



Государственный комитет
СССР
по делам изобретений
и открытий

О П И С А Н И Е ИЗОБРЕТЕНИЯ

К АВТОРСКОМУ СВИДЕТЕЛЬСТВУ

(11) 968105

(89) 135969 (ГДР)

(61) Дополнительное к авт. свид-ву —

(22) Заявлено 02.08.78 (21) 7770260/23-26

с присоединением заявки № —

(23) Приоритет — (32) 05.09.77

(31) WP B 01 J/200880 (33) ГДР

Опубликовано 23.10.82. Бюллетень № 39

Дата опубликования описания 28.10.82

(51) М. Кл.³

С 30 В 7/00

С 30 В 29/56

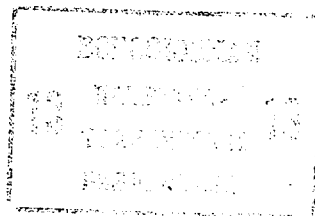
(53) УДК 621.314.
.631 (088.8)

(72) Автор
изобретения

Иностранец
Штайнбрух Ута
(ГДР)

(71) Заявитель

Иностранное предприятие
«ФЕБ Карл-Цейс-Йена»
(ГДР)



(54) СПОСОБ ВЫРАЩИВАНИЯ МОНОКРИСТАЛЛОВ ЭТИЛЕНДИАМИНТАРТРАТА

1

Изобретение касается способов выращивания этилендиаминтартрат-(ЭДТ)-монокристаллов из насыщенных водных растворов.

В связи с хорошими пьезоэлектрическими свойствами ЭДТ-монокристаллы применялись в качестве электроакустических преобразователей в электронных приборах. Кроме того, увеличивается значение применения их оптических свойств при их использовании в качестве кристаллов анализатора для рентгенофлуоресцентных приборов.

Известны способы выращивания ЭДТ-монокристаллов из насыщенных водных растворов, которые приготавливают растворением обычного чистого еще раз перекристаллизованного ЭДТ-моногидрата в воде или путем обмена свежеочищенного этилендиамина с винной кислотой в водном растворе со стехиометрическим количественным соотношением, причем соответствующие количества загружаемого материала выбираются в соответствии с концентрацией насыщения при предусмотренной температуре выращивания.

Изготовленные таким образом водные ЭДТ-растворы применимы для выращива-

2

ния ЭДТ-монокристаллов, но только ограниченное время. Уже через короткое время эти растворы окрашиваются в коричневый цвет из-за продуктов разложения, а их вязкость и плотность постоянно увеличиваются. С этим связано последующее сильное убывание степени роста кристаллов до стагнации и усиленное дефектообразование, что ведет к напряжениям и значительной чувствительности к растрескиванию ЭДТ-монокристаллов. Кроме того, в этих растворах, загрязненных продуктами распада, в возрастающей степени происходит выделение поликристаллического материала вследствие спонтанного роста кристаллов.

Относительно возникновения продуктов разложения до сих пор предполагалось, что в растворах имеется химическое равновесие между ЭДТ и его обоими отдельными компонентами — этилендиамином и винной кислотой, которое под действием света и тепла, особенно при температуре свыше 41°C, все больше смещается за короткое время в направлении расщепления на отдельные компоненты, которые приводят к образованию смолообразных продуктов конденсации или полимеризации коричневого цвета. О сос-

таве этих продуктов ничего не известно. Разложению благоприятствует pH ЭДТ-растворов в воде, равное 5,9 (слабокислое) и необходимость проведения выращивания при температурах выше 40,6°C для получения свободной от кристаллизационной воды моноклинной модификации, которая имеет желаемые оптические и электроакустические свойства. Ниже 40,6°C возникает орторомбический моногидрат ЭДТ, который имеет только малое пьезоэлектрическое действие и не имеет технического значения.

Предпринимались попытки улучшить способы выращивания ЭДТ-монокристаллов снижением или предотвращением, в особенности, разложения растворов выращивания.

Известны разные методы, которые основаны на смещении значения pH раствора выращивания в слабощелочную область (pH 7—8) и на соблюдении определенных областей температур. В растворе для выращивания кристаллов устанавливается pH 7,2, или pH 7,5 добавлением аммиака. Выращивание проводится посредством понижения температуры с 50 до 40,6°C или постоянным дополнительным насыщением стабилизированного раствора для выращивания кристаллов при постоянной температуре между 50 и 40,6°C.

Известно достижение повышения pH не избытком аммиака или этилендиамина, а посредством сильных щелочей, например гидроксида натрия или калия. Уже имеющиеся продукты разложения должны удаляться дополнительным применением активного угля и последующей фильтрацией.

Кроме того, известно улучшение выращивания ЭДТ-монокристаллов тем, что из растворов выращивания с гидроокисью натрия или калия, очищенных активным углем, сначала изолируют ЭДТ-моногидрат, затем приготавливают свежие растворы для выращивания кристаллов. Дополнительно к активному углю применяется ионообменная смола в качестве абсорбирующего средства для удаления продуктов разложения при значениях pH 7—8.

Все известные способы имеют существенный недостаток, заключающийся в том, что образование продуктов разложения понижается неполно и на короткое время. Вследствие этого растворы для выращивания кристаллов можно повторно использовать только один раз или только при высоких затратах на очищение. На практике подтвердилось, что с возрастающей продолжительностью выращивания возрастают также дефекты кристалла, которые отрицательно сказываются на качестве выращенных кристаллов и на времени процесса выращивания (в среднем 3 месяца). Причем качество не остается постоянным. Кроме того, несмотря на уменьшение разложения, из-за длительного времени выращивания процесс выращивания все больше замедляется. Наконец с возрастанием продолжительности выращивания необ-

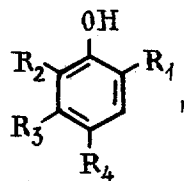
ходимые для стабилизированная или очищения увеличивающиеся количества сильных щелочей и ионообменных смол способствуют спонтанному росту кристаллов неконтролируемым образом.

Цель изобретения — предотвращение полимеризации и образования смолы.

Задача изобретения состоит в том, чтобы устранить причины разложения и возникновения смолообразных производных продуктов. В отличие от всех известных способов, при которых прогрессирующее разложение лишь ограничивается или замедляется стабилизацией раствора для выращивания кристаллов с помощью смещения химического равновесия или значения pH, задача изобретения состоит также в том, чтобы с самого начала устранить причины для возникновения производных продуктов разложения и полимеризации без отрицательного влияния на процесс выращивания и на гомогенность выращенных кристаллов.

Предполагалось, что разложение ЭДТ-растворов для выращивания кристаллов основывается на благоприятной (за счет тепла и света) реакции поликонденсации ЭДТ-продуктов расщепления. Предлагаемым способом посредством спектроскопических и химических исследований растворов и продуктов разложения был обнаружен вызываемый кислородом радикальный процесс полимеризации, являющийся причиной нестабильности ЭДТ-растворов для выращивания кристаллов. Для прерывания или предотвращения радикально протекающей реакции известны производные фенола, которые в строении молекулы пространственно затруднены. Оказалось, что подобные вещества можно применять также в качестве ингибиторов полимеризации без отрицательного влияния на процесс выращивания кристаллов при создании ЭДТ-монокристаллов. Кроме того, в течение процесса выращивания они, даже в самых малых количествах, не встраиваются в кристаллы.

Цель изобретения достигается тем, что согласно способу выращивания этилендиаминтарtrat-монокристаллов (ЭДТ) из нейтральных, концентрированных, водных, стабилизированных растворов выращивания, для стабилизации к раствору для выращивания кристаллов добавляются пространственно затрудненные в строении молекулы—производные фенола общей формулы



где R' — втор-пропил, втор-бутил, втор-амил, трет-бутил, трет-амил, арил, алкильный заместитель;

$R^2 - H, -R^1,$

$H, CH_3,$

$H, -R^1;$

$R^3 - H, CH_3,$

$R^4 - H, \text{ алкил } C_1 - C_3, -R^1, \text{ циклогексильные или галогенные заместители};$

а при R^2 и $R^4 = H$ действительно условие $R^3 = CH_3$, в концентрации 0,05—0,1% в форме 1%-ного спиртового раствора без отрицательного влияния на процесс выращивания и качество кристаллов.

Предпочтительными производными фенола являются тимол ($R^1 - \text{втор-пропил}; R^3 - CH_3; R^2$ и $R^4 - H$) и 2,6 ди-трет-бутил-4-метил, 4-этил, 4-пропил, 2-втор-пропил, 4-трет-бутил, 4-трет-амил, 4-циклогексил, 4-галоген, 4-фенилфенолы, а также аналогичные 2,6-ди-трет-амиловые производные. Вследствие их применения отпадают прежние, требующие затрат, мероприятия по очистке ЭДТ-монокристаллов. Предлагаемый способ значительно экономичнее, так как возможно многократное применение растворов выращивания без очистки, несмотря на длительное время выращивания (несколько месяцев). Одновременно исключается замедление роста кристаллов, обусловленное смолообразными продуктами разложения. Качество ЭДТ-монокристаллов во время всего процесса выращивания остается постоянным.

Все названные производные фенола применяются одинаковым образом. Водный ЭДТ-раствор, необходимый для выращивания кристаллов, готовится посредством обмена обычного этилендиаминмоногидрата с винной кислотой. Количество загружаемого материала рассчитывают так, чтобы при 50°C получился насыщенный раствор для выращивания кристаллов.

Пример. К 0,64 кг этилендиаминмоногидрата добавляют раствор 1,215 кг винной кислоты в 0,85 кг воды. При этом температура раствора не превышает 50°C. В результате получают 2 л ЭДТ-раствора, насыщенного при 50°C, который с помощью аммиака сразу доводят до pH 7. Это значение pH самое благоприятное для роста и гомогенности (склонности к растрескиванию). Потом к раствору прибавляют 0,1—0,2 г пространственно затрудненного производного фенола, например тимол, в виде 1%-ного спиртового раствора.

После отделения фильтрацией донного осадка (если он образуется из загружаемых материалов) этот ЭДТ-раствор применим в качестве раствора выращивания. Даль-

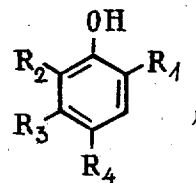
нейшее выращивание из раствора ЭДТ-монокристаллов проводится известным образом например по методу выпаривания в диапазоне температур 50—41°C.

Таким образом, исключается неблагоприятные образования гидратов и разложение ЭДТ. Газовые хроматографические исследования показали, что эффективность добавления, например тимола как пространственно затрудненного производного фенола, полностью сохраняется по крайней мере 3 месяца, т.е. на протяжении всего процесса выращивания ЭДТ-монокристаллов из исходной смеси не обнаруживается процессом полимеризации. Нарушение роста кристаллов и работоспособности изготовленных из них элементов не встречается.

После окончания процесса выращивания возможно повторное применение оставшегося ЭДТ-раствора после нового добавления пространственно затрудненного производного фенола в спиртовом растворе в названной концентрации без дальнейшей очистки и переработки для 2—3 следующих процессов выращивания. Вредные воздействия на здоровье, вызываемые этилендиамином при трудоемких операциях очистки и переработки, сильно уменьшаются.

Формула изобретения

Способ выращивания монокристаллов этилендиаминтартрата из нейтрального водного раствора со стабилизирующей добавкой, отличающийся тем, что в качестве добавки берут производные фенола общей формулы



где $R^1 - \text{втор-пропил, втор-бутил, втор-амил, трет-бутил, трет-амил, арил, арил-алкил};$

$R^2 - \text{водород}, -R^1;$

$R^3 - H, \text{ метил};$

$R^4 \text{ водород, } C_1 - C_3, R^1, \text{ циклогексильные или галогенные заместители},$

а при R^2 и $R^4 - \text{водород}$ действительно условие $R^3 = \text{метил}$, в концентрации 0,05—0,1% об, в форме 1%-ного спиртового раствора.

Признано изобретением по результатам экспертизы, осуществленной ведомством по изобретательству Германской Демократической Республики.

Редактор Н. Егорова
Заказ 7266/41

Составитель В. Безбородова
Техред И. Верес
Тираж 371

Корректор О. Билак
Подписное

ВНИИПИ Государственного комитета СССР
по делам изобретений и открытий
113035, Москва, Ж-35, Раушская наб., д. 4/5
Филиал ППП «Патент», г. Ужгород, ул. Проектная, 4