

վանաբար պայմանավորված է  $\alpha$ -և  $\beta$ -պիրանոզ մոնոսախարիդների ածխածնի անոմեր ատոմի շրջակայքում էլեկտրոնային կառուցվածքների տարբերություններով:

## INVESTIGATION OF PARAMAGNETIC CENTERS IN $\gamma$ -IRRADIATED $\beta$ -D-GLUCOSE BY AN EPR METHOD

G. V. ABAGIAN

Investigation of the structure of paramagnetic centers produced during  $\gamma$ -irradiation of  $\beta$ -D-glucose has been carried out in a wide range of temperatures from 77 to 420 °K by an EPR method. Transformation and decay of free radicals have been observed as the temperature was raised. Radical decay at 400 °K was accompanied by a development of chain reactions, as a result of which migration of free valency occurred.

Several types of "primary" and "secondary" free radicals have been identified.

### Л И Т Е Р А Т У Р А

1. A. Ehrenberg, L. Ehrenberg, G. Lofroth, Riso Report, n. 14. 25 (1960).
2. H. Neubacher, Biophysik, 6, n. 2, 161 (1969).
3. C. Hudson, J. Dale, J. Am. Chem. Soc., 39. 320 (1917),
4. Г. В. Абагян, А. С. Апресян, А. М. Дубинская, ЖФХ, 50, 28 (1976).
5. И. В. Никитин, И. В. Мирошниченко, Л. И. Кудряшов, М. Е. Дяткина, Н. К. Кочетков, ДАН СССР, 206, 880 (1972).
6. Г. В. Абагян, Арм. хим. ж., 35, 491 (1982).
7. R. Lefebvre, J. Mariani, J. Chem. Phys., 42, n. 5, 1480 (1965).
8. R. Lefebvre, J. Chem. Phys., 33, n. 6, 1826 (1960).
9. H. M. Berman, S. S. Chu, G. A. Jeffrey, Science, 157, 74 (1967).

Армянский химический журнал, т. 37, № 5, стр. 292—296 (1984 г.)

### НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 546.47+541.8 : 546.41

## ВЗАИМОДЕЙСТВИЕ ХЛОРИДА ЦИНКА С КАРБОНАТОМ КАЛЬЦИЯ В ВОДНОЙ СРЕДЕ

Г. А. АРУТЮНЯН и Г. О. ГРИГОРЯН

Институт общей и неорганической химии АН Армянской ССР, Ереван

Поступило 23 V 1983

Изучено взаимодействие хлорида цинка с карбонатом кальция в водной среде.

Установлены оптимальные условия процесса: соотношение  $ZnCl_2 : CaCO_3 = 1 : 1,2$ , концентрация иона цинка в растворе 48—50 г/л, температура 90°, продолжительность процесса 60 мин.

ИК спектроскопическим, рентгенографическим, кристаллооптическим, термографическим и химическим методами анализов подтверждено образование основного карбоната цинка состава  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

Рис. 4, табл. 1, библиографические ссылки 8.

Целью данной работы является получение основного карбоната цинка взаимодействием хлорида цинка с карбонатом кальция. Основной карбонат цинка может быть применен в качестве ускорителя при вулканизации каучука и наполнителя в производстве красок [1].

Исходным сырьем для данного процесса служат хлорид или сульфат цинка, получаемые при различных гидрометаллургических операциях [2—4].

При использовании сульфата цинка рекомендуется перевести его в хлорид цинка и дигидрат сульфата кальция по аналогии с переработкой сульфата кальция в хлорид магния [5].

### Экспериментальная часть и обсуждение результатов

Опыты проводили в термостатированном реакторе с мешалкой. Для исключения влияния фактора перемешивания на процесс все эксперименты проводились с высокой скоростью перемешивания ( $Re \sim 1,5 \cdot 10^4$ ).

С целью же исключения мути в растворе—осаждения продуктов гидролиза—готовили раствор хлорида цинка с концентрацией 340—350 г/л, из которого для опыта отбирали определенное расчетное количество и разбавляли до нужной концентрации.

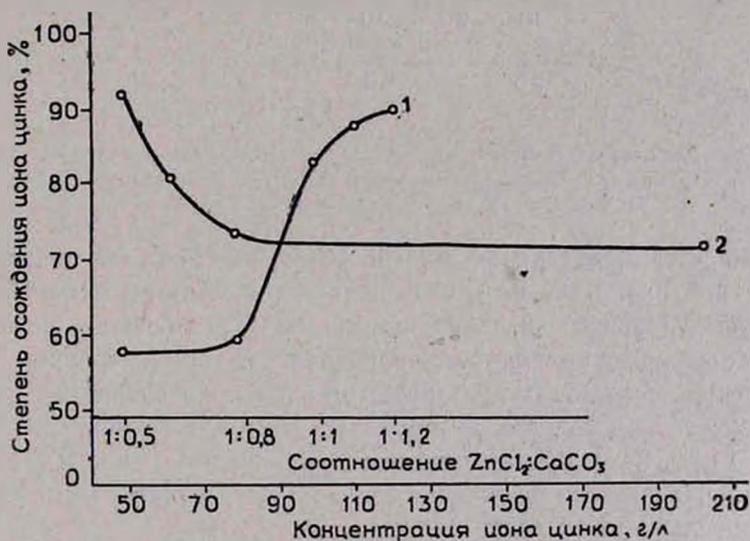


Рис. 1. Зависимость степени осаждения иона цинка из раствора карбонатом кальция от концентрации исходного раствора (1) и соотношения  $ZnCl_2 : CaCO_3$  (2).

Влияние соотношения  $ZnCl_2 : CaCO_3$  на степень осаждения иона цинка изучали при  $80^\circ$  и продолжительности 60 мин (рис. 1, кр. 1). Показано, что при соотношении  $ZnCl_2 : CaCO_3 = 1 : 1,2$  степень осаждения иона цинка достигает 89%. Дальнейшее повышение количества карбоната кальция не приводит к увеличению степени осаждения иона цинка, а лишь увеличивает содержание  $CaCO_3$  в конечном продукте.

Зависимость степени осаждения иона цинка от концентрации хлорида цинка показана на рис. 1, кр. 2. Концентрацию варьировали в пределах 50—210 г/л (по иону цинка). Из рисунка видно, что максимальная

степень осаждения иона цинка (91—92%) соответствует концентрации исходного раствора  $ZnCl_2$  50 г/л, с повышением которой степень осаждения понижается и достигает 72% при концентрации ~80 г/л. Дальнейшее же ее повышение практически не изменяет степени осаждения, что объясняется повышением роли диффузионных факторов.

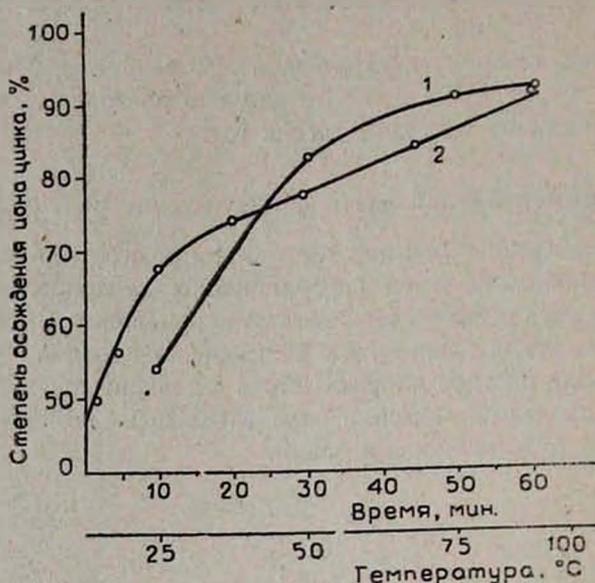


Рис. 2. Зависимость степени осаждения иона цинка из раствора карбоната кальция от продолжительности (1) и температуры опыта (2).

Влияние температуры на степень осаждения иона изучали в интервале 25—92° (рис. 2, кр. 1). С повышением температуры она растет, достигая максимального значения при 90—92°. Дальнейшее ее повышение практически не приводит к увеличению степени осаждения. Зависимость степени осаждения иона цинка от продолжительности перемешивания изучена при 90°, концентрации 48—50 г/л и соотношении  $ZnCl_2 : CaCO_3 = 1 : 1,2$ . Результаты исследований приведены на рис. 2 (кр. 2), где максимальная степень осаждения иона цинка составляет 91—92% при продолжительности 60 мин.

Проведенные исследования позволили установить оптимальные условия процесса: соотношение  $ZnCl_2 : CaCO_3 = 1 : 1,2$ , температура 90°, концентрация иона цинка в растворе 48—50 г/л, продолжительность процесса 60 мин.

Для идентификации продукта реакции использованы химический, кристаллооптический, рентгенографический, термографический, ИК спектроскопический методы анализов.

Химический состав полученного продукта (масс. %):  $ZnO$ —54,72;  $CaO$ —11,44;  $лпл + CO_2$ —32,07; неств. ост.—1,27.

Кристаллооптический анализ полученного продукта показал, что образец состоит из двух фаз. Внешне они похожи друг на друга, зерна продолговатые, бесформенные, мелкие, размером 3—10 мк, часто агре-

гированы. Обе фазы имеют ясное двупреломление. Показатель преломления первой фазы  $N_{pc} = 1,56-1,57$ , второй— $1,61-1,62$ .

На термограмме образца (рис. 3) имеются два эндотермических эффекта при  $235$  и  $790^\circ$ . Первый эндозффект обусловлен дегидратацией основного карбоната цинка. Потеря массы при этой температуре составляет  $\sim 16\%$  от массы общей навески. Второй эндозффект соответствует диссоциации карбоната кальция, с потерей массы  $\sim 16\%$ .

На рентгенограмме полученного осадка (табл.) линии с  $d/n-3,00$ ;  $2,70$ ;  $2,078$ ;  $1,597$ ;  $1,365$ ;  $1,709$ ;  $1,29$  Å соответствуют линиям основного карбоната цинка [6]. Слабо интенсивные линии с  $d/n-1,70$ ;  $1,59$ ;  $1,36$ ;  $1,17$ ;  $1,03$  Å совпадают с линиями карбоната цинка [7] и линии с  $d/n-2,47$ ;  $2,70$ ;  $1,70$ ;  $1,36$ ;  $1,23$ ;  $1,17$ ;  $1,03$  Å — с линиями карбоната кальция [7].

Таблица  
Данные рентгенограммы осадка

$J$	$d/n, \text{Å}$	$J$	$d/n, \text{Å}$	$J$	$d/n, \text{Å}$
1	3,79	5	1,860	1	1,232
1	3,16	1	1,709	1	1,178
10	3,00	3	1,597	4	1,153
3	2,704	3	1,545	2	1,139
2	2,473	2	1,435	5	1,045
3	2,271	2	1,365	1	1,034
3	2,078	1	1,329	1	1,023
3	1,904	2	1,294		

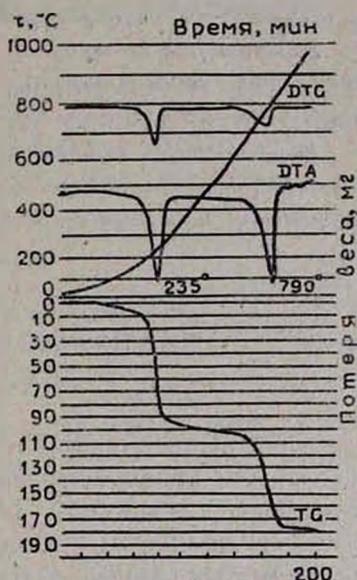


Рис. 3. Термограмма продукта взаимодействия хлорида цинка с карбонатом кальция.

Однако ИК спектр осадка (рис. 4), снятый на автоматическом спектрометре ИК-20 прессованием образца с КВг, имеет сложный характер по сравнению со спектрами чистых карбонатов [8] и характеризуется широкой полосой поглощения в области частот  $1400-1600 \text{ см}^{-1}$ .

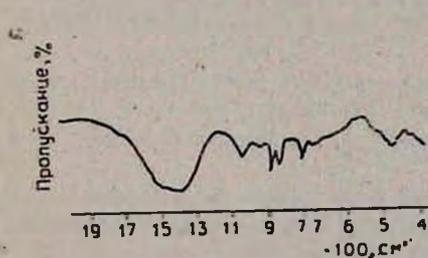


Рис. 4. ИК спектр полученного продукта.

Исследование ИК спектров  $\text{ZnCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$  и основного карбоната цинка [8] показало, что характерные для  $\text{ZnCO}_3$  полосы  $743$  и  $870 \text{ см}^{-1}$  на спектре отсутствуют, тогда как полосы поглощения  $712$  и  $877 \text{ см}^{-1}$ , характерные для карбоната кальция, и  $710$ ,  $877 \text{ см}^{-1}$  — основного карбоната цинка, четко видны. Полосы поглощения  $720$ ,  $738$ ,  $895$ ,  $960$  и  $1050 \text{ см}^{-1}$  характерны для основного карбоната цинка состава  $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$ .

Образование основного карбоната цинка объясняется взаимодействием гидролизованного хлорида цинка с неполностью разложившимся

CaCO<sub>3</sub>. Не исключено также ионное замещение, в результате которого ~80% иона кальция переходит в раствор в виде хлорида кальция.

ՅԻՆԿԻ ՔԼՈՐԻԴԻ ԼՈՒՄՈՒՅՔԻ ԵՎ ԿԱԼՑԻՈՒՄԻ ԿԱՐԲՈՆԱՏԻ  
ՓՈՆԵԱԶԴԵՑՈՒԹՅԱՆ ՈՒՍՈՒՄՆԱՍԻՐՈՒԹՅՈՒՆԸ

Գ. Ա. ՀԱՐՈՒԹՅՈՒՆՅԱՆ և Գ. Չ. ԳՐԻԳՈՐՅԱՆ

Ուսումնասիրված է ջրային միջավայրում ջինկի քլորիդի և կալցիումի կարբոնատի փոխազդեցությունը:

Հաստատված են պրոցեսի օպտիմալ պայմանները, կոմպոնենտների սահմանները հարաբերությունը՝  $ZnCl_2 : CaCO_3 = 1 : 1,2$ ,  $ZnCl_2$ -ի կոնցենտրացիան 48—50 գ/լ, պրոցեսի ջերմաստիճանը 90° և տևողությունը 60 րոպ.:

Ինֆրակարմիր սպեկտրոսկոպի, ռենտգենոգրաֆիկ, բյուրեղօպտիկ, թերմոգրաֆիկ և քիմիական անալիզի եղանակով հաստատված է ջինկի հիմնային կարբոնատի առաջացումը ըստ քիմիական ֆորմուլայի  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$ .

INVESTIGATION OF THE INTERACTION BETWEEN  
ZINC CHLORIDE SOLUTIONS AND CALCIUM CARBONATE

G. A. ARUTYUNIAN and G. O. GRIGORIAN

The interaction between zinc chloride and calcium carbonate has been studied in aqueous media and the optimum parameters of the process have been established ( $ZnCl_2 : CaCO_3 = 1 : 1,2$ ,  $C_{ZnCl_2} = 48-50$  g/l,  $t = 90^\circ C$ , duration of the process = 60 minutes). The formation of basic zinc carbonate with chemical formula  $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$  has been confirmed by IR spectroscopy, roentgenography and by crystalloptical thermographical and chemical methods of analysis.

Л И Т Е Р А Т У Р А

1. Яп. пат. 45—36211. Способ получения цинковых белил, обладающих повышенной реакционной способностью, Оpubл. в Бюлл. патент. заявок по материалам сборного патентного ведомства Японии «Токке Кохо», 1970 г., вып. II.
2. М. Е. Позин, Технология минеральных солей, ч. I, изд. 4-е, испр., Л., Изд. «Химия», 1974, стр. 720.
3. Н. С. Филастова, Б. А. Чертков и др., Реф. инф. ин-та НИУИФ «Промышленность минеральных удобрений и серной кислоты», М., НИИТЭХИМ, вып. 8, 17.
4. Охрана окружающей среды в химической технологии, Тр. Моск. химико-техн. ин-та им. Менделеева, 1979, вып. 109, стр. 22.
5. Утилизация слабоконцентрированных сернистых газов мокрыми методами, серия: Охрана окружающей природной среды и рац. использования природных ресурсов напред. пр-иях цветной металлургии, Общ. информ., 1980 г., вып. 6, стр. 21.
6. Powder diffraction file. Search Manual Hanawalt method inorg. compounds, JCPDS, USA, 1973.
7. В. И. Михеев, Рентгенометрический определитель минералов, Госгеолтехиздат, М., 1957.
8. Mineralspectren, I, II. Bearbeitet von Dr. rer. nat. habil. Horst Moenke Akad. verlag Berlin, 1966.