

*Посвящается памяти А.В. Шубникова***РОЛЬ ГИДРАТАЦИИ И КОМПЛЕКСООБРАЗОВАНИЯ  
В МЕХАНИЗМЕ ВЛИЯНИЯ ПРИМЕСЕЙ НА РОСТ КРИСТАЛЛОВ**

© 2012 г. Е. П. Ефремова, Т. М. Охрименко, А. К. Лященко\*

*Институт кристаллографии РАН, Москва**E-mail: kuznetsov@ns.crys.ras.ru**\*Институт общей и неорганической химии РАН, Москва*

Поступила в редакцию 30.06.2011 г.

Экспериментально исследовано влияние примесей хлоридов и нитратов двухвалентных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  на рост кристаллов дигидрофосфата калия  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  в кинетическом режиме при температуре насыщения 323 К и относительном пересыщении 0.03. Установлено различное действие примеси, зависящее от индекса грани; концентрации примеси; гидратации катионов и устойчивости комплексов, образуемых в растворе ионами примесных солей. Предложена модель, объясняющая различие влияния ионов примесей на рост граней кристаллов. Влияние определяется различной гидратацией катионов и повышенной ассоциацией катионов и анионов примесных солей в приповерхностном слое с пониженной диэлектрической константой.

**ВВЕДЕНИЕ**

Большой экспериментальный материал по влиянию примесей на кинетику роста кристаллов, их морфологию и дефектность, накопленный за последние годы, существенно изменил представление о механизме этого воздействия. Наряду с эффектом снижения скорости роста, который рассматривался как главный итог влияния примеси, при ее низких концентрациях имеет место обратный эффект – увеличение скорости роста. Существование этого явления подтверждено экспериментально при выращивании из растворов разных кристаллов в присутствии различных примесей (электролитов и неэлектролитов) [1–6]. Однако механизм ускоряющего рост кристаллов влияния примесей и особенности его проявления в разных случаях остаются не вполне ясными. Факторы, вызывающие этот эффект, обусловлены поверхностной адсорбцией примесей и должны существенно зависеть как от гидратации (дегидратации) молекул собственного вещества и примесей в объеме раствора и на границе кристалл–раствор, так и гидратации растущих кристаллических граней. Но к настоящему моменту исследования в этом направлении немногочисленны [7–14].

Цель настоящей работы – исследовать влияние примесей хлоридов и нитратов двухвалентных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  на кинетику кристаллизации дигидрофосфата калия  $\text{KN}_2\text{PO}_4$  (KDP) для выяснения роли “гидратационной” составляющей примесных солей в механизме их воздействия на рост кристаллов. Выбор примесей обусловлен различными особенностями их гидратации и комплексобразования в растворе.

**МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА**

Кристаллы KDP выращивались из растворов в кинетическом режиме роста в течение суток при относительном пересыщении  $\sigma = 0.03$  по методике, описанной в [15] в кристаллизаторе объемом 1 л. Температура насыщения составляла 323 К. Пересыщение достигалось в течение ~ 30 мин одномоментным снижением температуры воды в термостате кристаллизатора путем принудительного охлаждения до 320.5 К. Точность поддержания температуры в ростовом эксперименте  $\pm 0.05^\circ$ . Изменение пересыщения в процессе роста составляло менее 0.1%, так как масса кристалла менялась незначительно. Диапазон концентраций примесей ( $C_{\text{Me}^{2+}}$ ) в растворах KDP составлял  $8 \times 10^{-8}$ – $1.25 \times 10^{-3}$  моль  $\text{Me}^{2+}$ /моль KDP, где  $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$  (растворы примесей готовились разбавлением). Растворы с примесями хлоридов и нитратов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  перед постановкой ростового эксперимента вымешивались над кристаллическим осадком вещества в течение 2–3 сут при температуре насыщения 323 К. Для приготовления кристаллизационных растворов использовались партии реактива одинаковой квалификации “х.ч.” и одного производителя (Ловозерский химический комбинат), близкие по времени изготовления, и тридистиллированная вода с концентрацией примесей  $< 10^{-7}$ – $10^{-8}$  мас. %. Каждой концентрации примеси соответствовали два-три ростовых опыта, по окончании которых проводилось измерение суточного прироста каждой из четырех граней призмы {100} и пирамиды {101} на микроскопе МБС-9. Средняя нормальная ско-

рость роста граней  $R(C_{Me^{2+}})$  рассчитывалась из 8–12 измерений.

Затравками служили кристаллики KDP размером  $5 \times 5 \times 5$ – $7$  мм по осям  $X$ ,  $Y$  и  $Z$  соответственно, ограненные простыми формами  $\{101\}$  и  $\{100\}$ . Затравки предварительно выращивались в растворе KDP без добавок ограничением пластинок  $Z$ -среза в течение 2 сут в статическом режиме при температуре 323 К и относительном пересыщении  $\sigma = 0.02$  (т.е. в условиях “мягкой” регенерации). Затравки приклеивались в центр платформы из оргстекла, помещенной под центробежной помпой, которая использовалась для перемешивания раствора и обеспечивала кинетический режим роста (линейная скорость потока раствора была не менее 30 см/с).

### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Из полученных данных по скоростям роста разных граней кристаллов KDP в отсутствие рассматриваемых примесей (контрольных кристаллов) видно, что скорости роста для различных серий экспериментов несколько различаются (рис. 1). Колебания скорости роста одноименных граней кристаллов группы KDP при одинаковых условиях выращивания отмечаются многими исследователями и объясняются несколькими причинами: видом затравки, дислокационным строением граней, адсорбцией примесей [15–18]. В работе [15], наиболее близкой по условиям выращивания кристаллов KDP к проведенным экспериментам, сообщается о разнице скоростей роста  $\sim$  в 2–3 раза при использовании двух партий исходного реактива одной квалификации, практически идентичных по содержанию таких неорганических примесей, как Fe, Al, Cr, Mg, Mn, Cu, Si, Cl. Вероятно, это связано с различием реактивов по неконтролируемым примесям, что могло иметь место и в наших исследованиях.

На рис. 1 представлены экспериментальные зависимости скорости роста  $R(C_{Me^{2+}})$  граней  $\{100\}$  кристаллов KDP от концентрации примесей  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{BaCl}_2$ ,  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  при температуре 323 К, относительном пересыщении  $\sigma = 0.03$  в интервале примесных концентраций  $8 \times 10^{-8}$ – $1 \times 10^{-5}$  моль  $Me^{2+}$ /моль KDP. Во всех четырех случаях влияние концентрации примесей на скорость роста граней призмы однотипно и сводится к уменьшению скорости роста по мере возрастания концентрации добавленных солей (вплоть до  $1 \times 10^{-3}$  моль  $Me^{2+}$ /моль KDP).

Совершенно иная картина наблюдается для граней пирамиды (рис. 2), где устанавливается различный характер зависимости  $R(C_{Me^{2+}})$ . Для того чтобы показать эти различия более наглядно (с учетом несколько различающихся средних значений  $R_0$  в контрольных опытах для каждой из

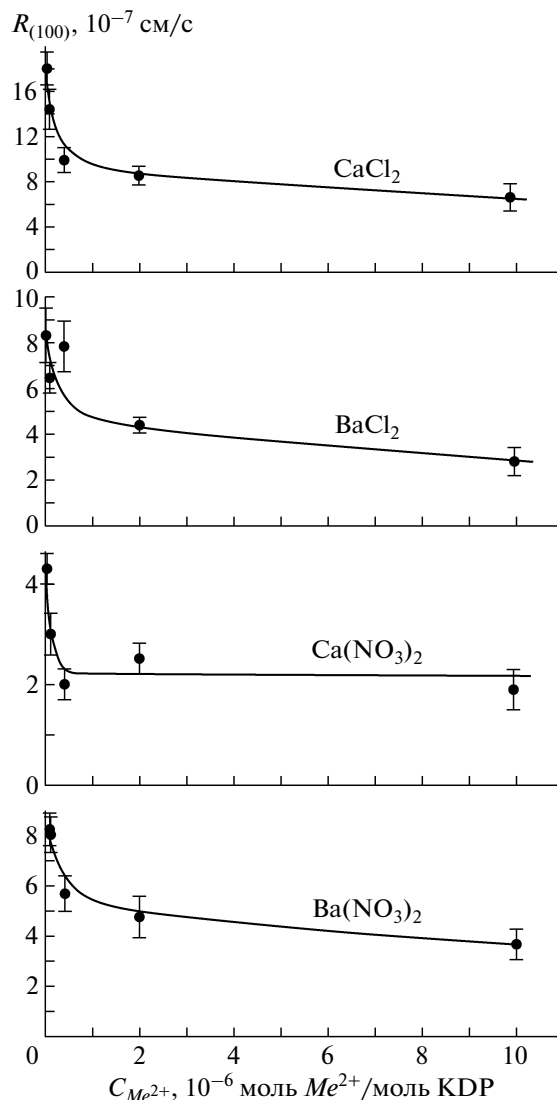


Рис. 1. Влияние примесей хлоридов и нитратов кальция и бария на кинетику роста граней призмы  $\{100\}$  кристаллов KDP.

рассматриваемых четырех серий экспериментов), полученные результаты представлены в виде зависимости  $\Delta R_{(101)}/R_{0(101)}$  от  $C_{Me^{2+}}$ , где  $R_{(101)}$  – средняя нормальная скорость роста грани (101) в растворе с концентрацией примеси  $C_{Me^{2+}}$ ;  $R_{0(101)}$  – средняя нормальная скорость роста грани (101) в контрольном растворе данной серии;  $\Delta R_{(101)} = R_{(101)} - R_{0(101)}$ . Относительное изменение скоростей роста граней выражено в процентах.

Как показывает рис. 2, в присутствии  $\text{BaCl}_2$  наблюдается значительное увеличение скорости роста граней пирамиды. Кривая зависимости  $R_{(101)}(C_{Me^{2+}})$  проходит через максимум при концентрации  $\text{Ba}^{2+} \sim 2 \times 10^{-5}$  моль  $Me^{2+}$ /моль KDP, скорость роста в котором  $\sim$  в 2 раза выше, чем в

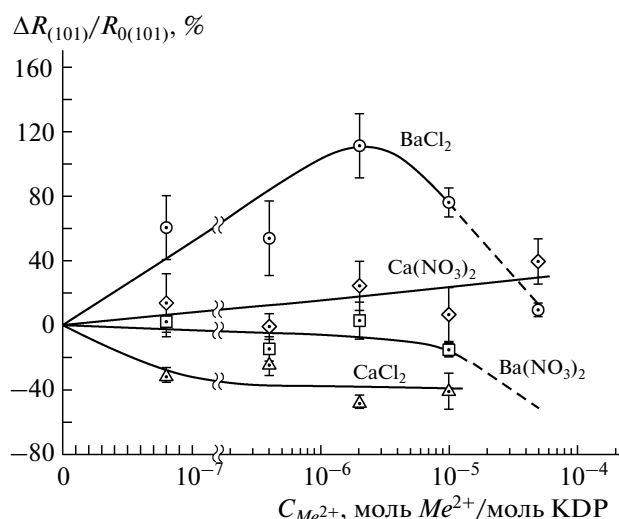


Рис. 2. Относительное изменение скоростей роста граней пирамиды {101} кристаллов KDP при введении в раствор добавок:  $\diamond$  —  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\square$  —  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ;  $\triangle$  —  $\text{CaCl}_2$ ;  $\circ$  —  $\text{BaCl}_2$ .

исходном растворе, не содержащем примеси. При добавлении в раствор KDP соли  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  скорость роста граней пирамиды слабо и монотонно увеличивается во всем изученном диапазоне концентраций. Введение в раствор в качестве примесей  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{CaCl}_2$  приводит к уменьшению скорости роста граней {101}: слабо выраженному в первом случае и более существенному в присутствии  $\text{CaCl}_2$  (в начальной области примесных концентраций).

Оптическая однородность кристаллов KDP с примесями различна. В случае введения  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  и  $\text{BaCl}_2$  включения маточного раствора в виде прослоек, параллельных граням {101}, появляются при концентрации примеси  $5 \times 10^{-5}$  моль  $\text{Me}^{2+}$ /моль KDP. Аналогичные включения в присутствии солей кальция появляются при концентрации примеси  $\sim 2.5 \times 10^{-3}$  моль  $\text{Me}^{2+}$ /моль KDP.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Представленные результаты свидетельствуют о различном влиянии исследованных примесей на скорость роста граней разных простых форм и зависимости воздействия катиона примеси от аниона, находящегося с ним в паре. Рассмотрим последовательно действие указанных факторов.

*Влияние примесей на скорость роста граней кристаллов KDP с кристаллохимических позиций.* Как известно, влияние примесей на кинетику роста и морфологию кристаллов KDP определяется одновременным действием примесных ионов, адсорбированных на поверхности и внедренных в поверхностный слой [6]. Вид экспериментальной кривой  $R(C_{\text{Me}^{2+}})$  определяется соотношением ки-

нетического и термодинамического (уменьшение свободной энергии ступеней роста) параметров кристаллизации, и в ряде случаев приводит к сложной зависимости с максимумом  $R$  при низких значениях концентрации примеси  $C_{\text{Me}^{2+}}$  [1, 19].

Примеси в поверхностном кристаллическом слое, деформируя кристаллическую решетку, усиливают ингибирующий эффект адсорбированных на поверхности ионов тем активнее, чем выше генерируемые ими в кристалле локальные напряжения. В этом случае зависимость  $R(C_{\text{Me}^{2+}})$  приобретает монотонно снижающийся характер [6]. Именно так выглядят полученные в настоящей работе экспериментальные зависимости для граней {100}: во всех случаях влияние примесей однотипно и сводится к уменьшению скорости роста кристаллов во всем исследованном интервале концентраций. Сильному проявлению ингибирующего эффекта способствует строение граней призмы, на поверхность которых выходят атомы  $\text{O}^{2-}$  (и частично  $\text{H}^+$ ) [20, 21]. Это приводит к известному факту торможения роста граней призмы (вплоть до полной остановки) ионами двух- и трехвалентных металлов фоновых примесей при выращивании кристаллов из растворов без специально введенных примесей. Механизм влияния специально введенных примесей двухвалентных катионов в экспериментах, вероятно, аналогичен описанному выше.

Наиболее разнообразное влияние исследованные примеси оказывают на кинетику роста граней {101}. Полученные результаты подтверждают кристаллохимическую модель взаимодействия кристаллов KDP с примесями крупных двухвалентных катионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  (с радиусом  $>1.1 \text{ \AA}$ ), для которых выгодна адсорбция в позиции  $\text{K}^+$  (вследствие небольшого различия размеров ионных радиусов  $\text{K}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  и  $\text{Ca}^{2+}$  [22]). В данном случае следовало ожидать наиболее сильного влияния исследованных примесей на кинетику роста граней {101}, построенных, как показано в [21], из катионов  $\text{K}^+$ .

Частичное замещение в процессе роста ионов  $\text{K}^+$  на примесные катионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  приводит к локальному нарушению суммарного заряда растущей кристаллической грани и увеличению эффективной концентрации вакансий, обеспечивающих присоединение ионов  $\text{K}^+$  к заряженной поверхности на последующих стадиях роста. Рассматриваемые эффекты наблюдаются как в случае иона  $\text{Ba}^{2+}$ , так и иона  $\text{Ca}^{2+}$ , но для первого иона они должны быть выражены в значительной степени из-за более тесных изоморфных соотношений, определяемых близостью кристаллохимических радиусов и характера ион-ионных взаимодействий (возможная причина каталитического эффекта, который в случае  $\text{Ba}^{2+}$  выражен

сильнее, что видно на примере  $\text{BaCl}_2$ ). Наличие этого эффекта, экспериментально обнаруженное в [23, 24], было подтверждено в [25] при выращивании кристаллов KDP в присутствии  $\text{BaCl}_2$  в смешанном диффузионно-кинетическом режиме роста. Также в [25] наблюдали увеличение скорости роста граней {101} кристаллов KDP в случае малых концентраций примеси  $\text{BaCl}_2$ , снижение скорости роста граней и появление включений маточного раствора при увеличении концентрации этой добавки. Экспериментально отмеченное нарушение визуальной однородности кристаллов при меньших концентрациях солей  $\text{BaCl}_2$  и  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  (по сравнению с солями  $\text{CaCl}_2$  и  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ ) может быть связано с более высокими эффективными коэффициентами распределения бария по сравнению с кальцием [26] вследствие меньшей энергии образования дефектов в позиции  $\text{K}^+$  для  $\text{Ba}^{2+}$  по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$  [22].

*Особенности влияния гидратации катионов на рост граней кристаллов KDP.* Важная роль кристаллохимических факторов, определяющих различное поведение ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , не является единственной. Процесс захвата примесных ионов определяется не только их состоянием в твердой фазе, но и их гидратацией в растворе. Здесь для ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  наблюдаются заметные различия. Ион  $\text{Ca}^{2+}$  образует достаточно долгоживущие гидратные комплексы в растворе [27–29]. Подвижность молекул воды в его первой координационной сфере заметно снижена по сравнению с подвижностью молекул воды в чистой воде. Соответственно процесс дегидратации ионов  $\text{Ca}^{2+}$  на поверхности кристалла в значительной степени затруднен. Другой характер явления наблюдается в первой координационной сфере ионов  $\text{K}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$ . Эти ионы не образуют долгоживущих гидратных комплексов в растворе. Так,  $\text{K}^+$  представляет характерный пример отрицательной гидратации ионов, а в случае  $\text{Ba}^{2+}$  подвижность молекул воды близка к подвижности молекул воды в чистой воде (граница между отрицательной и положительной гидратацией по Самойлову [27]). Ионы  $\text{Ba}^{2+}$  обладают высокой подвижностью и самостоятельно перемещаются по раствору. Они нарушают исходную структуру воды, что следует из СВЧ диэлектрических характеристик растворов [30]. Процесс дегидратации  $\text{Ba}^{2+}$  на поверхности кристалла в значительной степени облегчен и не сильно отличается от дегидратации ионов  $\text{K}^+$ , формирующих грань (101). Указанные особенности  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  могут частично объяснить более интенсивное увеличение скорости роста граней {101} в растворах с примесью  $\text{Ba}^{2+}$  по сравнению с растворами, содержащими  $\text{Ca}^{2+}$ .

Для граней {100} рассмотренные выше различия гидратационных характеристик ионов  $\text{Ba}^{2+}$  и

$\text{Ca}^{2+}$  способствуют проявлению ингибирующего эффекта, более сильного в случае  $\text{Ba}^{2+}$ , что подтверждается двумя экспериментальными фактами: практически полной остановкой скорости роста этих граней при существенно меньшей концентрации в растворе  $\text{Ba}^{2+}$  по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$  (соответственно  $2.5 \times 10^{-4}$  моль  $\text{Ba}^{2+}$ /моль KDP и  $1.25 \times 10^{-3}$  моль  $\text{Ca}^{2+}$ /моль KDP), что было установлено в настоящем экспериментальном исследовании); более высокими коэффициентами захвата  $\text{Ba}^{2+}$  по сравнению с  $\text{Ca}^{2+}$  для сектора {100}. При этом соответствующие коэффициенты для сектора {101} значительно ниже [26]).

Рассмотренные особенности влияния гидратации примесных катионов на рост граней кристаллов KDP, тем не менее, не дают окончательного ответа на вопрос, почему для граней {101} увеличение скорости роста проявляется не во всех растворах и почему в рассматриваемых случаях присутствует ярко выраженный эффект влияния аниона, который может менять знак исходной зависимости и снимать наблюдаемый “каталитический” эффект?

*Особенности комплексобразования катионов примесных солей.* В двух- и многокомпонентных растворах с хлоридами и нитратами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  могут образовываться ассоциаты или комплексы состава  $\text{MeCl}^+$  и  $\text{MeNO}_3^+$ , где  $\text{Me}^{2+} = \text{Ca}^{2+}, \text{Ba}^{2+}$  [31].

Существование комплексного иона  $\text{CaNO}_3^+$  в водных растворах  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$  подтверждено методом рамановской спектроскопии в широком интервале концентраций и температур [32]. Как следует из [31], где определены константы устойчивости рассматриваемых комплексов, устойчивость нитратных комплексов бария несколько выше, чем комплексов кальция ( $\log K = 0.92$  и  $0.28$  соответственно).

Для хлоридов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  процесс ассоциации ионов выражен в меньшей степени [31]. Так как первая гидратная сфера ионов  $\text{Ca}^{2+}$  более устойчива, чем у ионов  $\text{Ba}^{2+}$ , то характер не только гидратных, но и ионных структурных группировок в растворах  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  существенно различается. По рентгеновским данным в растворах  $\text{Ca}^{2+}$  присутствуют не ионные комплексы, а разделенные ионные пары состава  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}^+$ , как в растворах  $\text{Mg}^{2+}$  и переходных двухвалентных металлах [28]. С другой стороны, они не найдены в растворах  $\text{BaCl}_2$ . Из этого следует, что концентрация “свободных” катионов  $\text{Ba}^{2+}$  выше в хлоридных растворах (чем в нитратных) и именно в них следует ожидать более яркого проявления “каталитического” эффекта введенной примеси, что и подтверждено экспериментально для граней {101}. С отсутствием свободных ионов  $\text{Ca}^{2+}$  может быть связан противоположный “по знаку” эффект зна-

чительного уменьшения скорости роста этих граней в присутствии примеси  $\text{CaCl}_2$ .

Все проанализированные комплексы имеют положительный заряд, вследствие чего их адсорбционное влияние на кинетику роста граней {100} должно проявляться в значительно большей степени, чем для граней {101}. Вид полученных кинетических кривых для граней {100} соответствует классическому случаю торможения скорости роста адсорбированными примесями по механизму Близнакова—Чернова [33].

Следует отметить, что все указанные выше эффекты ассоциации ионов наблюдаются в достаточно концентрированных растворах солей  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$ , а не при тех концентрациях, которые используются при введении примесей. Концентрации рассматриваемых в настоящей работе растворов примесей во много раз меньше. В этом случае, исходя из указанных констант устойчивости [31], ассоциация ионов примесей в растворе должна отсутствовать. Учитывая только свойства раствора, не следует ожидать проявления эффектов взаимного влияния катиона и аниона. Однако этот процесс зависит не только от характера взаимодействия катиона и аниона и особенностей образования ионных комплексов в растворе, но и от гидратационных свойств исходной среды в целом.

*Модель совместного влияния катионов и анионов на рост граней кристаллов KDP.* В первом приближении гидратационные свойства исходной среды могут быть охарактеризованы статической диэлектрической проницаемостью ( $\epsilon$ ) растворов солей, которая в растворах  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  не сильно отличается от диэлектрической проницаемости чистой воды [34]. Как и в других аналогичных случаях, на границе кристалл—раствор исходная величина  $\epsilon$  раствора должна сильно падать из-за высокой концентрации ионов на поверхности и вблизи нее. Факт увеличения концентрации ионов собственного вещества вблизи поверхности роста кристаллов иодата лития экспериментально установлен в [11]. В подобных случаях можно говорить об аналогии с вариантом высококонцентрированных растворов солей и кристаллогидратов или ионных расплавов с добавками воды. При этом  $\epsilon = 30\text{--}40$  в объеме раствора или  $\epsilon = 5$  на самой поверхности кристалла (или на границе раствор—кристалл) [35–39]. Термодинамическая активность воды, которая коррелирует с величиной  $\epsilon$ , также должна сильно падать. Это показано для большого числа систем в [40]. В средах с пониженной активностью воды и низкими значениями  $\epsilon$  процессы ассоциации и комплексообразования выражены в большей степени. В уравнение Фуоса для термодинамической константы ассоциации ионов в растворе статическая диэлектрическая проницаемость входит как самостоятельный параметр [41]. Ее понижение

определяет значительно большую константу комплексообразования, что должно приводить к добавочной ассоциации ионов даже при их малой концентрации.

Поэтому можно предложить схему, объясняющую различие влияния ионов примесей на рост граней кристаллов. Влияние определяется взаимодействием и повышенной ассоциацией катионов и анионов примесных солей в приповерхностном слое с пониженной статической диэлектрической проницаемостью. Понижение статической диэлектрической константы вблизи и на поверхности кристаллов определяет повышенную и дифференцированную ассоциацию ионов примесей в приповерхностном слое (в соответствии с константами ассоциации ионов). Поэтому эффективная концентрация свободных (или не связанных в комплексы) примесных катионов в растворах нитратов будет резко понижена, причем в случае  $\text{Ba}^{2+}$  сильнее, чем в случае  $\text{Ca}^{2+}$ . Это соответствует экспериментальным данным о порядке изменений  $R_{(101)}(C_{\text{Me}^{2+}})$  в изученном ряду систем и не может принципиально изменить характер зависимостей  $R_{(100)}(C_{\text{Me}^{2+}})$ .

При этом в качестве равноправной, возможно, определяющей ингибирующее влияние примесных ионов на рост кристаллов составляющей должно рассматриваться не только замещение иона  $\text{K}^+$  на ионы  $\text{Ca}^{2+}$  или  $\text{Ba}^{2+}$ , но и замещение на ионную пару  $\text{BaNO}_3^+$  (без изменения соответствующего поверхностного заряда грани) или ионно-гидратный комплекс  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{O})_6\text{Cl}^+$ , которые будут появляться в растворе при повышении концентрации солей и при понижении диэлектрической константы раствора. Ясно, что в таких случаях они блокируют рост ступеней на грани (101) и их действие не имеет специфических особенностей по сравнению с типичным эффектом замедления роста граней в присутствии примесей. В этом случае характер кинетических кривых  $R_{(101)}(C_{\text{Me}^{2+}})$  аналогичен полученным зависимостям для граней {100}.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполненные исследования показали, что кинетика кристаллизации KDP в присутствии примесей солей нитратов и хлоридов кальция и бария зависит от концентрации и вида как катиона, так и аниона примеси. Исходя из свойств растворов, различие влияния катионов можно связать с разными молекулярно-кинетическими характеристиками гидратации ионов в растворе. В случае ионов  $\text{Ca}^{2+}$  присутствуют устойчивые гидратные комплексы, а для ионов  $\text{Ba}^{2+}$  характерна подвижная гидратная оболочка. Близость молекулярно-кинетических параметров гидратации  $\text{K}^+$  и  $\text{Ba}^{2+}$  (в

противоположность ионам  $\text{Ca}^{2+}$ ) облегчает процессы дегидратации на поверхности и встраивания ионов  $\text{Ba}^{2+}$  в грань (101), формирующуюся из ионов  $\text{K}^+$ .

Кроме этого, концентрация свободных примесных катионов на поверхности определяется концентрацией и природой анионов, образующих в растворах с хлоридами и нитратами  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{Ba}^{2+}$  ассоциаты или комплексы различной прочности. Предложена модель, объясняющая различие влияния ионов примесей на рост граней кристаллов. Она определяется взаимодействием и повышенной ассоциацией катионов и анионов примесных солей в приповерхностном слое с пониженной диэлектрической константой. Можно предположить, что эта модель имеет общий характер для ряда других кристаллов и примесей ионной природы.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Owczarek I., Sangwal K. // J. Cryst. Growth. 1990. V. 102. P. 574.
- Кузьмин С.П., Кузнецов В.А., Охрименко Т.М., Багдасаров Х.С. // Кристаллография. 1994. Т. 39. № 5. С. 914.
- Кузнецов В.А., Охрименко Т.М., Багдасаров Х.С. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 3. С. 557.
- Kuznetsov V.A., Okhrimenko T.M., Rak M. // J. Cryst. Growth. 1998. V. 193. № 2. P. 164.
- Охрименко Т.М., Ефремова Е.П., Кузнецов В.А. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 5. С. 921.
- Кузнецов В.А., Еремина Т.А., Еремин Н.Н. и др. // Кристаллография. 2000. Т. 45. № 6. С. 1120.
- Чернов А.А., Кузнецов В.А. // Кристаллография. 1969. Т. 14. Вып. 5. С. 879.
- Чернов А.А., Яковлев В.А. // Письма в ЖЭТФ. 1987. Т. 45. Вып. 3. С. 130.
- Кузнецов В.А., Соболева Л.В., Угаров Б.В. и др. // Кристаллография. 1986. Т. 31. Вып. 3. С. 618.
- Васильев А.Б., Кузнецов В.А., Свиридов С.Д. и др. // Кристаллография. 1988. Т. 33. Вып. 3. С. 755.
- Лебедева В.Н., Тронин А.Ю. // Изв. АН СССР. Сер. физ. 1986. Т. 50. № 3. С. 483.
- Тронин А.Ю. // Кристаллография. 1991. Т. 36. Вып. 2. С. 475.
- Kaminski D., Radenovic N., Deij M.A. et al. // Phys. Rev. B. 2005. V. 72. № 1–5. P. 245404.
- Kaminski D., Radenovic N., Deij M.A. et al. // Cryst. Growth. Design. 2006. V. 6. № 2. P. 588.
- Барсукова М.Л., Кузнецов В.А., Охрименко Т.М. и др. // Кристаллография. 1992. Т. 37. № 4. С. 1003.
- Трейбус Е.Б., Пунин Ю.О., Ушаковская Т.В., Артамонова О.И. // Кристаллография. 1975. Т. 20. Вып. 1. С. 199.
- Белюстин А.В., Колина А.В. // Кристаллография. 1978. Т. 23. Вып. 1. С. 230.
- Чернов А.А., Рашкович Л.Н., Смольский И.Л. и др. // Рост кристаллов. М.: Наука, 1986. Т. 15. С. 43.
- Davey R.J. // Industrial Crystallization / Eds. de Jong E.J., Jančić S.J. Amsterdam: North-Holland. Publ., 1979. V. 78 P. 169.
- Еремина Т.А., Кузнецов В.А., Охрименко Т.М., Фурманова Н.Г. // Кристаллография. 1996. Т. 41. № 4. С. 717.
- De Vries S.A., Goedtkindt P., Bennett S.L. et al. // Phys. Rev. Lett. 1998. V. 80. № 10. P. 2229.
- Rak M., Eremin N.N., Eremina T.A. et al. // J. Cryst. Growth. 2005. V. 273. P. 577.
- Kuznetsov V.A., Okhrimenko T.M., Efremova E.P. // Int. Conf. "Crystal Materials-2005" (ICCM-2005) Abstracts. Kharkov, Ukraine, 2005. V. 6. P. 19.
- Охрименко Т.М., Ефремова Е.П., Лященко А.К., Лилеев А.С. // Тез. докл. XIII Нац. конф. по росту кристаллов НКРК-2008, Москва, 17–21 ноября 2008. С. 38.
- Zheng G., Su G., Zhuang X. et al. // Cryst. Res. Technol. 2008. V. 43. № 8. P. 811.
- Ефремова Е.П., Сухановская А.И., Кузнецов В.А. // Неорган. материалы. 2004. Т. 40. № 6. С. 730.
- Самойлов О.Я. Структура водных растворов электролитов и гидратация ионов. М.: АН СССР, 1957. 182 с.
- Дорош А.К. Структура конденсированных систем. Львов: Вища школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1981. 176 с.
- Гордон Дж. Органическая химия растворов электролитов. М.: Мир, 1979. 712 с.
- Филимонова З.А., Лилеев А.С., Лященко А.К. // Журн. неорган. химии. 2006. Т. 51. № 5. С. 885.
- Righellato E.C., Davies C.W. // Trans. Faraday Soc. 1930. V. XXVI. Part 10. P. 592.
- Hester R.E., Plane R.A. // J. Chem. Phys. 1964. V. 40. № 2. P. 411.
- Франке В.Д., Пунин Ю.О., Пьянкова Л.А. // Кристаллография. 2007. Т. 52. № 2. С. 365.
- Охрименко Т.М., Ефремова Е.П., Лященко А.К., Лилеев А.С. // Тез. докл. IV Междунар. конф. "Кинетика и механизм кристаллизации. Нанокристаллизация. Биокристаллизация", Иваново, Россия, 9–22 сентября 2006. С. 107.
- Ефремова Е.П., Охрименко Т.М., Лященко А.К. // Тез. докл. XIV Нац. конф. по росту кристаллов и IV Междунар. конф. "Кристаллофизика XXI века", посвященной памяти М.П. Шаскольской, Москва, 6–10 декабря 2010. Т. 1. С. 75.
- Борисов В.С., Карнаков В.А., Ежова Я.В. и др. // ФТТ. 2008. Т. 50. Вып. 6. С. 980.
- Hasted J.B. Aqueous Dielectrics. London: Chapman and Hall, 1973. 302 p.
- Лященко А.К. // Концентрированные и насыщенные растворы. Проблемы химии растворов. М.: Наука, 2002. С. 93.
- Lyashchenko A.K., Zasetsky A.U. // J. Mol. Liquids. 1998. V. 77. P. 61.
- Лященко А.К., Каратаева И.М. // Журн. физ. химии. 2010. Т. 84. № 2. С. 376.
- Эрдеи-Груз Т. Явления переноса в водных растворах. М.: Мир, 1976. 595 с.