

УДК 548.0

ФОТОКРИСТАЛЛИЗАЦИЯ ЙОДАТА ЛИТИЯ

Д.М. АЙВАЗОВ, Р.Н. БАЛАСАНЯН

Инженерный центр НАН Армении

(Поступила в редакцию 13 ноября 2000 г.)

Показано, что процессы выращивания и растворения кристаллов йодата лития восприимчивы к воздействию света. При этом характер влияния света зависит от кислотности раствора. Обсуждается возможный механизм, объясняющий исследуемые явления. Предложен и реализован метод выращивания кристаллов йодата лития при неизменных величинах температуры, давления и объема раствора.

Известно, что скорость роста некоторых кристаллов из раствора зависит от освещения раствора [1,2]. Проблема влияния света на процесс кристаллизации в науке ставилась давно. Однако этому вопросу посвящено не много работ. Это прежде всего объясняется тем, что не во всех случаях наблюдается влияние света на кристаллизацию, а для разных соединений имеют место противоположные явления.

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния света на процессы кристаллизации и растворения кристаллов йодата лития ($\alpha\text{-LiIO}_3$). При помощи простых измерений показано, что кристаллизация и растворение кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ восприимчивы к воздействию света. В два сосуда с одинаковым количеством одного и того же растворителя опускались два одинаковых образца из одного кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$. Один из плотно закрытых сосудов помещался в светонепроницаемую коробку, а другой освещался светом электрической лампы накаливания мощностью 100Вт с расстояния более одного метра. Измерялось изменение массы исследуемых образцов до и после процессов растворения или кристаллизации. На основе таких элементарных измерений получена информация о степени воздействия света на указанные процессы в зависимости от растворителя и растворяемого вещества.

Приведенной методикой исследования получено, что раствор $\alpha\text{-LiIO}_3$ в присутствии йодноватой кислоты (HIO_3) с $\text{pH}=2$ пересыщается при освещении обычным светом. Этот результат повторяется как для недосыщенных, так и для насыщенных кислых растворов $\alpha\text{-LiIO}_3$.

В таблице 1 приведен один из примеров растворения кристаллов

йодата лития в недосыщенном кислом растворе $\alpha\text{-LiIO}_3$. В растворе объемом 200мл, кислотностью $\text{pH}=1.86$, плотностью 1.59 г/см^3 и находящемся в затемненной коробке, масса растворенной части кристалла существенно больше, чем в таком же растворе в освещенном сосуде.

Таблица 1.

Масса кристаллического образца (г)						Длительность процесса (час)
Освещенный сосуд			Затемненный сосуд			
До растворения	После растворения	Растворенная часть (%)	До растворения	После растворения	Растворенная часть (%)	
14.159	14.067	0.6	14.246	13.399	5.9	

Результаты эксперимента по кристаллизации в насыщенном кислом растворе $\alpha\text{-LiIO}_3$ приведены в таблице 2. Раствор имел следующие параметры: $\text{pH}=1.94$, плотность 1.65 г/см^3 . Из таблицы видно, что масса закристаллизованной части в освещенном светом сосуде значительно больше, чем в затемненном сосуде.

Таблица 2.

Масса кристаллического образца (г)						Длительность процесса (час)
Освещенный сосуд			Затемненный сосуд			
До роста	После роста	Выращенная часть (%)	До роста	После роста	Выращенная часть (%)	
15.101	15.135	0.23	15.193	15.209	0.1	

На основе полученных результатов можно сделать вывод о том, что при неизменных величинах температуры, давления и объема раствора возможно достижение состояния пересыщения растворов, следовательно и условий для выращивания кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$. Этого можно достичь, если из двух сообщающихся сосудов с кислым раствором $\alpha\text{-LiIO}_3$ освещать обычным светом сосуд с затравкой для выращивания кристаллов, а другой сосуд с солью для растворения установить в светонепроницаемую коробку (рис.1). Для подтверждения вышеизложенного вывода проводился следующий эксперимент. В насыщенный кислый раствор $\alpha\text{-LiIO}_3$ объемом 600мл были опущены два одинаково ориентированных кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$ в разные емкости двух сообщающихся цилиндрических сосудов, один из которых был экранирован от света. Сосуды находились в термостате, где поддерживалась постоянная температура 31°C . Периодически, раз в неделю, в течение месяца проводилось взвешивание введенных в раствор кристаллов. Перед взвешиванием

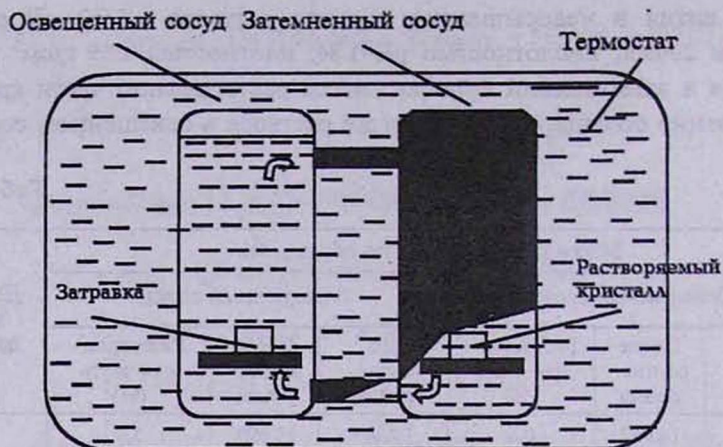


Рис.1. Принципиальная схема установки для выращивания кристаллов.

ванием аккуратно высушивались исследуемые образцы. Результаты этих измерений приведены на рис.2 и 3. Из рис.2, где представлено в зависимости от времени изменение массы кристаллического образца, находящегося в освещенном цилиндре, следует, что, как и в предыдущем эксперименте, в освещенном сосуде все время поддерживалось пересыщение раствора и кристалл рос. На рис.3, в отличие от рис.2, наблюдалось уменьшение массы кристалла, что свидетельствует о растворении испытуемого образца. Таким образом реализована фотокристаллизация кристалла $\alpha\text{-LiIO}_3$ из кислого раствора йодата лития. Необходимо отметить, что благодаря подпитке освещенного сосуда насыщенным раствором из затемненной емкости, что реализовалось свободной диффузией раствора, обеспечивалось условие непрерывного роста кристалла (рис.1).

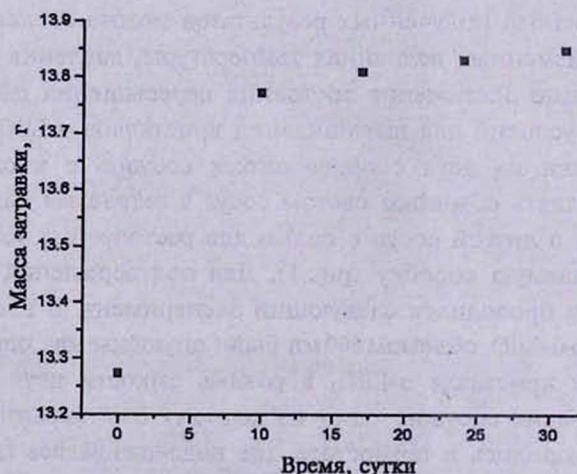


Рис.2. Увеличение массы затравки в освещенном сосуде.

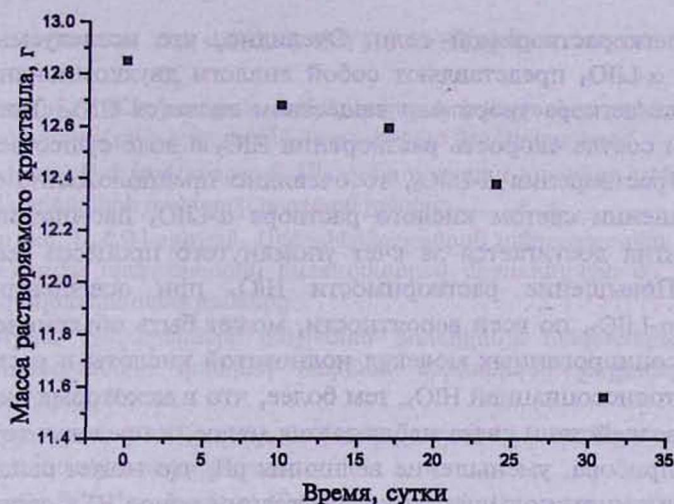


Рис.3. Растворение кристалла во времени в затемненном сосуде.

С целью выяснения механизма, приводящего к повышению насыщения кислого раствора $\alpha\text{-LiIO}_3$ под действием света, проводилось исследование процесса растворения в воде кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ и HIO_3 . Результаты измерений приведены в таблице 3. Как следует из таблицы, свет способствует растворению в воде исследуемых кристаллов. Уменьшение массы иодноватой кислоты и иодата лития в затемненных сосудах примерно на 10% меньше, чем в освещенных сосудах. Однако, при одновременном присутствии исследуемых компонентов в растворе, как следует из вышеизложенного, освещение светом приводит к насыщению раствора соли $\alpha\text{-LiIO}_3$. Из таблицы видно также, что при освещении растворов светом повышение скорости растворения кристалла HIO_3 существенно выше, чем для $\alpha\text{-LiIO}_3$.

Таблица 3.

Режим	Масса $\alpha\text{-LiIO}_3$ до растворения (г)	Масса $\alpha\text{-LiIO}_3$ после растворения (г)	Масса HIO_3 до растворения (г)	Масса HIO_3 после растворения (г)
Освещенный сосуд	9.409	0.478	12.954	1.557
Затемненный сосуд	10.137	1.531	14.409	3.220
Длительность процесса (мин.)	300		32	

Исходя из результатов измерений можно предложить следующий механизм воздействия света на кислый раствор $\alpha\text{-LiIO}_3$. Известен метод достижения насыщения растворов посредством добавления в

раствор легкорастворимой соли. Очевидно, что исследуемые кислые растворы $\alpha\text{-LiIO}_3$ представляют собой аналоги двухкомпонентных растворов, где легкорастворимым веществом является HIO_3 . Так как в освещенном сосуде скорость растворения HIO_3 в воде существенно выше скорости растворения $\alpha\text{-LiIO}_3$, то очевидно предположение о том, что при освещении светом кислого раствора $\alpha\text{-LiIO}_3$ насыщение по соли йодата лития достигается за счет упомянутого процесса высаливания $\alpha\text{-LiIO}_3$. Повышение растворимости HIO_3 при освещении кислого раствора $\alpha\text{-LiIO}_3$, по всей вероятности, может быть объяснено фотораспадом ассоциированных молекул иодноватой кислоты в растворе [3], а также фотодиссоциацией HIO_3 , тем более, что в некоторых экспериментах, при воздействии света наблюдается малое, в пределах точности измерения прибора, уменьшение величины pH, что может свидетельствовать о возможном повышении концентрации ионов H^+ в растворе.

Таким образом, показано, что наряду с некоторыми соединениями, известными в литературе, процесс кристаллизации и растворения кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ восприимчив к свету. Предложена модель, объясняющая описанное явление через фотораспад молекул HIO_3 . На основе указанного явления сделано предположение о возможности выращивания кристаллов $\alpha\text{-LiIO}_3$ из кислого раствора при таких неизменных параметрах, как температура, давление и объем раствора.

ЛИТЕРАТУРА

1. А.Н.Касаткин. Кристаллография, 11, 328, (1966).
2. А.Э.Галкин, Г.Г.Петров, О.М.Болдырева. Кристаллография, 31, 225, (1976).
3. Р.Н.Баласаян, А.С.Оганесян, А.С.Тарумян. Доклады НАН Армении, 98, 291 (1998).

ԼԻԹԻՈՒՄԻ ՅՈՂԱՏԻ ՖՈՏՈՔՐԻՍՏԱԼԻԶԱՑԻԱ

Դ.Մ. ԱՅՎԱԶՈՎ, Ռ.Ն. ԲԱԼԱՍԱՆՅԱՆ

Ցույց է տրված, որ լիթիումի յոդատի բյուրեղների աճեցման և լուծման երևույթները զգալուն են լույսի ազդեցության նկատմամբ, ընդ որում ազդեցության բնույթը կախված է լուծույթի թթվայնությունից: Ջննարկվում է երևույթները բացատրող հնարավոր մեխանիզմը: Առաջարկվել է իրականացվել է լիթիումի յոդատի բյուրեղների աճեցումը հաստատուն ջերմաստիճանի, ճնշման և լուծույթի ծավալի պայմաններում:

PHOTOCRYSTALLIZATION OF LITHIUM IODATE

D.M. AYVAZOV, R.N. BALASANYAN

It is shown that the processes of crystallization and dissolution of lithium iodate crystals are susceptible to the influence of light. The character of influence of light depends on the solution acidity. A possible mechanism explaining these phenomena is discussed. A technique of growing of lithium iodate crystals at constant temperature, pressure, and volume of the solution is proposed and realized.