



СОЮЗ СОВЕТСКИХ  
СОЦИАЛИСТИЧЕСКИХ  
РЕСПУБЛИК

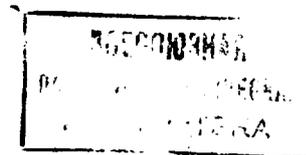
(19) SU (11) 1670000 A1

(51)5 C 30 B 7/00

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ  
ПО ИЗОБРЕТЕНИЯМ И ОТКРЫТИЯМ  
ПРИ ГКНТ СССР

## ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ



1

(21) 4634060/26; 4634064/26; 4634066/26;  
4634068/26; 4634140/26; 4634141/26

(22) 09.01.89

(46) 15.08.91. Бюл. № 30

(71) Ленинградский государственный университет

(72) Г.В.Руссо, О.М.Болдырева, С.В.Чебанов  
и А.В.Нардов

(53) 621.315.592 (088.8)

(56) Гликин А.Э., Николаева В.П., Петров Т.Г.  
Кристаллизация бифталата калия из нейтральных и щелочных водных растворов. — Физика кристаллизации, Калинин, изд-во КГУ, 1979, с. 63-71.

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ КРИСТАЛЛОВ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЕДИНЕНИЙ

(57) Изобретение относится к выращиванию кристаллов водорастворимых соединений, может быть использовано для получения визуально однородных нерасщепленных кри-

2

сталлов и обеспечивает повышение выхода кристаллов без макродефектов за счет снижения частоты образования расщепленных кристаллов. Способ включает растворение исходного вещества в воде и нагрев до получения пересыщенного раствора с последующим охлаждением. Перед растворением в воду вводят примеси в виде не менее десяти неорганических соединений при концентрации каждой ионной компоненты примеси  $10^{-4} - 10^{-5}$  г на 1 л раствора исходного вещества. Для введения примесей используют водные растворы следующих соединений:  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{MnSO}_4$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{KAl(SO}_4)_2$ ,  $\text{KSO}_3$ ,  $\text{KCrO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Fe(CN)}_6$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KCr(SO}_4)_2$  или  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{SrCl}_2$ ,  $\text{KCNS}$ ,  $\text{RbJO}_3$ ,  $\text{CaJ}_2$ ,  $\text{NH}_4\text{Br}$ ,  $\text{CdBr}_2$ ,  $\text{CsNO}_3$ ,  $\text{LiJO}_3$ ,  $\text{KJO}_4$ ,  $\text{KBrO}_3$ . Доля расщепленных кристаллов уменьшена с 87-73 до 42-57%. 2 з.п.ф-лы, 3 табл.

Изобретение относится к выращиванию кристаллов путем кристаллизации и может быть использовано для получения визуально однородных нерасщепленных монокристаллов.

Цель изобретения — повышение выхода кристаллов без макродефектов за счет снижения частоты образования расщепленных кристаллов.

Пример 1. Готовят раствор бифталата калия (БФК), насыщенный при температуре  $30^\circ\text{C}$ , для чего 125 г БФК растворяют в 1 л перегретой воды. В качестве растворителя используют чистую воду, примеси специально в раствор не вводят. Раствор разливают в 10 кристаллизаторов объемом 100 мл

каждый при комнатной температуре до полного охлаждения.

Контроль за содержанием расщепленных кристаллов осуществляют путем тотального подсчета.

Процентное содержание расщепленных кристаллов — доля расщепленных кристаллов (ДРК) составляет около 70%.

Пример 2. В качестве растворителя используют воду и смесь растворов примесей, наборы которых представлены в табл. 1. Берут набор № 1 в такой пропорции, чтобы концентрация каждой примеси в растворе составляла порядка  $10^{-6} - 10^{-5}$  г/л, т.е. 998 мл воды и 2 мл растворов примесей. Раствор охлаждают до комнатной температуры, по-

сле чего начинается выпадение кристаллов БФК.

Доля расщепленных кристаллов составляет около 65%.

Пример 3. В качестве растворителя используют смесь воды и растворов примесей набора № 1 в количествах соответственно 980 мл и 20 мл (концентрация каждой из примесей лежит в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  г/л). Раствор охлаждают до температуры кристаллизации.

Пример 4. В качестве растворителя используют смесь 800 мл воды и 200 мл раствора примесей набора № 1. Содержание примесей в растворе при этом составляет  $10^{-3}$ – $10^{-4}$  для каждого иона. Раствор охлаждают до комнатной температуры. Доля расщепленных кристаллов в осадке около 44%.

В табл. 2 представлены результаты выращивания кристаллов без добавки примесей и при их добавке с различной концентрацией.

Пример 5. В табл. 3 показано воздействие отдельных примесей на частоту расщепления кристаллов бифталата калия.

Для приготовления растворов берут нагретые смеси из 980 мл воды и 20 мл раствора каждого из реакторов, перечисленных в табл. 3, приготовленного из расчета 1 г реактива на 1 л воды; в этих смесях растворяют БФК в таком количестве, чтобы растворы оказались насыщенными при температуре 30°C (125 г БФК на 1 л воды). Концентрация каждого из ионов, индивидуальное влияние которых на расщепленность проверяется, составляет порядка  $10^{-4}$ – $10^{-5}$  г/л. Перегретые растворы заливают в кристаллизаторы и охлаждают до комнатной температуры, в результате чего растворы становятся пересыщенными и из них начинается выпадение кристаллов БФК.

Величины ДРК в полученных таким способом кристаллических осадках приведены в табл. 3.

Пример 6. В качестве растворителя используют смесь 998 мл воды и 2 мл раствора примесей набора № 2 (см. табл. 1). Концентрация каждой отдельной примеси при этом  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  г/л. Раствор охлаждают до комнатной температуры.

Доля расщепленных кристаллов в осадке около 67%.

Пример 7. В качестве растворителя используют смесь воды и раствора примесей набора № 2 в количествах 980 мл и 20 мл соответственно (концентрация каждой из примесей лежит в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  г/л). Раствор охлаждают до температуры кри-

сталлизации. Среднее значение ДРК в осадке составляет около 48%.

Пример 8. В качестве растворителя используют смесь 800 мл воды и 200 мл раствора примесей набора № 2. Содержание каждой из примесей в растворе составляет при этом  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  г/л. Раствор охлаждают до комнатной температуры.

ДРК в осадке – около 45%.

Пример 9. Готовят раствор дигидрата хлорида бария, насыщенный при температуре 30°C, для чего 500 г реактива засыпают в 1 л воды при температуре около 40°C и перемешивают до полного растворения реактива. В качестве растворителя используют дистиллированную воду, примеси специально в раствор не вводят. Раствор охлаждают до комнатной температуры, когда начинается кристаллизация. Процентное содержание расщепленных кристаллов в осадке составляет около 73%.

Пример 10. Раствор дигидрата хлорида бария готовят так же, как в примере 9. В качестве растворителя используют смесь воды и раствора примесей набора № 1 в количествах 998 мл и 2 мл соответственно, при этом концентрация каждого из примесных ионов составляет  $10^{-6}$ – $10^{-5}$  г/л. Раствор охлаждают до температуры кристаллизации.

ДРК в осадке – около 63%.

Пример 11. Раствор дигидрата хлорида бария готовят, как в примере 9. В качестве растворителя используют смесь воды и раствора примесей набора № 1 в количествах 980 мл и 20 мл соответственно (концентрация каждой из примесей лежит в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  г/л). Раствор охлаждают до температуры кристаллизации.

ДРК в осадке – около 47%.

Пример 12. Раствор дигидрата хлорида бария готовят, как в примере 9. В качестве растворителя используют смесь воды и раствора примесей набора № 1 в количествах 800 мл и 200 мл соответственно. Содержание каждой из примесей при этом составляет  $10^{-4}$ – $10^{-3}$  г/л. Раствор охлаждают до комнатной температуры.

ДРК в осадке – около 46%.

Пример 13. Раствор дигидрата хлорида бария готовят, как в примере 9. В качестве растворителя используют смесь 980 мл и 20 мл раствора примесей набора № 2 (концентрация каждой из примесей лежит в интервале  $10^{-5}$ – $10^{-4}$  г/л). Раствор охлаждают до температуры кристаллизации.

ДРК в осадке – около 45%.

Пример 14. Раствор дигидрата хлорида бария готовят, как в примере 9. В качестве растворителя используют смесь 980 мл

воды и 20 мл раствора примесей набора № 2 (концентрация каждой из примесей лежит в интервале  $10^{-5} - 10^{-4}$  г/л). Раствор охлаждают до температуры кристаллизации.

ДРК в осадке – около 45%.

Пример 15. Раствор дигидрата хлорида бария готовят, как в примере 9. В качестве растворителя используют смесь 800 мл воды и 200 мл раствора примесей набора № 2.

ДРК в осадке – около 45%.

Пример 16. Готовят раствор винной кислоты, насыщенный при температуре  $30^{\circ}\text{C}$ , для чего 1500 г винной кислоты растворяют в 1 л воды, нагретой примерно до  $40^{\circ}\text{C}$ . В качестве растворителя используют дистиллированную воду, примеси в раствор не вводят. Раствор охлаждают до комнатной температуры, при которой начинается интенсивное выпадение кристаллов винной кислоты.

ДРК в осадке составляет около 81%.

Пример 17. Раствор винной кислоты готовят, как в примере 16. В качестве растворителя используют смесь воды и раствора примесей набора № 1 в количествах 998 мл и 2 мл соответственно, при этом концентрация каждого из примесных ионов составляет  $10^{-6} - 10^{-5}$  г/л. Раствор охлаждают до температуры кристаллизации.

ДРК в осадке – около 78%.

Пример 18. Раствор винной кислоты готовят, как в примере 16. В качестве растворителя используют смесь воды и раствора примесей набора № 1 в количествах 980 мл и 20 мл соответственно (концентрация каждой из примесей лежит в интервале  $10^{-5} - 10^{-4}$  г/л). Раствор охлаждают до комнатной температуры.

ДРК в осадке – около 55%.

Пример 19. Раствор винной кислоты готовят, как в примере 16. В качестве растворителя используют смесь 800 мл воды и 200 мл раствора примесей набора № 1. Содержание каждой из примесей при этом составляет  $10^{-4} - 10^{-5}$  г/л. Раствор охлаждают до комнатной температуры.

ДРК в осадке – около 57%.

Пример 20. Раствор винной кислоты готовят, как в примере 16. В качестве растворителя используют смесь 998 мл воды и 2 мл раствора примесей набора № 2. Концентрация каждой из примесей при этом  $10^{-6} - 10^{-5}$  г/л. Раствор охлаждают до комнатной температуры.

ДРК в осадке – около 74%.

Пример 21. Раствор винной кислоты готовят, как в примере 16. В качестве растворителя используют смесь 980 мл воды и

20 мл раствора примесей набора № 2. Концентрация каждой из примесей лежит в интервале  $10^{-5} - 10^{-4}$  г/л. Раствор охлаждают до температуры кристаллизации.

5 ДРК в осадке – около 57%.

Пример 22. Раствор винной кислоты готовят, как в примере 16. В качестве растворителя используют смесь 800 мл воды и 200 мл раствора примесей набора № 2. Содержание каждой примеси при этом составляет  $10^{-4} - 10^{-3}$  г/л. Раствор охлаждают до комнатной температуры.

10 ДРК в осадке – около 54%.

15 Технико-экономическая эффективность предлагаемого способа по сравнению с прототипом заключается прежде всего в повышении выхода бездефектных кристаллов различных водорастворимых соединений за счет снижения выхода из расщепленных кристаллов, обусловленного тем, что раствор, из которого производится кристаллизация, специально "загрязняется" примесями. Учитывая широкую распространенность процесса расщепления, создающего одну из основных помех получению технически ценных бездефектных монокристаллов, выращиваемых из водных растворов можно ожидать экономического эффекта, определяемого объектом использования, за счет отказа от применения сверхчистых дорогостоящих реактивов (поскольку реактив все равно искусственно подвергается загрязнению), а также за счет экономии исходных реактивов, электроэнергии и времени, расходуемых на получение одного бездефектного кристалла.

#### Формула изобретения

40 1. Способ получения кристаллов водорастворимых соединений, включающий растворение исходного вещества в воде и нагрев до получения пересыщенного раствора, содержащего примеси, с последующим охлаждением, отличающийся тем, что, с целью повышения выхода кристаллов без макродефектов за счет снижения частоты образования расщепленных кристаллов, перед растворением исходного вещества в воду вводят примеси в виде водных растворов не менее десяти неорганических соединений при концентрации каждой ионной компоненты примеси  $10^{-4} - 10^{-5}$  г на 1 л раствора исходного вещества.

55 2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что для введения примесей используют водные растворы следующих соединений:  $\text{CoSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{FeF}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2$ ,  $\text{KSO}_3$ ,  $\text{KCrO}_4$ ,  $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ ,  $\text{KClO}_4$ ,  $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2$ .

3. Способ по п. 1, отличающийся тем, что для введения примесей используют водные растворы следующих соединений:

BaCl<sub>2</sub>, SrCl<sub>2</sub>, KCNS, RbJO<sub>3</sub>, CaJ<sub>2</sub>, NH<sub>4</sub>Br, CdBr<sub>2</sub>, CsNO<sub>3</sub>, LiJO<sub>3</sub>, KJO<sub>4</sub>, KBrO<sub>3</sub>.

Т а б л и ц а 1

Набор примесей, №	Ионы, входящие в набор примесей	Реактивы, используемые для приготовления набора примесей
1	Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Rb <sup>+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , Cs <sup>+</sup> , Cd <sup>2+</sup> , Li <sup>+</sup> , IO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , IO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , BrO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Br <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CNS <sup>-</sup>	BaCl <sub>2</sub> , SrCl <sub>2</sub> , KCNS, RbIO <sub>3</sub> , CaI <sub>2</sub> , NH <sub>4</sub> Br, CaNO <sub>3</sub> , CdBr <sub>2</sub> , LiIO <sub>3</sub> , KBrO <sub>3</sub> , KIO <sub>4</sub>
2	Co <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup> , Mn <sup>2+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Cu <sup>2+</sup> , Zn <sup>2+</sup> , Al <sup>3+</sup> , Cr <sup>3+</sup> , SO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> , F <sup>-</sup> , Al <sup>3+</sup> , CrO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , CN <sup>-</sup>	CoSO <sub>4</sub> , MgSO <sub>4</sub> , MnSO <sub>4</sub> , FeF <sub>3</sub> , CuSO <sub>4</sub> , ZnSO <sub>4</sub> , KAl(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KCr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> , KSO <sub>3</sub> , KCrO <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> Fe(CN) <sub>6</sub> , KClO <sub>4</sub>

Т а б л и ц а 2

Основное вещество (ОВ)	Набор примеси по табл. 1	ДПК при кристаллизации из чистого раствора, %	Доля расщепления кристаллов при разной концентрации примеси в растворе, %		
			10 <sup>-6</sup> - 10 <sup>-5</sup> , г/л	10 <sup>-5</sup> - 10 <sup>-4</sup> , г/л	10 <sup>-4</sup> - 10 <sup>-3</sup> , г/л
Бифталат калия	1	73±4	65±3	42±3	44±3
То же	2	73±4	67±2	48±2	46±4
Дигидрат хлорид бария	1	73±4	63±3	47±3	46±2
	2	73±4	66±4	45±4	45±2
Винная кислота	1	81±6	78±7	55±5	57±3
	2	81±6	74±4	57±4	54±5

Т а б л и ц а 3

Компонент примеси (концентрация $10^{-4} - 10^{-5}$ , г/л)	Реактив, используемый для введения в раствор примесного иона	ДРК (по 6-12 измерениям)
$Ba^{2+}$	$BaCl_2$ , $Ba(NO_3)_2$	76±1
$Sr^{2+}$	$SrCl_2$ , $Cr(NO_3)_2$	74±1
$K^+$	KCl	82±4
$Rb^+$	$RbNO_3$	84±3
$Ca^{2+}$	$CaI_2$	70±2
$NH_4^+$	$NH_4NO_3$	75±3
$Cs^+$	$CsNO_3$	70±4
$Cd^{2+}$	$Cd(NO_3)_2$	67±7
$Li^+$	$LiNO_3$	70±4
$IO_3^-$	$KIO_3$	78±6
$IO_4^-$	$KIO_4$	75±1
$BrO_3^-$	$KBrO_3$	72±1
$NO_3^-$	$NH_4NO_3$	73±2
$Br^-$	KBr	82±5
$Cl^-$	KCl	88±1
$I^-$	$CaI_2$	74±4
$CNS^-$	KCNS	69±4

Редактор М.Циткина

Составитель В.Безбородова  
Техред М.Моргентал

Корректор Т.Малец

Заказ 2718

Тираж 248

Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета по изобретениям и открытиям при ГКНТ СССР  
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., 4/5

Производственно-издательский комбинат "Патент", г. Ужгород, ул.Гагарина, 101