

ХАРЬКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

На правах рукописи

ВЕЛИХОВ КЮРИЙ НИКОЛАЕВИЧ



ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ КИНЕТИКИ РОСТА
МОНОКРИСТАЛЛОВ ДИГИДРОФOSФАТА КАЛИЯ

02.00.04 - физическая химия

01.04.07 - физика твердого тела

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук

Харьков - 1993



00816214 (M)

Монокристаллов АН Украины

Научные руководители – доктор физико-математических наук,
профессор Тиман Бениамин Липович,
доктор технических наук
Рашкович Леонид Николаевич

Официальные оппоненты – доктор химических наук
Кузнецов Виктор Андреевич
кандидат физико-математических наук
Дзюба Александр Сергеевич

Ведущая организация – Институт прикладной физики РАН,
г. Н.Новгород

Защита состоится "7" мая 1993 г. в 14⁰⁰ часов
на заседании специализированного совета (шифр Д 053.06.06)
в Харьковском государственном университете (ЗІ0077, Харьков,
пл. Свободы, 4, ауд. 7-80).

С диссертацией можно ознакомиться в Центральной
научной библиотеке ХГУ.

Автореферат разослан "1" апреля 1993 г.

Ученый секретарь специализированного
совета, кандидат химических наук,

доцент
ЛННБ ім. В. Стефаніка
АН України

Л.А.Слета

Л.А.Слета

43-26.216

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ.

Актуальность работы. Кристаллы дигидрофосфатов и дигидроарсенатов щелочных металлов и аммония, выращиваемые из водных растворов, благодаря своим нелинейным и электрооптическим свойствам и хорошей однородности в больших объемах успешно применяются в квантовой электронике, в частности, для модуляции, сканирования и преобразования частоты лазерного излучения. Развитие в последние годы лазерной техники привело к необходимости выращивания крупных и высокосовершенных кристаллов. Первостепенной задачей современной кристаллографии является выяснение и точное понимание условий, определяющих как кинетику роста кристаллов, так и их качество. Важными факторами, влияющими на процессы роста и качество кристаллов дигидрофосфата калия (KDP) являются чистота исходного сырья, предварительная обработка растворов и их состав, а также такой сравнительно новый способ влияния на процесс кристаллизации, как введение в систему стимулирующих рост добавок.

Целью настоящей работы является изучение общих закономерностей кристаллизации дигидрофосфата калия в зависимости от условий выращивания и выяснение их природы, а также исследование возможностей увеличения скоростей роста кристаллов путем подбора органических добавок.

При достижении цели решались следующие задачи:

- разработка методики получения особо чистой соли с минимальным содержанием кристаллоактивных примесей;
- исследование кинетики роста кристаллов KDP из растворов нестехиометрического состава;
- выяснение влияния температуры на скорость роста кристаллов, изучение температурной зависимости величины "мертвой зоны";
- изучение кристаллизации дигидрофосфата калия из растворов, содержащих органические добавки и примеси;
- исследование влияния предварительной обработки растворов (глубокого перегрева и тонкой фильтрации) на кинетику роста кристаллов KDP;
- изучение спектров УФ-поглощения растворов $\text{KН}_2\text{PО}_4$ в зависимости от уровня содержания в них примесей, разработка путей его уменьшения.

Научная новизна и практическая значимость работы.

1. Впервые получен особо чистый дигидрофосфат калия с содержанием основных примесей на уровне $2-5 \cdot 10^{-5}$ мас. %.
2. Изучены спектры пропускания растворов KH_2PO_4 в ближней УФ-области в присутствии примесей катионного и анионного характера. Показано, что наряду с примесями железа, хрома и алюминия заметный вклад в поглощение вносят катионы ртути, висмута, кадми и сурьмы, а также вольфрамат-, молибдат-, манганат-, ванадат-, бихромат-(хромат-), силикат-, карбонат- и фторид-ионы.
3. Изучен характер изменения нормальной скорости роста в зависимости от пересыщения в широком интервале кислотности растворов и температуры. Предложена методика расчета пересыщений в растворах нестехиометрического состава. Показана возможность увеличения скоростей роста при выращивании из растворов нестехиометрического состава при повышенных температурах. Предложен подход к объяснению полученных закономерностей, учитывающий как примесный состав, так и кислотно-основные равновесия в растворе.
4. Показано, что тонкая фильтрация и глубокий перегрев растворов для выращивания способствует увеличению скоростей роста кристаллов.
5. Обнаружено значительное увеличение нормальной скорости роста и уменьшение величины "мертвой зоны" при росте кристаллов KDP в присутствии органических добавок. Установлено, что характер влияния органики определяется природой и концентрацией добавки, примесным составом раствора и температурой роста. Для предотвращения вхождения органики в кристалл предложено использовать борную кислоту.
6. Впервые установлена четкая корреляция между кинетикой роста кристаллов, содержанием в них органических примесей (в пересчете на общий углерод), поглощением растворами УФ-излучения и временем их хранения.

Результаты, полученные в работе, могут быть использованы в практике выращивания кристаллов для увеличения скоростей роста. Особо чистый дигидрофосфат калия нашел применение в качестве исходного сырья для исследований процессов роста и качества кристаллов KDP в Институте монокристаллов АН Украины.

Положения, выносимые на защиту:

- массовая кристаллизация дигидрофосфата калия из растворов нестехиометрического состава приводит к уменьшению содержания примесей железа, хрома, алюминия в соли до уровня $2-5 \cdot 10^{-5}$ мас.%;
- предварительная обработка растворов (глубокий перегрев и тонкая фильтрация) способствует ускорению роста кристаллов; повышение температуры, а также выращивание из растворов нестехиометрического состава приводит к уменьшению величины "мертвой зоны" и увеличению нормальной скорости роста при фиксированном пересыщении;
- при введении в раствор дигидрофосфата калия органических добавок (ОД) наблюдается значительное увеличение скоростей роста; характер влияния ОД на процессы роста полностью определяется природой вводимой органики, ее концентрацией, температурой роста, а также примесным составом исходной соли;
- введение в растворы, содержащие ОД, сорной кислоты, устраняет их влияние на кинетику кристаллизации за счет селективного связывания;
- длительное использование и хранение растворов для выращивания отрицательно влияет на процессы роста и качество кристаллов; в зависимости от времени хранения значительно увеличивается величина "мертвой зоны", замедляется скорость роста, появляются новые полосы поглощения в УФ-спектрах растворов, увеличивается концентрация углеродсодержащих примесей в кристаллах;
- катионы ртути, висмута, меди и сурьмы, а также анионы некоторых переходных элементов снижают пропускание растворов дигидрофосфата калия в ближней УФ-области.

Апробация работы. Результаты работы докладывались на VIII Всесоюзной конференции по методам получения и анализа высокочистых веществ (Горький, 1988), 7 Всесоюзной конференции по росту кристаллов (Москва, 1988), Всесоюзном семинаре "Фосфатные материалы" (Апатиты, 1990), Всесоюзной школе по росту кристаллов (Харьков, 1990), 8 Всесоюзной конференции по росту кристаллов (Харьков, 1992), IX конференции по химии высокочистых веществ (Н.Новгород, 1992).

Публикации. По материалам диссертации опубликовано II печатных работ.

Объем и структура диссертации. Диссертация состоит из введения, пяти глав, заключения, списка цитируемой литературы. Работа изложена на 156 страницах машинописного текста, включающих 48 рисунков, 9 таблиц, список литературы из 132 наименований.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ.

Во введении обоснована актуальность выбранной темы, сформулированы цель и задачи исследования.

В первой главе приведен литературный обзор теоретических и экспериментальных работ, имеющих непосредственное отношение к основным физико-химическим проблемам выращивания кристаллов из растворов — влиянию условий выращивания на кинетику кристаллизации и качество получаемых кристаллов.

Одним из наиболее важных факторов в процессе выращивания является наличие и состояние примесей в растворе. Результат их действия на кинетику роста кристаллов обнаруживается в чрезвычайно часто наблюдаемой зависимости нормальной скорости роста от пересыщения, включающей очень малую, но не нулевую скорость роста в области малых пересыщений, получившей название "мертвой зоны", и быстро, практически линейно увеличивающуюся при выходе из этой области. В обзоре рассмотрены некоторые аспекты влияния примесного состава раствора, его кислотности, температуры роста на кинетику и возникновение "мертвой зоны", проанализированы предложенные механизмы этого влияния.

При использовании кристаллов KDP в качестве элементов квантовой электроники к ним предъявляются довольно жесткие требования по поглощению излучения в УФ-области спектра. Прозрачность кристаллов связана как с условиями выращивания, так и с оптическими характеристиками исходных растворов. Причиной увеличения поглощения в УФ-области могут быть примеси как неорганического, так и органического характера, причем изучение последних носит эпизодический характер и ограничено всего несколькими публикациями. Лишь в 1988 году были проведены систематические исследования по идентификации и коли-

чественному опраделению органики в кристаллах KDP и в оьре для их получения. С этого времени интерес к органическим до- бавкам и примесям неуклонно растет, однако полное понимание механизма влияния органики на рост кристаллов на сегодняшний день отсутствует. В обзоре также нашли отражение публикации, посвященные росту микроорганизмов в растворах дигидрофосфата калия в процессе их длительного хранения и использования.

Вторая глава содержит описание аппаратуры и методик прове- дения экспериментов. Используемый в работе дигидрофосфат калия был получен по реакции нейтрализации ортофосфорной кисло- ты раствором гидроксида калия до мольного соотношения 1:1. В некоторых опытах для улучшения качества продукта соотноше- ние компонентов изменялось. Непосредственно перед синтезом соли кислота подвергалась фильтрации через фильтры МФФ с диа- метром пор 0,4 мкм.

Анализ литературных источников показал, что при кинетичес- ком режиме роста величины критических переохлаждений (пере- сыщений) практически не зависят от скорости омывания крис- талла раствором. Это заключение позволило для получения за- висимостей нормальной скорости роста от пересыщения и вели- чин σ_* , а также для оценки влияния различных факторов на σ_* использовать лазерную интерференционно-поляризационную методику. Методика основана на том, что растущий кристалл просвечивался лучом гелий-неонового лазера ($\lambda = 0,63$ мкм) с плоскостью поляризации, составляющей угол 45° с осью крис- талла. Изменяя температуру раствора и измеряя интенсивность прошедшего через кристалл света в различные моменты времени, можно легко восстановить зависимость $R(\sigma, \Delta t)$, а по из- менению фазы сигнала определить момент начала растворения кристалла, т.е. температуру насыщения раствора. Методика позволяет определять R до 10^{-2} мкм·мин $^{-1}$.

Пересыщение, создаваемое путем снижения температуры, вы- числялось по соотношению $\sigma = (C - C_0) / C_0$, где C и C_0 - ре- альная и равновесная концентрации раствора, определяемые при различных температурах из уравнения: $C = 10,68 + 0,3616t \pm 0,04$ (мас.%). Точность термостатирования $\pm 0,05^\circ$, что в стехио- метрических растворах с температурой насыщения $t_e = 40^\circ$ для величины σ составляет $\pm 0,18 \cdot 10^{-2}$. На основании литератур-

ных данных о растворимости в тройной системе $K_2O-P_2O_5-H_2O$ при 25° и 50° в работе предложена методика, позволяющая вычислять содержания компонентов в любых нестехиометрических растворах в интервале температур $25-50^\circ$, что значительно упрощает процедуру определения пересыщения при отклонении состава раствора от стехиометрии. Значения концентраций K_2O и P_2O_5 , полученные расчетным путем, хорошо согласуются с результатами титриметрического анализа. Растворы готовились на бидистиллированной воде из соли KH_2PO_4 квалификаций хч и осч, в некоторых опытах в систему вводились фосфорная кислота и гидроксид калия, а также некоторые органические и неорганические добавки. Точные концентрации H_3PO_4 и KOH , необходимые для расчета σ , определялись с использованием методик титриметрического анализа. В качестве меры отклонения состава раствора от стехиометрии использовалось отношение содержаний K_2O и P_2O_5 (мас.%) в точке насыщения, рН измерялось как дополнительная характеристика.

Затравочные кристаллы сечением 1×1 мм вырезались вдоль грани призмы и перед началом измерений подвергались оплавлению и регенерации при $\sigma \sim \sigma_*$. Изучался рост грани призмы (100). Кристаллы размером $8 \times 8 \times 10$ мм выращивались в условиях естественной конвекции раствора с использованием тех-же затравок после окончания измерений R .

Содержание общего углерода (CO_2) в образцах определялось путем сжигания пробы в потоке очищенного от органических примесей кислорода. Образовавшийся диоксид углерода фиксировался с помощью кулонометрического экспресс-анализатора АН-7560 с ошибкой не более 10%. Методика позволяет определять все углеродсодержащие примеси, включая карбонат-ион. Анализ образцов солей, растворов и кристаллов на содержание железа и алюминия осуществлялся с использованием методик фотометрического анализа, другие катионные примеси определялись спектральным и экстракционно-спектральными методами. Исследования поглощения растворов KH_2PO_4 проводились на спектрофотометре "НІТАСНІ" в диапазоне 200-400 нм по обычной двухлучевой схеме относительно воздуха.

В третьей главе описаны исследования в области получения дигидрофосфата калия с минимальным содержанием катионных при-

месей. Одним из важнейших параметров, лимитирующих применение кристаллов KDP, является поглощение излучения в ближней УФ-области. Анализ литературных данных показал, что поглощение излучения кристаллами прямо связано с прозрачностью растворов в этом диапазоне, которая, в свою очередь, зависит от примесного состава. До последнего времени считалось, что примесями, поглощающими на длинах волн 200–400 нм, являются катионы железа, алюминия, хрома, а также органические соединения. Проведенные исследования позволили несколько расширить этот список. Найдено, что примеси Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} , Sn^{4+} практически не оказывают влияния на прозрачность растворов. Появление новых полос поглощения и снижение общего пропускания в растворах наблюдается при введении примесей Hg^{2+} , Bi^{3+} , Cu^{2+} , Sb^{3+} . Из анионов, наиболее поглощающих в этом диапазоне, следует назвать WO_4^{2-} , MoO_4^{2-} , MnO_4^- , VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} ($Cr_2O_7^{2-}$), т.е. анионы, образованные переходными элементами, а также SiO_3^{2-} , CO_3^{2-} , F^- . В присутствии примесей PO_4^{3-} , ClO_4^- , SO_4^{2-} , Cl^- уменьшения пропускания не наблюдается.

Анализ равновесных коэффициентов распределения примесей при массовой кристаллизации KH_2PO_4 позволил осуществить эксперименты по фракционной кристаллизации соли. Фракционирование осуществлялось при естественном охлаждении насыщенных при 70–75° растворов путем удаления из системы первоначально образовавшихся кристаллов в количестве 7% от массы основной фракции. Результаты химического анализа показали концентрирование в первой фракции соли примесей Cu , Ni , Zn , Mg , Fe , Al , Si .

С целью дальнейшего уменьшения содержания примесей в сырье для выращивания кристаллов KDP были проведены опыты по массовой кристаллизации соли из растворов нестехиометрического состава. Анализ изотерм растворимости в тройной системе $K_2O-P_2O_5-H_2O$ показал, что дигидрофосфат калия кристаллизуется в довольно широком интервале соотношения компонентов, что позволяет варьировать значение кислотности во время синтеза. Повышение pH реакционной смеси до 5,8–6,0 создает условия, затрудняющие сокристаллизацию примесей с основным веществом, при этом происходит их оттеснение в маточный раствор. Дальнейшее увеличение pH до 6,5 и более приводит к образованию гидрофосфата калия, загрязняющего основной продукт.

Предложенный способ дает возможность получать продукт с содержанием примесей железа - в 5-7 раз, алюминия - в 4-6 раз меньше по сравнению с солью, получаемой по традиционной технологии. В случае перекристаллизации происходит снижение в продукте уровня содержания примесей железа - в 10-15 раз, алюминия - в 5-10 раз по сравнению с исходной солью. Соответствующие изменения наблюдаются в спектрах пропускания растворов, а также для величины "мертвой зоны".

Четвертая глава посвящена вопросам кинетики роста кристаллов KDP в различных условиях. Показано, что подбор условий предварительной обработки растворов и выращивания кристаллов существенным образом сказывается на положении кинетических зависимостей и величине "мертвой зоны". Общеизвестными являются данные об увеличении предельного пересыщения для растворов, подвергавшихся глубокому перегреву. Вместе с тем исследования, описанные в данной главе, показали, что глубокий перегрев приводит к заметному уменьшению σ_* (~ в 1,5 раза), при этом зависимость $R(\sigma)$ смещается в область меньших пересыщений. Фильтрация исходных растворов на фторопластовых фильтрах с диаметром пор 0,1 мкм практически не изменяет ни σ_* , ни положения $R(\sigma)$. Специально проведенные эксперименты по определению влияния частиц на σ_* показали, что одной из причин положительного влияния перегрева на кинетику кристаллизации является разрушение ассоциатов кристаллизующегося вещества.

Испытания новейших модификаций фильтров МФФ "Владипор" с диаметром пор 0,045 - 0,1 мкм кроме улучшения оптических характеристик растворов показали некоторое ускорение кинетики роста и уменьшение σ_* , чего не наблюдалось при использовании для фильтрации ядерных мембран и фторопластовых фильтров МФФ с диаметром пор 0,1 - 0,4 мкм.

На рис.1 представлена зависимость величины "мертвой зоны" от состава и кислотности раствора. И для кислой ($pH < 4,35$), и для щелочной ($pH > 4,35$) областей наблюдается монотонное уменьшение σ_* . Этот факт не удается объяснить с позиций "деактивации" кристаллоактивных примесей за счет их перевода в нерастворимое состояние. Можно предположить, что причина такого поведения σ_* кроется в наличии в растворах наряду

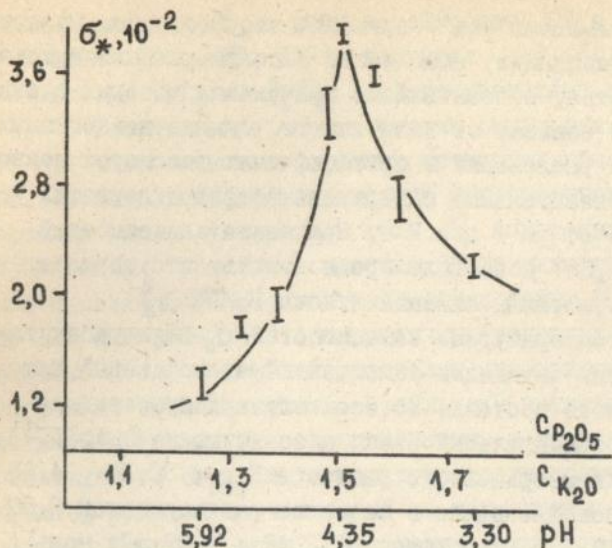


Рис.1. Влияние состава раствора на величину "мертвой зоны",
 $t_e = 39,80 \pm 1,10^\circ C$.

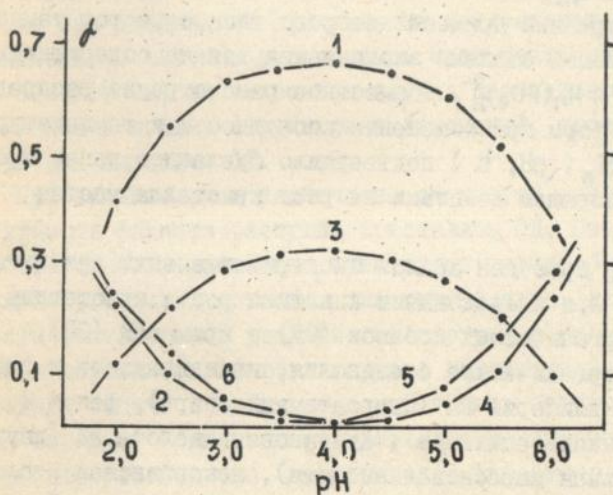
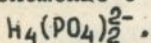


Рис.2. Распределение ионных форм фосфатов в зависимости от pH раствора при общей концентрации PO_4^{3-} 2 моль/л;
 δ - доля частиц данного сорта по отношению к общему числу частиц; 1 - $H_2PO_4^-$, 2 - H_3PO_4 , 3 - $(H_2PO_4)^{2-}$,
 4 - HPO_4^{2-} , 5 - $H_3(PO_4)^{3-}$, 6 - $H_5(PO_4)^{2-}$.

о посторонними примесями Me^{n+} примесей второго типа, являющихся продуктами диссоциации, ассоциации и полимеризации кристаллизующегося вещества, относительные содержания которых в значительной степени зависят от кислотности. Анализ независимых кислотно-основных равновесий в ортофосфатных растворах позволил рассчитать относительные содержания фосфат-содержащих частиц в зависимости от pH (рис. 2). Сравнение зависимостей $\sigma_*(pH)$ и $f(pH)$ позволило предположить, что тормозящее влияние на рост кристалла оказывают ионы $H_4(PO_4)^{2-}$.

На основании температурных зависимостей σ_* были рассчитаны величины энергии активации изменения "мертвой зоны" для растворов различного состава. Во всех случаях производная $\partial\sigma_*/\partial T$ имеет отрицательный знак, а зависимости $\ln \sigma_*(T^{-1})$ линейны. Для стехиометрического раствора $E_{акт} = 30,11 \pm 4,65$ кДж·моль⁻¹, при использовании в качестве растворителей 0,5M H_3PO_4 и 0,3M KOH — соответственно $12,48 \pm 1,49$ кДж·моль⁻¹ и $13,46 \pm 2,52$ кДж·моль⁻¹.

Наличие температурных эффектов для констант кислотно-основных равновесий позволило сделать заключение об изменении относительных содержаний примесей второго типа с ростом температуры. В наибольшей степени это сказывается на содержаниях частиц $H_5(PO_4)^{-}$ и $H_4(PO_4)^{2-}$. Совместное рассмотрение распределений фосфатных форм при изменении кислотности и температуры и зависимостей $\sigma_*(pH, t)$ подтвердило сделанное ранее предположение о стопорящем действии на рост кристалла частиц



В пятой главе проведен анализ экспериментальных результатов, полученных при исследовании кинетики роста кристаллов в присутствии органических добавок (ОД) и примесей (ОП). Использовались органические соединения, принадлежащие к различным классам: глицерин Гл (многоатомный спирт), фенол Ф (ароматическое оксисоединение), адипиновая кислота АК (двухосновная предельная карбоновая кислота), аскорбиновая кислота АСК (пятичленный гетероцикл), калийная соль фталевой кислоты БФК (ароматическая двухосновная карбоновая кислота). Анализ зависимостей величины "мертвой зоны" от содержания ОД в растворе свидетельствует о положительном влиянии органики на процессы роста. Однако характер зависимостей различен —

в одних случаях β_* с ростом содержания ОД в растворе монотонно убывает (Гл, БЖ, АСК), в других - $\beta_*(pC_2)$ проходит через минимум ($pC_2 = -\lg C_2$). В соответствии с β_* изменяется и Q . Тестирование многих партий сырья для выращивания на СОУ при минимальном содержании катионных примесей ($2-7 \cdot 10^{-5}$ мас.%) позволило выявить четкую закономерность: с ростом содержания общего углерода в соли β_* монотонно уменьшается. Для выяснения механизма влияния ОД на кинетику кристаллизации были проведены эксперименты по определению β_* в допированных АК, АСК и Ф растворах при различных условиях выращивания. Выращенные после измерений кристаллы анализировались на СОУ и содержание примеси железа. Результаты показали, что природа вводимой органики и ее концентрация, а также степень чистоты используемого сырья и температура роста полностью определяют характер влияния изученных ОД на нормальную скорость роста и величину "мертвой зоны". Изменение этих параметров является следствием комплексообразования примесей Me^{n+} с ОД и адсорбции последних на поверхности грани. В случае введения в растворы АСК происходит значительное уменьшение $E_{\text{акт}}$ изменения β_* , тогда как добавки АК практически не изменяют этой величины по сравнению с чистыми растворами. Этот факт может служить если не бесспорным, то во всяком случае заслуживающим внимания аргументом в пользу структурных изменений, происходящих в растворе под влиянием ОД.

При значительном увеличении скоростей роста возрастает вероятность захвата растущим кристаллом ОД. Поэтому в зависимости от области применения кристаллов целесообразно либо допирование органикой растворов для выращивания (для увеличения скорости роста), либо удаление из растворов органики (для увеличения порога объемного лазерного разрушения). Для решения последней задачи предложено использовать борную кислоту, которая образует комплексы со многими органическими соединениями. В работе установлено, что введение в раствор, содержащий ОД, борной кислоты, селективно связывает органику, устраняя ее влияние на рост кристалла.

Проведено изучение изменений, происходящих в растворах KH_2PO_4 в процессе длительного хранения и использования. Обнаружено, что увеличение времени хранения растворов приводит

к значительному замедлению скорости роста при фиксированном β , увеличению β_* , росту содержания органических примесей в кристаллах, ухудшению пропускания УФ-излучения растворами; установлена четкая зависимость между этими величинами.

ВЫВОДЫ.

В настоящей работе развиты и дополнены представления о влиянии различных физико-химических факторов на кинетику роста кристаллов KDP. Предложены новые механизмы, позволяющие объяснить полученные закономерности.

Результаты проведенных исследований можно обобщить в следующих выводах:

1. Исследованы возможности значительного снижения концентрации кристаллоактивных примесей в исходном сырье для выращивания монокристаллов KDP. Получена соль особой чистоты с содержанием примесей железа, хрома, алюминия на уровне $2 - 5 \cdot 10^{-5}$ мас. %.
2. Впервые систематически изучены факторы, оказывающие влияние на величину "мертвой зоны". Максимальные значения β_* обнаружены в растворах стехиометрического состава. Показана возможность значительного увеличения скоростей роста при выращивании из нестехиометрических растворов при повышенных температурах. Предварительная обработка растворов (глубокий перегрев и тонкая фильтрация) также способствуют ускорению кинетики кристаллизации.
3. Предложено объяснение изменений величины "мертвой зоны" в зависимости от состава раствора и температуры роста, связанное с наличием посторонних примесей в растворе и с кислотно-основными взаимодействиями в системе с участием фосфат-ионов. Увеличение pH раствора приводит к нейтрализации вредного влияния примесей за счет образования нерастворимых комплексных соединений с основным веществом. С другой стороны, изменение кислотности сказывается на относительных содержаниях в растворе примесей второго типа, которые являются продуктами диссоциации, ассоциации и полимеризации кристаллизующегося вещества. Сделано заключение о тормозящем влиянии на рост кристалла димера $H_4(PO_4)_2^{2-}$.

4. Обнаружено значительное увеличение нормальной скорости роста при введении в раствор дигидрофосфата калия органических добавок. При этом область заторможенного роста заметно сужается. Полученные результаты могут быть объяснены протеканием в системе следующих процессов:

- изменение структуры воды и строения гидратных оболочек ионов кристаллизующегося вещества;
- взаимодействие органических добавок с примесными ионами типа Me^{n+} с образованием комплексных соединений;
- адсорбция ионов добавок на поверхности грани.

Характер влияния органики на процессы роста определяется природой добавки, ее концентрацией, температурой кристаллизации, а также наличием в растворе кристаллоактивных примесей.

5. Для минимизации влияния органических соединений, присутствующих в растворе, на рост кристаллов предложено использовать борную кислоту. Установлено, что введение в систему, содержащую органические добавки, борной кислоты селективно связывает органику, устраняя ее влияние на процессы роста.

6. Изучены изменения, происходящие в растворах KH_2PO_4 в течение длительного использования и хранения. Впервые установлена строгая корреляция между кинетикой роста кристаллов, содержанием в них органики, поглощением УФ-излучения растворами и временем их хранения.

7. Изучено поглощение УФ-излучения растворами KH_2PO_4 в присутствии широкого диапазона примесей. Показано, что наряду с примесями железа, хрома и алюминия заметный вклад в поглощение вносят катионы ртути, висмута, меди и сурьмы, а также вольфрамат-, молибдат-, манганат-, ванадат-, бихромат-(хромат-), силикат-, карбонат- и фторид-ионы.

Основные результаты диссертации отражены в публикациях:

1. Тиман Б.Л., Велихов Ю.Н., Кисломед А.Н., Смирнова О.М. Влияние кислотности среды на скорость роста кристаллов группы KDP // 7 Всесоюзная конференция по росту кристаллов: Тез. докл. - М., 1988. - Т. 2. - С. 64-65.
2. Демирская О.В., Кисломед А.Н., Велихов Ю.Н., Глушкова Л.В., Власова И.Д. Распределение примесей при кристаллизации дигидрофосфата калия из водных растворов // VII Всесоюзная конференция по методам получения и анализа высокочистых веществ: Тез. докл. -

Горький, 1988.-Ч.2.-С.122-123.

3. Тиман Б.Л., Смирнова О.М., Велихов Ю.Н., Кисломед А.Н., Ивкова Т.И. Влияние кислотности среды на растворимость и процессы роста кристаллов группы КДР // Журн. физ. химии, -1989.-Т.63.- № 8.- С.2092-2095.

4. Демирская О.В., Кисломед А.Н., Велихов Ю.Н., Глушкова Л.В., Власова И.Д. Распределение примесей при кристаллизации дигидрофосфата калия из водных растворов // Высокочистые вещества. -1989.- №1.- С.14-16.

5. Велихов Ю.Н., Пуляева И.В., Демирская О.В. Примеси органического характера в особо чистом дигидрофосфате калия и в полупродуктах для его получения // Всесоюзный семинар "Фосфатные материалы": Тез. докл. - Апатиты, 1990.-Ч.2.-С.123.

6. Демирская О.В., Велихов Ю.Н., Пуляева И.В., Ивкова Т.И., Глущенко В.И. Способ получения однозамещенных фосфатов щелочных металлов и аммония // Заявка №4836625/26 (064735) от 11.06.1990, положительное решение о выдаче авторского свидетельства от 11.09.1991.

7. Велихов Ю.Н., Демирская О.В. Некоторые аспекты кинетики роста кристаллов КДР // Препринт ВНИИ монокристаллов, 1991.-№16.-С.1-21.

8. Велихов Ю.Н., Тиман Б.Л. Влияние состава раствора на величину "мертвой зоны" пересыщений при росте кристаллов КДР // 8 Всесоюзная конференция по росту кристаллов: Тез. докл. - Харьков, 1992.-Т.2.-Ч.1.-С.25-26.

9. Велихов Ю.Н., Демирская О.В., Пуляева И.В. Влияние некоторых органических добавок на процессы роста кристаллов КДР // Кристаллография. -1992.-Т.37.-№2.-С.509-513.

10. Велихов Ю.Н. О влиянии предварительной обработки растворов на кристаллизацию дигидрофосфата калия // Кристаллография. -1992.-Т.37.-№2.-С.540-543.

11. Велихов Ю.Н., Гранова Н.С. Микроорганизмы: влияние на рост и качество монокристаллов КДР // Кристаллография. -1993.-Т.38.- №2.-С.315-318.

Подписано к печати 22.03.93 г.
Формат 60x84 1/16. Уч.-изд. л. 1,0.
Тираж 100. Зак. 6. Бесплатно.

Ротапринт Института монокристаллов
Харьков, пр. Ленина, 60
30-70-97

ЛНБ ім. В. Стефаника
АН України

471033

Ab 26.926

Ab 26.926