2$ растворимость карбоната кальция $s=0,1572$ г/л в растворе препарата АСД-2Ф, газированного диоксидом углерода (IV), больше на 28 %, чем растворимость карбоната кальция в негазированном препарате АСД-2Ф.

Выводы:

1. В результате экспериментально-теоретического исследования растворимости карбоната кальция в водном растворе препарата АСД-2Ф впервые показано, что:

Условное произведение растворимости карбоната кальция $УПР_1$ в растворе препарата АСД-2Ф равно $(1,51 \pm 0,04) \times 10^{-6}$, что в 112 раз больше значения $УПР_0$ для карбоната кальция в дистиллированной воде.

Соответствующая величине $УПР_1$ растворимость карбоната кальция $s=0,1229$ г/л в растворе препарата АСД-2Ф в 10,6 раза больше, чем в дистиллированной воде.

2. Для повышения растворимости карбоната кальция в водном растворе препарата АСД-2Ф предлагается использовать газирование препарата АСД-2Ф диоксидом углерода (IV), причём установлено, что:

Условное произведение растворимости карбоната кальция $УПР_2$ в растворе препарата АСД-2Ф, газированного диоксидом углерода (IV), равно $(2,47 \pm 0,06) \times 10^{-6}$, что в 183 раза больше значения $УПР_0$ для карбоната кальция в дистиллированной воде.

Соответствующая найденной величине $УПР_2$ растворимость карбоната кальция $s=0,1572$ г/л в растворе препарата АСД-2Ф, газированного диоксидом углерода (IV) на 28 % больше, чем растворимость карбоната кальция в негазированном препарате АСД-2Ф.

3. Полученные соотношения и предлагаемый алгоритм могут быть использованы в практических целях при расчёте параметров дозирования препарата АСД-2Ф при его введении с питьевой водой.

Список литературы / References

1. Инструкция по применению АСД-2Ф ООО «НВЦ Агроветзащита». Утверждена 22.04.2014.
2. Шерн К., Бойцов А. Медикаторы DOSATRON для введения препаратов через систему поения. Птицеводство. 2013. № 3. С. 39 – 41.
3. Абдрахманов В.И., Сахитов В.Р., Краснов В.Л. Исследование химического состава препарата АСД-2Ф. Проблемы современной науки и образования, 2015. № 11 (41). С. 58 - 61.
4. Абдрахманов В.И., Сахитов В.Р., Краснов В.Л., Сулимов А.В. Титрование препарата АСД-2Ф. Проблемы современной науки и образования, 2015. № 4 (34). С. 40 - 47.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. Кн. 1: Тетриметрические и гравиметрические методы анализа / 7-е изд. М.: Дрофа, 2009. 366 с.
6. Справочник химика. Том III, Л.: «Химия», 1964. 1008 с. С. 230.
7. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М., 1979. С. 92 - 101.
8. Справочные таблицы по неорганической химии. М. МИХТ им. Ломоносова.
9. Рабинович В.А., Хавин З.Я. Краткий справочник химика. Л.: Химия, 1978. 392 с.