

$$T'_{dm1} = T'_{d0} \frac{X'_d + X_i + 2Z_{dm} + Z_0}{X'_d + X_i + 2Z_{dm} + Z_0}, \quad (29)$$

a za dvopolni kratki spoj

$$T'_{dm2} = T'_{d0} \frac{X'_d + X_i + 2Z_{dm}}{X'_d + X_i + 2Z_{dm}}, \quad (30)$$

gdje je X_i inverzna reaktancija generatora, a Z_0 modul ukupne nulte impedancije. Najveća prijelazna vremenska konstanta pojavljuje se za jednopolni, a manja za dvopolni kratki spoj.

Kratki spojevi koji nastaju bliže generatorima imaju veće struje kratkog spoja i manje vremenske konstante izmjenične struje. Nasuprot tome vrijednost vremenske konstante istosmjerne komponente raste kad se mjesto kvara približava generatorima.

Ograničenja struja kratkog spoja. Vrijednosti struja kratkog spoja imaju veliki utjecaj na troškove gradnje elektroenergetskih postrojenja. Njihovo smanjenje obično traži ugradnju novih elemenata u postrojenja ili smanjenje pouzdanosti opskrbe potrošača električnom energijom.

U dijelovima mreže s elektromotornim pogonima struje kratkog spoja ne smiju biti manje od neke minimalne vrijednosti zbog poteškoća s upuštanjem motora. Zbog svega toga za pojedine naponske razine i dijelove mreže određene su granične vrijednosti struja kratkog spoja koje dopuštaju tokom duljeg razdoblja optimalnu gradnju sustava s obzirom na troškove gradnje postrojenja i pouzdanost opskrbe potrošača. Za održanje struja kratkog spoja na određenju razini postoji više načina ovisnosti o mjestu u elektroenergetskom sustavu i o naponskoj razini mreže.

U elektranama se smanjuju struje kratkog spoja izborom viših nazivnih napona generatora, spajanjem generatora na mrežu preko blok-transformatora i odvojenim pogonom generatora.

Mreže srednjeg napona mogu se razdvojiti u manje dijelove. Izborom transformatora preko kojih se napajaju takve mreže s većim naponom kratkog spoja mogu se smanjiti struje kratkog spoja. Na toj naponskoj razini upotrebljavaju se također prigušnice, visokoučinski osigurači i ograničivači udarne struje kratkog spoja. Ako se prevelika struja pojavljuje kad nastane dozemni spoj, odnosno kratki spojevi uz istodobni spoj sa zemljom, ona se smanjuje ugradnjom prigušnica ili otpornika u zvjezdište mreže ili smanjenjem broja uzemljenih zvjezdišta transformatora. Za smanjenje struje kratkog spoja koja se zatvara kroz zemlju iskorištavaju se zaštitni vodiči nadzemnih vodova i plaševi kabela.

Razdvajanjem visokonaponskih mreža na manje dijelove postiže se također smanjenje struja kratkog spoja, ali se time smanjuje i stabilnost takvih mreža. Zbog toga se one povezuju spojkama za ograničenje struje. Te spojke imaju svojstvo da imaju malu impedanciju kad kroz njih teku struje normalnog pogona, ali im se impedancija znatno povećava s povećanjem struje. Umjesto spojki za ograničenje struje u spojne vodove ugrađuju se nadstrujni odvodnici. Oni se spajaju između faznih vodiča i zemlje. Po svojoj građi slični su sklopkama. Imaju veliku uklopnu snagu i vrlo kratko vrijeme uklapanja. Prije nego što struja kratkog spoja postigne vrijednost udarne struje, nadstrujni odvodnik napravi kratki spoj u spojnomvodu. Tako se sprečava da zdrava mreža napaja mjesto kratkog spoja koji je najprije nastao. Smanjenje struje kratkog spoja postiže se i povezivanjem visokonaponskih mreža preko visokonaponskog istosmjernog spoja. Zbog toga što je moguća vrlo brza regulacija struje kroz spoj, može se spriječiti i napajanje pri pojavi kratkog spoja.

LIT.: C. F. Wagner, R. D. Evans, Symmetrical components. McGraw-Hill Book Co., New York 1933. — E. Clarke, Circuit analysis of A—C power systems, vol. I, Symmetrical and related components. J. Wiley and Sons, New York 1943. — A. Hochrainer, Symmetrische Komponenten in Drehstromsystemen. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1957. — G. Funk, Der Kurzschluss im Drehstromnetz. R. Oldenbourg Verlag, München 1962. — S. Despotović, Osnovi analize elektroenergetskih sistema. Zajednica jugoslovenske elektroprivrede, Beograd 1962. — H. Edelmann, Berechnung elektrischer Verbundnetze. Springer Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1963. — R. Roepfer, Kurzschlußströme in Drehstromnetzen. Siemens Schuckert-

werke A. G., Erlangen 1964. — F. W. Kloepfel, H. Fiedler, Kurzschluss in Elektroenergiesystemen. VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig 1969. — G. Funk, Kurzschlußstromberechnung. Elitera-Verlag, Berlin 1974. — W. D. Stevenson, Elements of power system analysis. McGraw-Hill Book Co., New York 1975. — H. Požar, Visokonaponska rasklopna postrojenja. Tehnička knjiga, Zagreb 1978.

V. Filipović

KRISTALIZACIJA, stvaranje kristala, prijelaz tvari iz nesređenog u sređeno, kristalno stanje. Sređeno stanje nije neizmjernog dosega, već se sastoji od volumnih jedinica — kristala. Kristali mogu postojati kao izdvojena tijela — jedinični kristali (monokristali), a također i kao nakupine kristala — kristalni agregati (v. *Kristalografija*). Kristalizacija može nastati u plinskoj i tekućoj fazi. Pojam kristalizacije obuhvaća također nastajanje i rast kristala unutar čvrste faze, što se naziva *rekristalizacijom*. Riječ kristalizacija dolazi od grčkog *κρυσταλλος* kristallos *led*.

Kristalizacija se počela proučavati među znanostima vezanim uz ispitivanja Zemljine kore, geologije s mineralogijom i petrologijom. U današnje vrijeme kristalizacija se proučava interdiciplinarno uz pomoć niza prirodnih znanosti. Za razumijevanje procesa kristalizacije potrebne su spoznaje o strukturi, morfologiji i svojstvima kristala, a termodinamici i kinetici kristalizacije itd.

Praktična primjena kristalizacije vrlo je velika. Tu je u prvom redu dobivanje čvrstih produkata u kemijskoj tehnologiji. Osobito je važna *fraksijska kristalizacija* kojom se međusobno odjeljuju različite kristalne tvari.

Posebno mjesto u oblasti kristalizacije zauzima teorijski i eksperimentalni rad na umjetnom priređivanju jediničnih kristala. U prirodi se, naime, nalaze jedinični kristali samo ograničenog broja tvari. Osim toga, prirodni kristali većinom sadrže različite primjese, a česte su i nepravilnosti u njihovom rastu. Napredak fizike i kemije čvrstog tijela kroz proteklih pedeset godina pripisuje se, između ostalog, i razvoju niza metoda za rast kristala različitih tvari. Kristali su važni i u tehničkoj praksi. Tako npr., bez umjetno priređenih kristala silicija i germanija ne bi bilo današnje tehnike poluvodiča (v. *Poluvodiči*).

NUKLEACIJA

Nukleacijom se općenito naziva proces kojim se rađa nova faza bez obzira o kojoj se faznoj transformaciji radi. Nukleacija, prema tome, neposredno prethodi procesu nastajanja i rasta kristala.

Nukleacija u kojoj sudjeluje samo jedna vrsta tvari naziva se *homogenom nukleacijom*. Teorija nukleacije postavljena je na osnovi modela kondenzacije plinova i para. U kaotičnoj plinovitoj fazi atomi ili molekule plina redovito se međusobno sudaraju. Tako se stvaraju veće ili manje nakupine osnovnih čestica ili nukleusi. Stvoreni nukleusi nisu stabilni i lako se ponovno disociraju. Osnovne čestice sustava i nukleusi nalaze se u dinamičkoj ravnoteži:



Uz povoljne uvjete, tj. ako koncentracija čestica A raste, može nastati tzv. kritični nukleus A_x :



koji ima sposobnost nastaviti rast spontanom procesom:



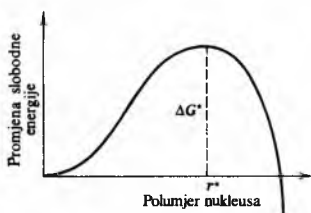
Prema teorijama M. Volmera (1939) i J. Frenkela (1946), promjena slobodne energije nukleusa, ΔG^0 , jednaka je sumi promjene slobodne energije volumena i površinske energije:

$$\Delta G^0 = V \Delta G_V + S \sigma, \quad (6)$$

gdje je V volumen nukleusa, ΔG_V promjena slobodne energije volumena, S površina, σ napetost površine nukleusa. Uz pretpostavku da se radi o nukleusu kuglastog oblika, dobije se izraz za prirast energije:

$$\Delta G^0 = \frac{4\pi r^3 \Delta G_V}{3} + 4\pi r^2 \sigma, \quad (7)$$

gdje je r polumjer nukleusa. Taj izraz pokazuje ovisnost promjene slobodne energije nukleusa o njegovoj veličini (sl. 1). Energetska barijera funkcije karakteristična je za fazne transformacije. Maksimalna funkcije ΔG^* odgovara energiji kritičnog nukleusa s polumjerom r^* . Nukleusi manjeg polumjera nisu stabilni, a nazivaju se i nestabilnim embrijima. Tek s povećanjem polumjera stvaraju se uvjeti za spontano povećavanje embrija uz oslobađanje energije.



Sl. 1. Ovisnost promjene slobodne energije nukleusa o njegovu polumjeru

Među mnogim relacijama koje je razvila klasična teorija važno je spomenuti i izraz za brzinu nukleacije:

$$\ln I = \ln A - \frac{16\pi\sigma^3 V^3}{3k^3 T^3 \ln^2 S^*}, \quad (8)$$

gdje je I brzina nukleacije, A faktor ovisan, između ostalog, o kritičnom polumjeru i o učestalosti sudara (za nukleaciju iz talina njegova je vrijednost oko $10^{33 \pm 3}$), σ napetost površine nukleusa, V volumen nukleusa, k Boltzmannova konstanta, T termodinamička temperatura, S^* kritično prezasićenje (pri kojem se stvaraju kritični nukleusi). Jednadžba (8) pokazuje bitnu ovisnost brzine nukleacije o temperaturi i o prezasićenju.

Klasična teorija nukleacije tretira embrio kao vrlo mali dio buduće kristalne faze s jakim interakcijama između osnovnih čestica. Novije teorije (J. W. Cahn, J. E. Hilliard, 1959; G. W. Sears, 1961) promatraju nukleus kao difuznu nakupinu čestica sa slabijim međusobnim vezama. Zajedničko je tim teorijama uloga koncentracije osnovnih čestica, odnosno nužnost postojanja prezasićenosti, koja je potrebna za svladavanje energetske barijere nukleacije. Ipak, novije teorije pridaju nešto manju važnost samom prezasićenju, uzimajući sve više u obzir i različite druge faktore.

Nukleacija je dugo smatrana jedino homogenim procesom uz isključenje bilo kakvih čestica strane tvari. Međutim, na temelju nesklada između eksperimentalnih rezultata i teorijskih predviđanja došlo se do spoznaje o *heterogenoj nukleaciji*, tj. o nukleaciji koja se odvija na nekoj strani tvari. To može biti i stijenka posude u kojoj se odvija proces. Poznata metoda pobuđivanja kristalizacije iz neke prezasićene otopine trljanjem staklenog štapića o stijenku čaše temelji se na heterogenoj nukleaciji. D. Turnbull i B. Vonnegut (1952) objašnjavaju da na površini strane tvari postoje mjesta na kojima površinske sile mogu prouzročiti lokalno sređivanje atoma ili molekula i time smanjiti energiju potrebnu za stvaranje kritičnog nukleusa. Stupanj sređivanja ovisi o stupnju podudarnosti između postojećeg reda u kristalnoj rešetki strane tvari i nukleirajuće faze. Heterogena nukleacija nastaje pri prezasićenju nižem nego što je potrebno za homogenu nukleaciju.

Direktno eksperimentalno istraživanje nukleacije nije moguće. Dimenzije nukleusa vrlo su male, a vrijeme njihove stabilnosti suviše kratko. Stvoreni nukleusi, odmah po nastanku počinju rasti i tek kada dovoljno narastu ulaze u područje eksperimentalnih mogućnosti istraživanja.

Prijelaz od nukleacije do pojave kristala. Prijelazni procesi u kojima od nukleusa nastaje prvi oblik čvrste faze mnogo ovise o vrsti sustava. Kao primjer može poslužiti kristalizacija

u elektrolitnoj otopini. Prema B. Težaku (1966) proces se odvija u pet kritičnih međustanja.

1) Početno stanje karakterizirano je postojanjem zasićene ili prezasićene otopine u kojoj se, osim osnovnih konstituenata, molekula i iona, nalaze još ionski parovi i druge nakupine čestica.

2) Stanje stvaranja embrija; pod tim se podrazumijeva oblikovanje stabilnih ili nestabilnih nakupina onih konstituenata koji će sastavljati buduću čvrstu fazu.

3) Stanje kritičnih nukleusa; u tom međustanju stvaraju se prvi kritični nukleusi. Jezgra nukleusa već posjeduje strukturu čvrstog stanja. Te su čestice stabilne i sposobne da dalje rastu.

4) Stanje primarnih čestica, u kojem postoje tzv. primarne čestice koloidnih dimenzija sastavljene od jezgre i *metoričkog sloja*. Metorički je sloj uska volumna zona koja obavlja jezgru i predstavlja prijelazno stanje između sredene jezgre i tekućine (v. *Kolidika*).

5) Čvrsto stanje; agregacijom primarnih čestica stvara se jedan od oblika čvrstog stanja. Čvrsto stanje niskog stupnja sredenosti naziva se amorfnim, a visokog stupnja sredenosti (s pravilnim poretkom čestica) kristalom (v. *Kristalografija*).

Opisana transformacija ovisi samo u početnom stanju o koncentraciji, a kasnije je to *prestrukturiranje*, u kojem su važni naboj na površini primarnih čestica, svojstva konstituenata kristalne rešetke, sile koje djeluju među njima itd.

RAST KRISTALA

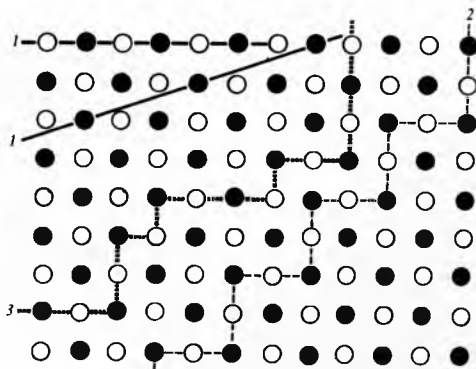
Plohe kristala. Rast kristala odvija se na plohama kristala, pa je proučavanje ploha osnova za studij kristalizacije. Promatranjem površine realnih kristala lako je ustanoviti da sve plohe obično nisu jednako razvijene. Pod razvijenošću podrazumijeva se ovdje kvaliteta površine s obzirom na planarnost. Prirodne plohe realnog kristala mogu biti:

1) Glatke plohe; to su plohe s najbolje razvijenom površinom i lako ih je prepoznati jer zrcalno reflektiraju svjetlost. S obzirom na glavne kristalografske osi, njihov položaj ostaje konstantan u toku rasta, a mogu se opisati pomoću jednostavnih Millerovih indeksa (v. *Kristalografija*). Stalnost međusobnog položaja ploha već je davno navela kristalografe na misao da plohe kristala uvijek rastu paralelno same sebi.

2) Plohe s jednolikim neravninama; te su plohe manje ili više hrapave. One nemaju sposobnost zrcalne refleksije svjetlosti, ali slijede zakonitost paralelnog rasta i mogu se definirati Millerovim indeksima.

3) Nepravilne plohe; to su sve ostale površine na kristalu, koje nemaju uvijek paralelni rast i koje se ne daju uvijek opisati Millerovim indeksima. Te se plohe često pojavljuju samo privremeno u nekim fazama razvoja kristala i obično iščezavaju ako kristal ima uvjeta da se normalno razvije.

I. N. Stranski je 1932. godine pokazao nekoliko načina za shvaćanje predodžbe o kristalnoj plohi s aspekta kristalne rešetke. Na dvodimenzionalnom modelu jednostavne kristalne rešetke (sl. 2) pune crte pokazuju stvaranje ravnih presjeka u različitim smjerovima. Ta predodžba odgovara realnoj glatkoj plohi. Crtkana linija pokazuje površinsku strukturu s jednoli-

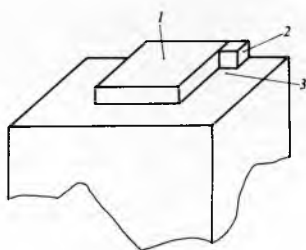


Sl. 2. Vrste kristalnih ploha (prema Stranskome). 1 glatka ploha, 2 ploha s jednolikim neravninama, 3 nepravilna ploha

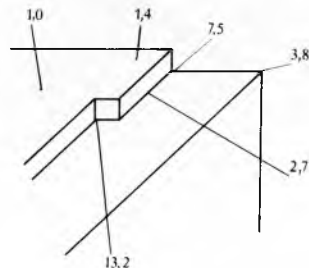
kim neravninama. Jednolikim paralelnim rastom ta će površina zadržati svoj smjer. U nepovoljnim uvjetima neravnine postaju nejednolike i ploha može izgubiti planarnost. Na taj se način stvara potpuno nepravilna ploha (označena točkama na sl. 2).

Mehanizam rasta kristala. Kristal može rasti najmanje na četiri načina.

Rast na glatkoj plohi. Ako čestice tvari dospiju na idealno glatku plohu, kristal neće rasti, već će se čestice otopiti ili ispariti. Kristal može rasti samo na tzv. središtima rasta, kojih na idealnoj glatkoj površini nema. Oni mogu nastati (sl. 3) ako se na glatkoj površini kristala statističkom fluktuacijom stvori tzv. dvodimenzionalni nukleus (1), sposoban da se dalje razvija. Dvodimenzionalnim se naziva nukleus pločastog oblika, kojemu je debljina zanemarljivo mala. Takav nukleus može nastati i izvan kristala. Međutim, energetski je mnogo povoljnije da se on formira na površini kristala. Potreban je još i jedan točkasti nukleus (2) smješten uz sam brid kristalnog poliedra. Tako stvoreni prostorni kut jest središte rasta (3) u kojem se čestice tvari mogu ugrađivati u kristalnu rešetku. Rast jednog sloja širi se do bridova kristala i sloj raste tangencijalno. Nakon završetka rasta jednog sloja započinje na isti način rast drugog sloja. Tako se minimalno povećava površina. Brzina tangencijalnog rasta ovisi o brzini dotoka čestica i brzini njihova uključivanja u kristalnu rešetku. Brzina rasta u smjeru okomitom na ravninu plohe ovisi o brzini stvaranja novih slojeva, tj. svodi se na brzinu stvaranja kritičnih nukleusa.

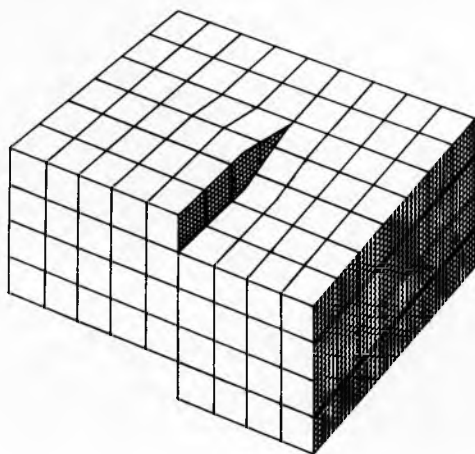


Sl. 3. Shema rasta kristala na glatkoj plohi. 1 pločasti nukleus, 2 točkasti nukleus, 3 središte rasta



Sl. 4. Relativni iznosi oslobođene energije ugradnjom iona u kristalnu rešetku natrij-klorida

Takvo tumačenje rasta temelji se, između ostaloga, i na razmatranjima W. Kossela (1928). Analizirajući rast kubične plohe kristala natrij-klorida, NaCl, iz vodene otopine, Kossel je izračunao toplinsku energiju koja se oslobađa ugradnjom iona Na^+ ili iona Cl^- u kristalnu rešetku. Pri tome je uzeo u obzir nekoliko različitih položaja ugradnje (sl. 4). Najnepovoljnije mjesto za ugrađivanje iona, tj. mjesto na kojem se oslobađa najmanje energije (faktor 1,0), jest direktno na površini ravne plohe. Najpovoljnije mjesto je prostorni kut (faktor 13,2), a zatim slijedi položaj u kojem čestice započinju gradnju novog reda, pa tako redosljed faktora pokazuje i redosljed vjerojatnosti položaja na kojima će kristal rasti pri nekom prezasićenju.



Sl. 5. Nastajanje vijčane dislokacije kubičnog kristala

Polinuklearni rast na glatkoj plohi ne razlikuje se mnogo od opisanog rasta. Umjesto na jednom mjestu, nukleacija istodobno nastaje na više mjesta i stvara se više središta za rast. Takav rast nastaje u uvjetima većeg prezasićenja. Pri suviše velikoj brzini stvaranja nukleusa može se poremetiti paralelni rast. Tada rast kristala postaje nepravilan i stvaraju se plohe s jednolikim neravninama ili potpuno nepravilne plohe.

Rast na vijčanoj dislokaciji. Teorija o rastu kristala na savršenoj plohi većinom predviđa znatno više prezasićenje otopine nego što eksperimenti pokazuju. Prihvatljivo objašnjenje daje teorija F. C. Franka, E. F. Burtona i N. Cabrera iz 1949. i 1951. godine, koja polazi od pretpostavke da se na ploham kristala zbog nesavršenosti kristalne rešetke uvijek nalazi više ili manje defektnih mjesta. Jedan je od mogućih defekata i tzv. vijčano premještanje ili vijčana dislokacija (sl. 5). Uz takvu dislokaciju novi sloj može rasti i bez dvodimenzionalne nukleacije jer stepenica snižuje kritičnu koncentraciju potrebnu za rast. Dalji rast na takvoj plohi odvija se na isti način kao i na plohi bez vijčane dislokacije.

Rast na nepravilnoj površini. Taj je način rasta najteže objasniti. Hrapave i kristalografski slabije definirane plohe sadrže bezbroj središta rasta, pa je za rast tih ploha potreban najniži mogući stupanj prezasićenja. To su mjesta na kojima se najprije čestice talože i kristal raste. U povoljnim uvjetima niskog prezasićenja te površine teže k zacjeljivanju i smanjenju svoje specifične površine, što dovodi do stvaranja glatkih ploha.

Brzina rasta kristala. Razmatranjem mehanizma rasta kristala uočeni su glavni faktori koji utječu na brzinu rasta. Postoji više pokušaja da se odredi općeniti izraz koji bi povežao sve bitne veličine što određuju proces rasta. Jedan od takvih izraza temelji se na radovima A. Berthouda (1912), J. J. P. Valetona (1924) i G. Friedela (1926):

$$\frac{dm}{dt} = \frac{S(c - c_0)}{\frac{\delta}{D} + \frac{1}{k}}, \quad (9)$$

gdje je m masa tvari koja se ugrađuje u kristalnu rešetku, c koncentracija te tvari u fazi koja okružuje kristal, c_0 koncentracija zasićenja, t vrijeme ugrađivanja, S površina kristala, δ debljina difuzijskog sloja, D difuzijska konstanta, k koeficijent koji ovisi o brzini ugrađivanja molekula, atoma ili iona u kristalnu rešetku, a specifičan je za pojedinu vrstu plohe.

Prema izrazu (9) ukupna brzina rasta dm/dt upravno je proporcionalna stupnju prezasićenja $(c - c_0)$, a obrnuto proporcionalna otporima δ/D i $1/k$. Razlikuju se dvije mogućnosti: ako je brzina kojom se čestice uključuju u kristal vrlo velika, pa je otpor ugrađivanju zanemarljiv:

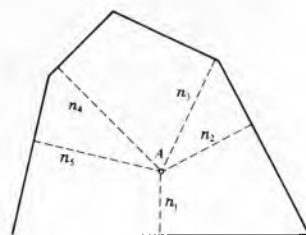
$$\frac{1}{k} \ll \frac{\delta}{D}, \quad (10)$$

tada je u određivanju brzine rasta difuzija neobično važna i predstavlja usko grlo kristalizacije; obrnuto, kad je

$$\frac{1}{k} \gg \frac{\delta}{D}, \quad (11)$$

difuzija više nije kritična i brzinu rasta određuje brzina površinske reakcije smještanja čestica u kristal.

Ravnotežni oblik kristala. Prvo razmatranje o obliku kristala potječe od J. W. Gibbsa (1878), prema kojem kristal nastoji poprimiti ravnotežni oblik koji odgovara minimalnom sadržaju slobodne energije pri danoj temperaturi i volumenu.



Sl. 6. Presjek ravnotežnog kristalnog poliedra prema Wulffu. A. ishodište rasta, n normale kristalnih ploha

Nezavisno od Gibbsa isti princip formulirao je i P. Curie (1885): na kristalu koji se nalazi u ravnoteži sa svojom sredinom razvit će se one plohe koje uz konstantan volumen i temperaturu ukupno daju najmanju površinsku energiju, tj. kojima je suma produkata površina i površinskih napetosti minimalna.

U daljoj teorijskoj i eksperimentalnoj razradi tih principa G. Wulff je 1895. godine objavio da su površinske napetosti (σ) ploha ravnotežnog kristala upravno proporcionalne normalama (n) tih ploha koje proizlaze iz ishodišta rasta kristala (sl. 6):

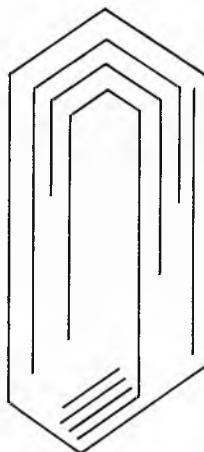
$$\sigma_1 : \sigma_2 : \sigma_3 = n_1 : n_2 : n_3. \quad (12)$$

Iz toga se lako može izvesti važan princip: normalna brzina rasta ravnotežnih kristalnih ploha upravno je proporcionalna površinskoj napetosti tih ploha. To znači da je idealni ravnotežni oblik kristala direktno određen iznosima površinske napetosti kristalnih ploha. Površinska napetost definira međufaznu granicu između kristala i okoline i ovisi o strukturi presjeka kristalne rešetke, o sredini u kojoj se kristal nalazi i o temperaturi. Ako kristal promijeni svoju okolinu, npr. ako se kristal nastao u talini iz nje izvadi, promijenit će se površinska napetost ploha, pa bi kristal morao promijeniti svoj oblik. To se, međutim, neće dogoditi, jer površinske sile nisu dovoljno jake da deformiraju kristalnu rešetku. Zbog toga kristali mogu postojati u svim zasićenim sredinama u različitim oblicima koji ne moraju odgovarati ravnotežnom obliku.

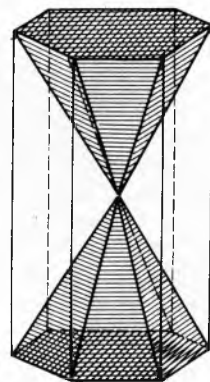
Realni kristali. Kristal koji raste u optimalnim uvjetima niskog prezasićenja i jednolikog dotoka čestica u svim smjerovima trebao bi poprimiti ravnotežni oblik. Međutim, u stvarnosti se to rijetko događa. U najboljem slučaju dobiva se poliedar kao kombinacija između ravnotežnih i drugih oblika. U realnim uvjetima rasta postoje koncentracijske struje, viskozne otopine, temperaturni gradijenti, visoki stupanj prezasićenosti, utjecaj primjesa (sl. 7) i različiti mehanički utjecaji, pa se kristali mogu razviti na bezbroj načina s različitim plohami. Poznati su kristali u obliku iglica, pločica ili sasvim tankih slojeva. Kristali izrasli u obliku tankih iglica nazivaju se *viskerima*. Neki se kristali tokom rasta granaju poput stabljika biljaka (*dendriti*). Kristali mogu narasti u tankim slojevima. Paralelni rast (*epitaksija*) nastaje kad kristal jedne tvari raste na površini kristala druge tvari. Kristal osnovice utječe pri tome na kristalizaciju paralelnog kristala.

Uvjeti rasta znatno utječu i na homogenost u građi. Veliko prezasićenje otopine općenito stvara nehomogeni kristal s razli-

čitim uklopinama. Ako se u toku rasta mijenja stupanj prezasićenja otopine, svaka će takva promjena prouzročiti diskontinuitet u rastu i pojavu tzv. zonalne strukture kristala (sl. 8). Budući da plohe kristala rastu paralelno same sebi, granice zona bit će paralelne s plohami kristala. Zbog razlike u površinskim svojstvima pojedine plohe mogu rasti s različitim stupnjem homogenosti (adsorpcija matične otopine ili primjesa). To će stvoriti razlike u sastavu i u svojstvima pojedinih dijelova kristala, što se odražava pojavom vidljivih, a ponekad i nevidljivih unutrašnjih zona u obliku sličnom pješćanim satovima (sl. 9).

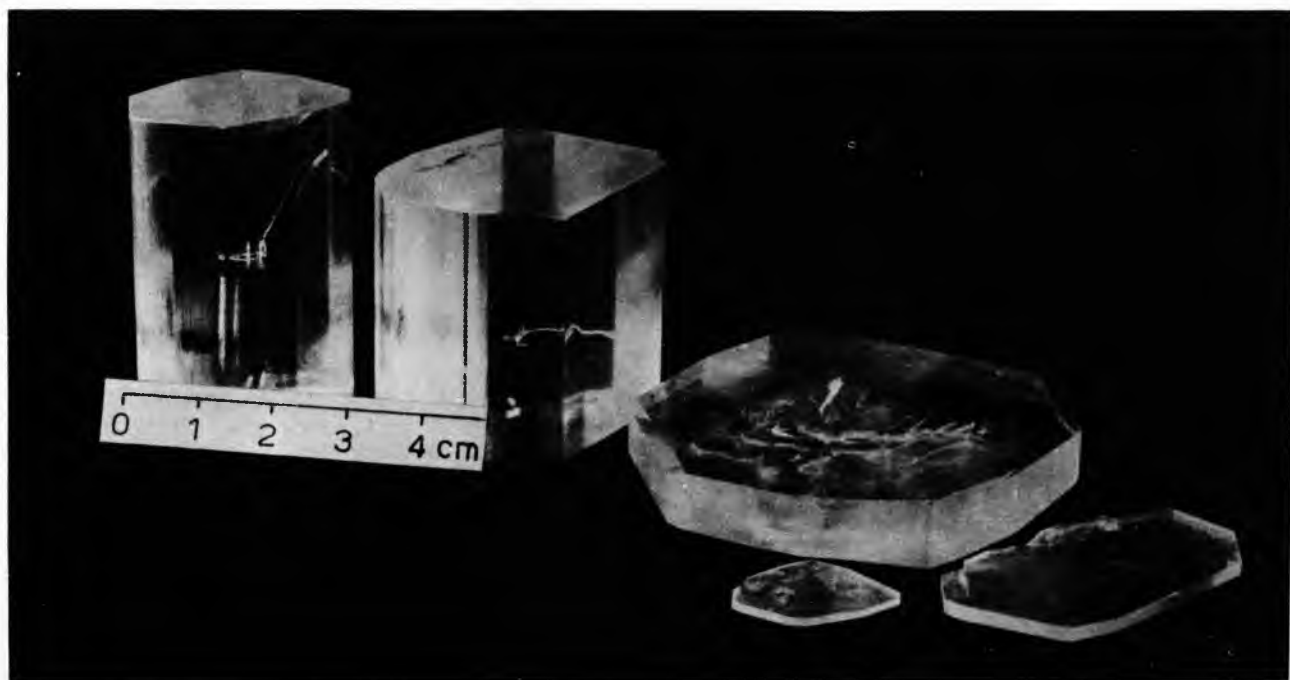


Sl. 8. Shema zonalnog rasta kristala



Sl. 9. Nejednolikost građe kristala u obliku sličnom pješćanim satovima

Tekući kristali. Tekućine nekih tvari ne prelaze hlađenjem neposredno u kristalno stanje, nego najprije u neko srednje, mezomorfno stanje, a tek nakon toga na nižoj temperaturi nastaje potpuna kristalizacija. Mezomorfno stanje odgovara tekućem stanju u kojem postoji djelomična sredenost. Za takve tekućine, koje prema strukturi to nisu, upotrebljava se naziv tekući kristali. Najpoznatija su dva oblika mezomorfno stanja: *smektično* i *nematično* (v. *Kapljevine*, TE 6, str. 660). U smektičnom stanju tvar ne teče, već se promjena volumena odvija u slojevima. Ako se kapljica takve tvari dotakne, razdvajaju se u slojevima. Difrakcija rendgenskih zraka pokazuje slojevit

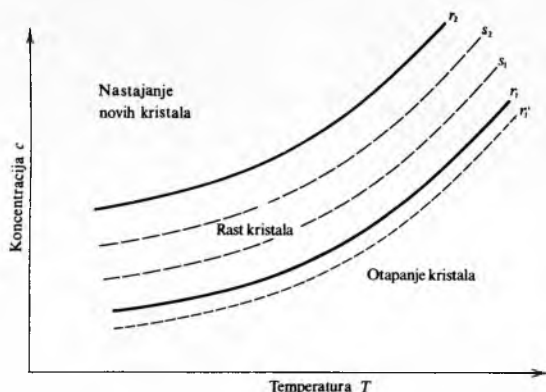


Sl. 7. Utjecaj primjesa na rast kristala Seignetteove soli ($KNaC_4H_5O_6 \cdot 4H_2O$). Kristal na lijevoj strani sadrži 0,17 μ g željeza po gramu kristala, u sredini 3,5 μ g, a kristali na desnoj 50 μ g. (Priredio dr. M. Topić, Institut Ruder Bošković, Zagreb)

strukturu, ali samo u jednom smjeru. Nematično stanje bliže je izotropnom stanju pravih tekućina. U prolaznom polariziranom svjetlu nematične faze pokazuju vlaknastu strukturu, a rendgenska difrakcija ne pokazuje slojevitost.

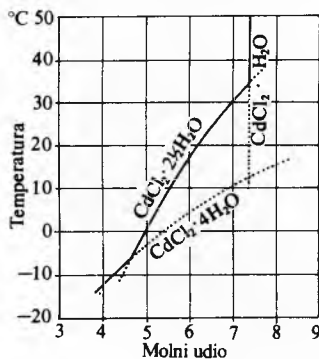
Fazna transformacija između tekućega i kristalnog stanja može se odvijati preko jedne ili više različitih međufaza.

Opisivanje uvjeta kristalizacije. Zbog mnoštva različitih faktora koji utječu na kristalizaciju, teorijski se ne mogu točno odrediti okolnosti potrebne za rast kristala. Potrebni podaci moraju se odrediti eksperimentom. Glavno sredstvo za prenošenje podataka o kristalizaciji jest dijagram ovisnosti koncentracije tvari o temperaturi (tzv. cT -dijagram) u kritičnim stanjima kristalizacije. Na primjeru kristalizacije iz otopine (sl. 10) krivulja r_1 jest krivulja zasićenja, odnosno krivulja topljivosti, a pokazuje stanje u kojemu se tekuća faza nalazi u ravnoteži s kristalima. Statistički gledano, kristal se ne otapa, a niti ne raste. Međutim, ta krivulja nije potpuno definirana, jer na njen položaj, osim temperature, može utjecati još niz faktora. Tako npr. različite plohe kristala trebaju različita prezasićenja za svoj rast. Na topljivost može utjecati i prisutnost homogenih ili heterogenih primjesa, te veličina kristala. Kristali manji od neke kritične veličine (u nekim primjerima oko $10 \mu\text{m}$) lakše se otapaju od većih kristala, pa će se nakon nekog vremena ravnoteža izmijeniti. Sitniji će se kristali otopiti i istaložiti na većim kristalima kojima odgovara neka druga krivulja zasićenja. Zbog toga u dijagramu postoji i druga moguća krivulja zasićenja r_1' .



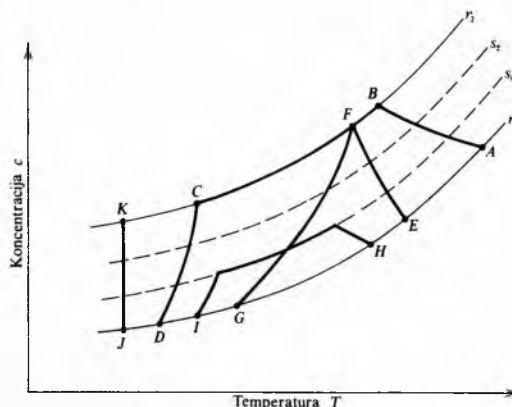
Sl. 10. Ovisnost koncentracije tvari o temperaturi u kritičnim stanjima kristalizacije

U stanju ispod te krivulje nema uvjeta za bilo kakav rast kristala. Krivulja s_1 pokazuje uvjete niskog stupnja prezasićenja. U takvim okolnostima mogu rasti samo plohe s velikim brojem središta rasta. Više prezasićenje pokazuje krivulja s_2 . U tom stanju nastaje dvodimenzionalna nukleacija na glatkim kristalnim ploham i tangencijalno nizanje novih slojeva. Krivulja r_2 označuje najviši stadij prezasićenja, iznad kojega nastaje spontana nukleacija izvan dosega kristalne faze. Stvara se mnoštvo trodimenzionalnih nukleusa i svaki od njih znači početak rasta novog kristala. U stanju između krivulja r_1 i r_2 (metastabilno područje) mogu rasti samo već postojeći kristali. U iznimnim uvjetima (fluktucacija temperature, mehanički utjecaji, primjese) može i u tom području nastati spontana nukleacija.



Sl. 11. Dijagram topljivosti kadmij-klorida u vodi

Podaci o krivulji zasićenja r_1 , nalaze se u literaturi kao podaci o topljivosti. Te je podatke moguće naći za relativno mnogo tvari koje se tope u vodi. Ostali podaci, koji se odnose na metastabilnu zonu, moraju se odrediti eksperimentom uz precizno određene i ponovljive uvjete. Opisani cT -dijagram vrijedi za kristalizaciju u sustavu u kojem se topljivost povećava s temperaturom. Međutim, postoje i druge zavisnosti. Ponekad je ta zavisnost vrlo složena, pogotovo ako se radi o stvaranju kristalnih hidrata s različitim brojem molekula kristalne vode (sl. 11). Za sustave sa dvije ili više kristalizacijskih komponenata služe trodimenzionalni dijagrami ili njihovi presjeci (v. *Fazne ravnoteže*, TE 5, str. 377). Podaci o višekomponentnim sustavima potrebni su, između ostalog, prilikom proračuna fraksijske kristalizacije.



Sl. 12. Dijagram kristalizacijskih uvjeta s tokovima kristalizacijskih procesa

Pomoću cT -dijagrama može se prikazati tok nekih kristalizacijskih procesa koji se primjenjuju u praksi (sl. 12):

1) Prilikom dobivanja sitnih kristala procesom masovne kristalizacije otopina se sniženjem temperature i otparivanjem otapala dovodi do stanja spontane nukleacije. Zadržavanjem takvih uvjeta kroz neko vrijeme omogućuje se stvaranje velikog broja sitnih kristalića. Proces se vodi smjerom $ABCD$.

2) Rast krupnijih kristala u masovnoj kristalizaciji može se postići tako da se sustav prvo, naglim hlađenjem i otparivanjem otapala, dovede u stanje spontane nukleacije. Tako se stvara dovoljno sitnih kristala, a zatim se proces vodi kroz stanje u kojem nastali kristali mogu samo rasti bez nastajanja novih (smjer EFG).

3) Kristalizacija uz cijepljenje odvija se dodatkom kristalnog praha (cijepiva) iste kristalizirajuće tvari u slabo prezasićenu otopinu. Uz polagano hlađenje ubačene sitne čestice kristala počinju rasti (smjer HI).

4) Kristalizacijom na konstantnoj temperaturi stanje prezasićenosti postiže se otparivanjem otapala smjerom JK .

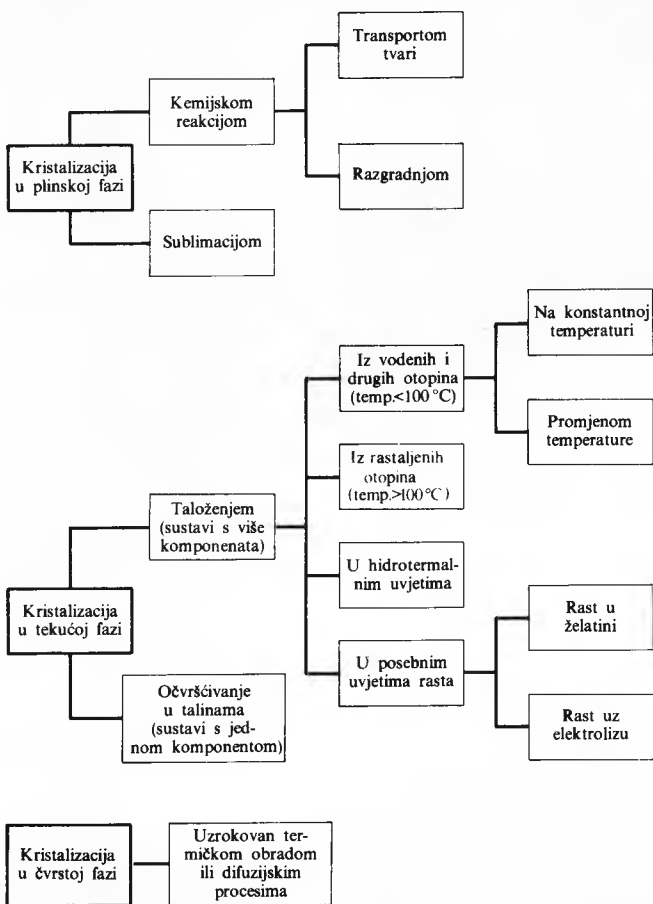
TEHNIČKA PROVEDBA KRISTALIZACIJE

Pod pojmom tehničke provedbe kristalizacije obuhvaćene su metode i postupci umjetne pripreme kristala. Postupci kristalizacije mogu biti laboratorijski ili industrijski, prema namjeni mogu biti izvedeni u istraživačke ili proizvodne svrhe. S obzirom na konačni produkt postoje postupci za dobivanje izdvojenih jediničnih kristala i postupci tzv. masovne kristalizacije, kojom se izdvaja mnoštvo jediničnih kristala ili agregata. Prezasićenje otopine potrebno za rast kristala može se općenito postići promjenom temperature (najčešće hlađenjem), odstranjivanjem otapala, transportom tvari i dodavanjem nove komponente. Postupci kristalizacije mogu se sistematizirati s obzirom na fazno stanje u kojemu se odvija kristalizacija (sl. 13).

Kristalizacija u plinskoj fazi

Postupci kristalizacije u plinskoj ili parnoj fazi uglavnom su laboratorijskog mjerila i često se primjenjuju za istraživanje procesa kristalizacije ili pri radu sa skupim tvarima. Rastom u

plinskoj fazi priređeni su kristali mnogih elemenata, npr. bora, berilija, hafnija, platine, tantala, urana, volframa, cirkonija i dr., zatim niz metalnih borida, karbida, silicida, nitrida, fosfida, arsenida, oksida, sulfida i selenida.

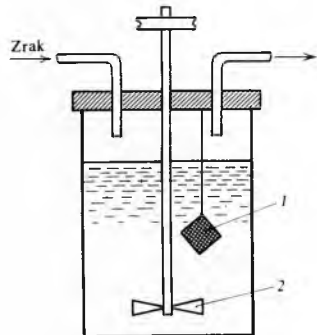


Sl. 13. Pregled metoda kristalizacije

Kristalizacija u tekućoj fazi

Navedeni postupci odnose se na dobivanje jediničnih kristala. O masovnoj kristalizaciji vidi dalje u ovom članku.

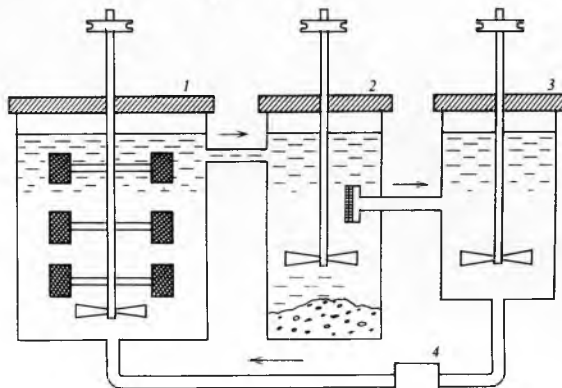
Rast kristala taloženjem. Iz vodenih i drugih otopina kristali se dobivaju taloženjem, najjednostavnije pri konstantnoj temperaturi. U zatvorenoj termostatisanoj posudi za kristalizaciju (sl. 14) nalazi se zasićena otopina neke tvari i mali početni kristal iste tvari. Prezasićenje za rast postiže se ishlapljivanjem otapala u struji suhog zraka. Podešavanjem strujanja kontrolira se brzina rasta kristala koji mora rasti u uvjetima minimalnog prezasićenja bez spontane nukleacije. Miješanje otopine održava stalnost koncentracije i pospješuje dotok tvari, što omogućuje uzgoj pravilnih i homogenih kristala. Ta se metoda primjenjuje kada topljivost kristalne tvari ne ovisi mnogo o promjeni temperature.



Sl. 14. Rast kristala iz otopine taloženjem uz ishlapljivanje otapala. 1 početni kristal, 2 miješalica

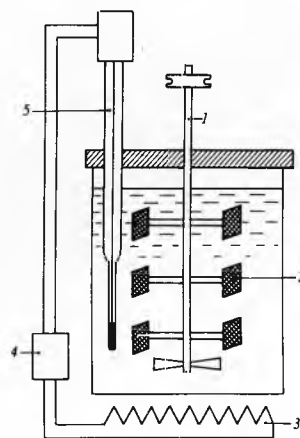
Metodom triju posuda (sl. 15) priređuje se u termostatisanoj posudi 2 zasićena otopina, koja kroz filter prelazi u desnu

posudu 3 s nešto višom temperaturom. U njoj se otopina pregrijava radi otapanja eventualno prisutnih sitnih čestica kristala. Očišćena otopina struji zatim u kristalizator 1 u kojemu je smješteno više malih kristalnih jezgara. Temperatura kristalizatora niža je od temperature u srednjoj posudi, pa se otopina prezasićuje i kristali rastu. Gubitak istaložene tvari ponovno se nadoknađuje u srednjoj posudi, a cirkulacija otopine održava se pumpom. A. C. Walker i G. T. Kohman prvi su opisali tu metodu 1948. godine. Uređaj je upotrebljavan u proizvodne svrhe za dobivanje velikih monokristala amonij-dihidrogenfosfata i etilendiamintartarata. Rastom, koji je trajao 4 mjeseca, uzgojeni su monokristali amonij-dihidrogenfosfata teški oko 20 kg.



Sl. 15. Uzgoj monokristala metodom triju posuda. 1 kristalizator, 2 posuda za stvaranje zasićene otopine, 3 posuda za pregrijavanje, 4 pumpa

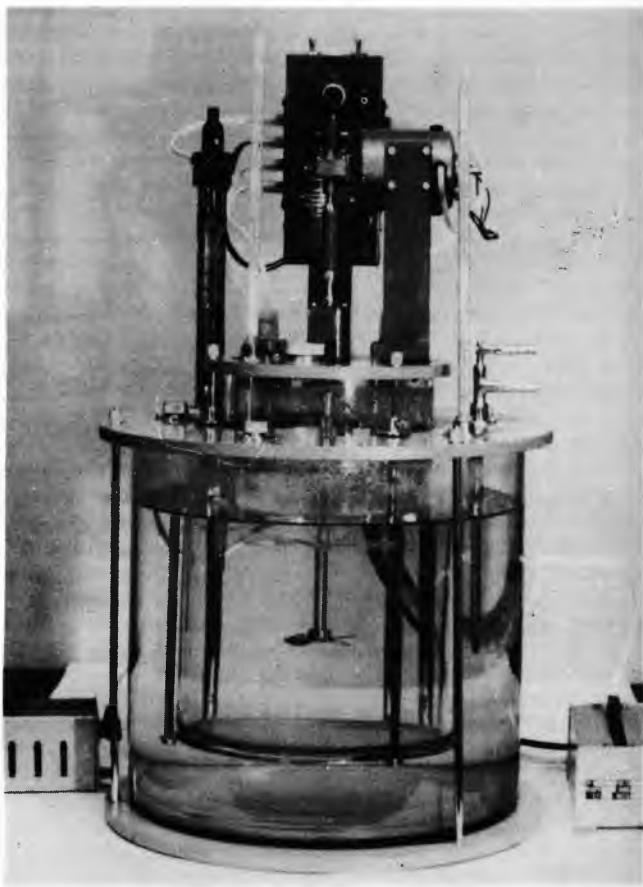
U drugu grupu postupaka za taloženje kristala iz vodenih i drugih otopina ubrajaju se metode za rast kristala u uvjetima kontrolirane promjene temperature. Prezasićenje u otopini nastaje polaganim sniženjem ili podizanjem temperature, već prema karakteristikama topljivosti kristalne tvari. Programiranom promjenom temperature može se održavati optimalno prezasićenje u toku čitavog procesa. Uređaji takve vrste (sl. 16) upotrebljavaju se u laboratoriju (sl. 17) i u industriji za dobivanje niza tehnički važnih kristala, npr. kristala amonij-dihidrogenfosfata, kalij-dihidrogenfosfata, kalij-natrij-tartarata i dr.



Sl. 16. Rast kristala iz otopine uz promjenu temperature. 1 miješalica, 2 kristalne jezgre, 3 grijalo, 4 uređaj za programiranje temperature, 5 kontaktni termometar

Rast iz rastaljenih otopina poznat je pod nazivom: rast iz fluksa. Primjenjuje se na višim temperaturama, a kao otapalo upotrebljavaju se različiti anorganski spojevi: kalij-fluorid, litij-klorid, bor(III)-oksid, vanadij(III)-oksid, olovo(II)-oksid, olovo(II)-klorid, olovo(II)-fluorid itd. Otapalo može biti i višekomponentno. Kristalizacija se izvodi hlađenjem uz spontanu nukleaciju, ali isto tako i kontroliranim rastom malih kristalnih jezgara uz programirano hlađenje.

Rast u hidrotermalnim uvjetima odvija se u uvjetima visoke temperature i tlaka u autoklavima s temperaturnim gradijentom. Polikristalni materijal smješten je u zasićenoj otopini u vrućem dijelu autoklava, a kristalne jezgre u hladnom dijelu.



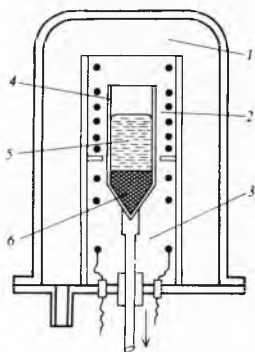
Sl. 17. Laboratorijski uređaj za pripremu jediničnih kristala rastom iz vodenih otopina (izrađeno u Institutu Ruđer Bošković, Zagreb)

Razlika u temperaturi uzrokuje transport tvari i rast kristala. Tako se u alkaličnoj vodenoj otopini silicij(IV)-oksida na 400°C , pri tlaku od oko 100 MPa (1000 atmosfera) i uz temperaturnu razliku oko 380°C mogu stvoriti uvjeti za rast monokristala silicij(IV)-oksida. Metoda se primjenjuje za proizvodnju umjetno pripremljenih kristala kremenca.

Rast u posebnim uvjetima uključuje vrlo spore kristalizacijske procese koji se odvijaju difuzijom u viskoznoj sredinama (npr. rast u želatini). To može biti i rast kristala u toku elektrolize. Prezasićenje otopine stvara se transportom tvari s kemijskom reakcijom ili bez nje.

Kristalizacija očvršćivanjem u talinama. To su brze metode kristalizacije. Vrlo su raširene i upotrebljavaju se u istraživačkom radu i u proizvodnji. Kako se osnovna tvar mora prevesti u rastaljeno stanje, većina se postupaka izvodi na temperaturi do 1000°C , a ponekad i višoj. Kristalizira se obično u vakuumu ili u inertnoj atmosferi.

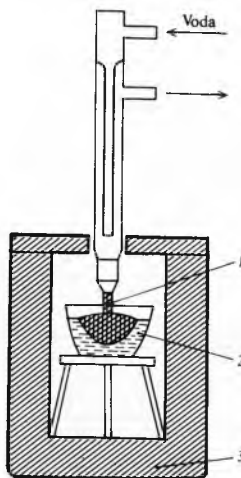
Bridgman-Stockbargerova metoda. U posudi izrađenoj od kremenog stakla, grafita, platine ili nekog drugog materijala otpornog prema temperaturi i kemikalijama nalazi se talina kristalizirajuće tvari (sl. 18). Posuda se lagano kreće prema dolje tako



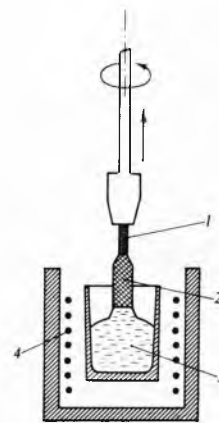
Sl. 18. Uređaj za rast kristala prema Bridgman-Stockbargerovoj metodi. 1 evakuirani prostor, 2 vrući dio peći, 3 hladniji dio peći, 4 posuda, 5 talina, 6 kristal

da rastaljena tvar prelazi iz vrućega u hladni dio peći, u kojem tvar kristalizira. Konusni završetak posude sprečava nastajanje mnoštva odijeljenih nukleusa, što stvara uvjete za početak rasta jediničnog kristala. U optimalnim uvjetima temperaturnog gradijenta i brzine spuštanja posude cjelokupni sadržaj posude iskristalizirat će kao jedan kristal.

Kyropoulosova metoda. Talina je smještena u lončiću (sl. 19) na temperaturi koja je neznatno viša od tališta. Rast započinje na maloj jezgri 1 koja se pažljivo uranja u talinu. Nosač jezgre hladi se vodom radi stvaranja temperaturnog gradijenta. Metoda se primjenjuje za dobivanje velikih kristala alkalinih halogenida.



Sl. 19. Rast kristala prema Kyropoulosovoj metodi. 1 jezgra kristala, 2 talina, 3 peć



Sl. 20. Izvlačenje kristala prema metodi Czochralskog. 1 jezgra kristala, 2 kristal, 3 talina, 4 grijalo

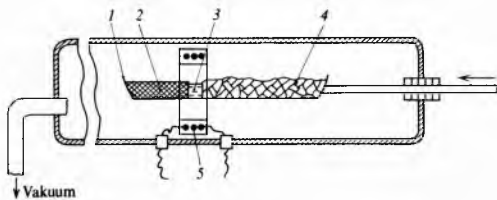
Metoda Czochralskoga. U do sada opisanim metodama rasta iz taline kristali se stvaraju u unutrašnjosti neke posude. Zbog ograničenosti u rastu tako priređeni kristali najčešće su puni dislokacija ili se sastoje od manje ili više dezorijentiranih blokova. Znatno bolji rezultati postižu se metodom izvlačenja kristala, koju je prvi predložio J. Czochralski. Nakon što se uspostavi kontakt između kristalne jezgre i taline, držač kristala lagano se izvlači (sl. 20). Radi homogenizacije temperature na granici između čvrste i tekuće faze nosač kristala istodobno rotira oko vlastite osi. Brzina izvlačenja relativno je velika i iznosi do 5 cm/h. Tokom rasta mogu se kontrolirano dodavati primjese radi postizanja željenih fizikalnih svojstava priređenih kristala. Sl. 21 prikazuje jedinični kristal germanija pripremljen opisanim metodom.



Sl. 21. Jedinični kristal germanija pripremljen metodom Czochralskoga (pripravio Z. Despotović, Institut Ruđer Bošković, Zagreb)

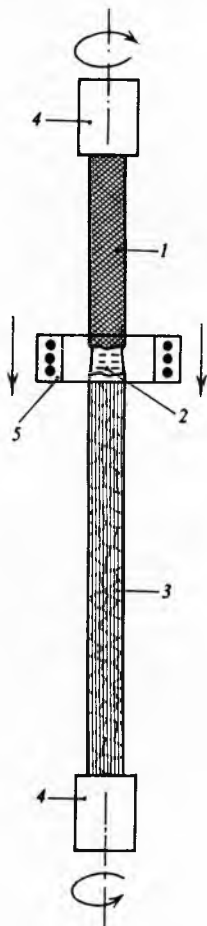
Zonalno taljenje. Polikristalni materijal lađice tali se pomoću prstenastog grijala samo u uskoj zoni (sl. 22). Relativnim gi-

banjem lađice prema grijalu rastaljena zona putuje od početka do kraja lađice i sakuplja primjese koje se koncentriraju na desnom kraju lađice. Nakon nekoliko uzastopnih prijelaza zone materijal se može dovesti do visokog stupnja čistoće. To je tzv. *zonalno pročišćivanje tvari*. Drugi efekt prijelaza zone jest rekristalizacija koja može dati i monokristale, osobito ako se na početak lađice postavi jezgra budućeg kristala.



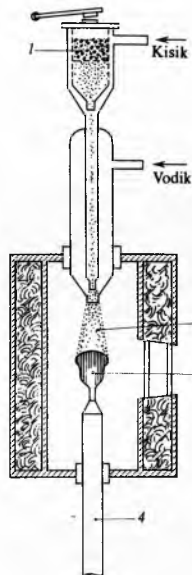
Sl. 22. Zonalno taljenje. 1 lađica, 2 kristal, 3 talina, 4 poli-kristalni materijal, 5 grijalo

Metoda lebdeće zone. To je, zapravo, zonalno taljenje bez upotrebe lađice, čime se izbjegava kontaminacija kristala materijalom od kojega je načinjena lađica. Polikristalni uzorak kompaktira se u oblik štapa prešanjem ili sinteriranjem (sl. 23). Nosači štapa okreću se u suprotnim pravcima. Kao grijalo može se upotrijebiti snop elektrona, izvor plazme ili visokofrekventno polje. Uzorak se održava u uspravnom položaju zbog površinskih sila rastaljene zone koja ne smije prijeći određenu širinu. Postupak se primjenjuje za proizvodnju monokristala silicija. Tako su priređeni također monokristali paladija, platine, renija, tantala, vanadija, volframa i dr.



Sl. 23. Zonalno taljenje metodom lebdeće zone, 1 kristal, 2 talina, 3 polikristalni materijal, 4 nosači uzorka, 5 prstenasto grijalo

Verneuilov postupak jedan je od prvih postupaka primijenjen za rast kristala u komercijalne svrhe. Počeo se primjenjivati početkom našeg stoljeća i danas je već znatno usavršen. Na vrhu uređaja (sl. 24) nalazi se vibrator i dozator tvari od koje nastaje kristal. Tvar u obliku praša nošena strujom kisika dospjeva u prostor vodikova plamena gdje se čestice tale.



Sl. 24. Rast kristala prema Verneuilovom postupku. 1 dozator sirovine s vibratorom, 2 vodikov plamen, 3 kristal, 4 nosač inicijalne jezgre

Rastaljena tvar kapa na postavljenu kristalnu jezgru gdje kristalizira i stvara stožasti monokristal. Metoda služi za brzo dobivanje monokristala različitih oksidnih tvari, spinela, ferita i granata. Osobito je prikladna za sintezu nestehiometrijskih i dopiranih sustava. Na taj se način dobiva i umjetni rubin. Za tvari kojima smeta oksidirajuća atmosfera kao izvor topline upotrebljava se lučna peč i sustav za koncentraciju zračenja. Visokotemperaturni materijali mogu se taliti i pomoću plazme.

KRISTALIZACIJA KAO OPERACIJA KEMIJSKE TEHNIKE

Za razliku od opisanih metoda kristalizacije, u kemijskoj tehnici primjenjuje se tzv. masovna kristalizacija, kojoj je cilj izlučivanje i odjeljivanje čvrstog produkta. Postupci se izvode u većem obujmu, rast kristala znatno je brži. Nukleacija je spontana, a može biti pobuđena cijepljenjem kristalnim prahom. Tehnološki procesi su kontinuirani ili diskontinuirani, a najčešće se radi o kristalizaciji iz vodenih otopina.

Projektiranje kristalizijskih procesa. Projekt kristalizacije mora sadržavati tri bitna dijela: opis uvjeta za dobivanje produkta određene veličine i oblika, proračun materijala i proračun topline.

Prvi dio obuhvaća podatke o topljivosti i ostale relevantne veličine za konstrukciju cT -dijagrama, pogotovo onog dijela koji opisuje granicu metastabilnog stanja. Tek tada se može odrediti način vođenja procesa kojim će se dobiti traženi proizvod. Zahtjevi mogu biti različiti. Najčešće se traži da kristalizirani materijal bude sipak i male nasipne težine, tj. sa sitnim i jednoličnim zrnom. Ponekad se, sasvim suprotno, traže krupni kristali, kao npr. u proizvodnji modre galice. Sitnija zrna velike površine lakše gube kristalnu vodu, a time i komercijalnu težinu. Osim toga, postoji mišljenje da su krupniji kristali čistiji, što ne mora uvijek biti točno. Prilikom projektiranja uvjeta treba uzeti u obzir i miješanje otopine. Miješanje smanjuje difuzijski otpor, povećava brzinu rasta, stimulira spontanu nukleaciju, snižuje širinu metastabilne zone i sprečava sljepljivanje zrna i stvaranje kristalnih agregata. Pokretanjem kristala bruse se oštri bridovi kristalnih poliedara, čime se poboljšava sipkost produkta. Na oblik kristala mogu, pogotovo ako je rast dovoljno spor, znatno utjecati mali dodaci primjese. Homogene i heterogene primjese utječu i na oblik cT -dijagrama.

Vrijednosti za proračun materijala dobivaju se također iz cT -dijagrama. Praktična jednadžba za proračun izvodi se iz relacije:

$$m_1 = m_2 + m_{KR} + m_0, \quad (13)$$

gdje je m_1 masa otopine prije kristalizacije, m_2 masa zaostale matičnice nakon kristalizacije, m_{KR} masa izlučenih kristala, a m_0 masa odstranjenog otapala.

Druga relacija koja se može postaviti jest:

$$m_1 c_1 = m_2 c_2 + m_{KR}, \quad (14)$$

gdje je c_1 koncentracija otopljenog tvari na početku procesa izražena u masenim udjelima, c_2 koncentracija otopljenog tvari u matičnici na kraju procesa. Kombinacijom tih jednadžbi dobije se opća jednadžba za izračunavanje mase izlučenih kristala:

$$m_{KR} = \frac{m_1(c_1 - c_2) + m_0 c_2}{1 - c_2} \quad (15)$$

Za proračun topline potrebno je poznavati dovedenu i odvedenu toplinu iz kristalizijskog sustava u toku procesa. Dovedena toplina sastoji se od toplinskog sadržaja primarne kristalizijske mase, topline koja se oslobađa kristalizacijom i topline za pokriće deficita toplinske bilance. Odvedena toplina bit će toplina koja odlazi s matičnicom, toplina koja odlazi s kristalima, toplina koju odnose pare otapala, toplina koja se odvodi namjernim hlađenjem i mogući gubici topline u okolicu.

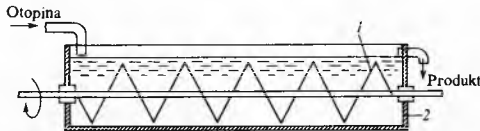
Postupci industrijske kristalizacije. Prema tehničkoj provedbi procesa kristalizijski se postupci razvrstavaju u četiri grupe: kristalizacija ishlapljivanjem, kristalizacija otparivanjem, vakuumska kristalizacija i kristalizacija hlađenjem.

Kristalizacija ishlapljivanjem. Potrebno prezasićenje otopine stvara se odstranjivanjem dijela otapala na temperaturi nižoj od vrelišta. Najstariji i najjednostavniji postupak jest onaj kojim se natrij-klorid dobiva iz morske vode. Voda ishlapljuje djelovanjem Sunčeve energije na otvorenim prostorima. Ta je tehnika vrlo neekonomična, traje dugo vremena, uvelike ovisi o vremenskim prilikama i potreban je veliki prostor. To je i jedini postupak u kojem se iskorištava samo ishlapljivanje. Svi ostali postupci iz te grupe više su ili manje kombinacije ishlapljivanja i hlađenja, bilo da se radi o spontanom ili kontroliranom hlađenju.

Među starije metode ubraja se i kristalizacija iz vruće i zasićene otopine koja se ulijeva u velike, otvorene, plitke posude. Vruća otopina hladi se nekoliko dana. Kristali se izlučuju zbog hlađenja i hlađenja otopine. U otopinu se uranjaju trake od inertnog materijala na kojima kristaliziraju krupni kristali. U mulju koji preostaje nakon uklanjanja matične otopine nalaze se sitni kristali. Postupak je neekonomičan, statičan (bez miješanja) i diskontinuiran, a dobiveni produkt nečist.

Nešto je savršenija tehnika kristalizacije u *Wulff-Bockovim kristalizatorima*. To su otvorena korita koja se njišu pod malim kutom, pa im otuda naziv — zipke za kristalizaciju. Zipka može biti dugačka i 25 m, a presvučena je inertnim materijalom. Proces je kontinuiran. Zasićena otopina polagano struji s jednog kraja korita na drugi. Uz spontano hlađenje i ishlapljivanje kristalizacija se može ubrzati i dodatnim hlađenjem vodom kroz dvostruke stijenke korita. U zipci se dobivaju nešto veći kristali. Potresanje otopine sprečava sraštanje kristala i stvaranje agregata. Zbog relativno malog učinka i ta je metoda neekonomična.

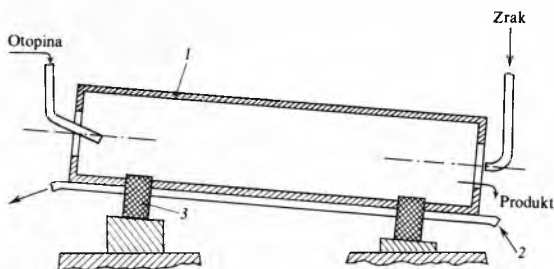
Swenson-Walkerov kristalizator (sl. 25) jest korito sa sporodnom miješalicom u obliku pužnice. Osim što stimulira kristalizaciju, miješalica transportira kristale i sprečava prianjanje kristala uz stijenke korita. Kristalizirati se može kontinuirano s jednog kraja na drugi. I tu postoji mogućnost dodatnog protustrujnog hlađenja kroz cijevi smještene uz korito ili kroz dvostruku stijenku.



Sl. 25. Swenson-Walkerov kristalizator, 1 miješalica u obliku pužnice, 2 korito

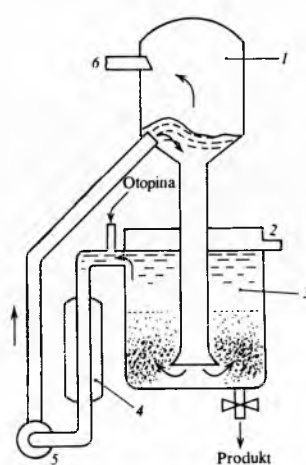
Cijevni kristalizator ili bubnjasti rotirajući kristalizator često se upotrebljava za masovnu kristalizaciju ishlapljivanjem (sl. 26). To je blago nagnuta cijev (oko 5°), promjera do 120 cm i duljine do 30 m. Cijev rotira brzinom do 50 okretaja/min. Na gornjem dijelu ulazi otopina, a na donjem dijelu izlazi matična otopina s izlučenim kristalima. Cijev je na oba kraja zatvorena kružnim vijencima. Rotacija pomaže da se tekućina razlijeva po cijeljoj unutarnjoj površini bubnja. Kroz sredinu cijevi na nižem dijelu protustrujno se ubacuje struja zraka za ishlapljivanje otapala. Ispod bubnja nalazi se cijev kojom struji topla voda umjerene temperature radi zagrijavanja stijenke kristalizatora i sprečavanja kristalizacije uz stijenku.

Kristalizacija isparivanjem. Za razliku od ishlapljivanja, u tim se procesima otapalo uklanja na višoj temperaturi koja

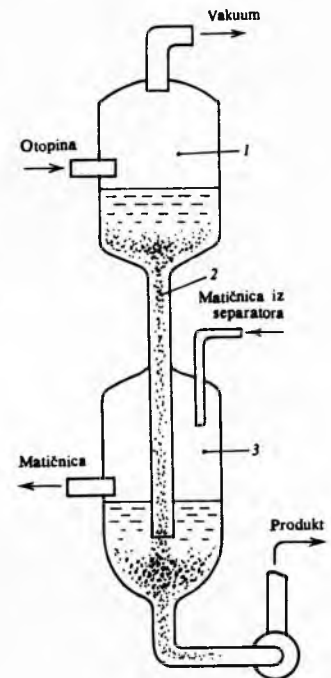


Sl. 26. Cijevni kristalizator. 1 rotirajući bubanj, 2 cijev za grijanje, 3 pogonski valjci za rotaciju cijevi

može doseći i temperaturu vrenja (v. *Isparivanje*, TE 6, str. 540). Najjednostavniji je primjer proizvodnja kuhinjske soli uparivanjem morske vode ili slane vode u plitkim kotlovima. Ako je to ekonomski opravdano, isparena se voda može kondenzirati i upotrijebiti u različite svrhe (jedan od načina desalinizacije morske vode). Kristalizacija isparivanjem provodi se u isparivačima različitih oblika i veličina. Tako, npr., u jednom od takvih uređaja (sl. 27) vruća, zasićena otopina ugrije se u izmjenjivaču toplote do vrenja i tjerana pumpom ispunja prostor glavnog isparivača. Prezasićena otopina prelazi u donju posudu gdje nastaje kristalizacija. Vruća kaša, suspenzija matičnice i izlučenih kristala, hladi se i vodi u separator radi izdvajanja i sušenja kristala. Uređaj se uz male preinake može upotrijebiti i kao vakuumski kristalizator. Tada će izostati zagrijavanje u izmjenjivaču toplote, dok će se odušak spojiti s vakuomskom pumpom.

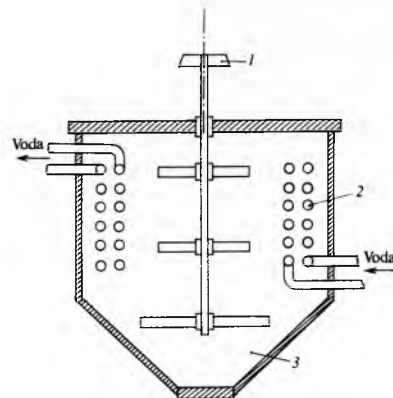


Sl. 27. Kristalizacija isparivanjem otapala. 1 glavni isparivač, 2 regulator razine, 3 kristalizator, 4 izmjenjivač toplote, 5 pumpa, 6 odušak pare



Sl. 28. Uređaj za kontinuiranu vakuumsku kristalizaciju. 1 kristalizator, 2 središnja cijev, 3 prihvatnik kristala

Vakuumska kristalizacija. U tu se grupu ubrajaju postupci u kojima se za postizavanje prezasićenog stanja u otopini primjenjuje, između ostalog, i vakuum. To su suvremeniji uređaji koji rade ekonomično i s većim učinkom. Dobra im je strana što imaju malo pokretnih dijelova i mogućnost dobre kontrole procesa. U tipičnom uređaju za kontinuiranu vakuumsku kristalizaciju (sl. 28) djelovanjem vakuuma otparuje se otapalo i otopina se hladi, pa tako nastaju kristali. Zbog ključanja kristali se neprestano kreću dok ne narastu i otežaju, a zatim padaju kroz središnju cijev u prihvatnik kristala. Suspenzija kristala i matičnice odlazi u separator za hvatanje i razdvajanje kristala



Sl. 29. Uređaj za kristalizaciju hlađenjem. 1 miješalica, 2 cijevi za hlađenje vodom, 3 kristalizator

od matične otopine. Preostala matičnica vraća se u prihvatnik kristala, a višak izlazi iz sustava. Takva se kristalizacija obično izvodi u postrojenjima sa tri ili više međusobno povezanih kristalizatora.

Kristalizacija hlađenjem. Hlađenje se više ili manje primjenjuje u skoro svim operacijama industrijske kristalizacije. Međutim, postoje i postupci u kojima se za stvaranje prezasićenja primjenjuje samo hlađenje. U zatvorenu posudu kristalizatora (sl. 29) stavlja se zasićena otopina. Unutar posude smještena je miješalica i cijevi za hlađenje kojima protječe voda. Miješanje pospješuje nukleaciju, a time i stvaranje sitnozrnatog produkta. Postupak se vodi diskontinuirano, ali je ekonomičan za manju proizvodnju, pogotovo ako voda za hlađenje nije skupa. Glavni je nedostatak izlučivanje kristala na hladnim stijenkama cijevi hladila. To se može djelomično spriječiti postavljanjem gumenih otirača na miješalicu. Za kristalizaciju hlađenjem može se upotrijebiti i rotirajući bubanj (sl. 26), koji će tada biti zatvoren na oba kraja. Hladi se preko stijenke, a struja zraka nije potrebna.

LIT.: H. E. Buckley, *Crystal growth*. John Wiley and Sons New York 1951. — В. Д. Кузнецов, *Кристаллы и кристаллизация*. Государственное издательство технико-теоретической литературы, Москва 1954. — W. D. Lawson, S. Nielsen, *Preparation of single crystals*. Butterworths Scientific Publications, London 1958. — B. Honigmann, *Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen*. Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt 1958. — J. J. Gilman, ed., *The art and science of growing crystals* John Wiley and Sons, New York 1963. — J. C. Brice, *The growth of crystals from the melt*, Vol. 5 of Selected topics in solid state physics. North-Holland, Amsterdam 1965. — A. W. Bamforth, *Industrial Crystallization*. Leonard Hill, London 1965. — A. G. Walton, *The formation and properties of precipitates*. Interscience Publishers, New York 1967. — Т. Г. Истров и др., *Выращивание кристаллов из растворов*. Издательство Недра, Ленинград 1967. — R. F. Strichland-Constable, *Kinetics and mechanism of crystallization*. Academic Press, London 1968. — A. C. Zetlemoyer, ed., *Nucleation*. M. Dekker, New York 1969. — I. Tarjan, M. Matrai, *Laboratory manual on crystal growth*. Akadémiai Kiadó, Budapest 1972. — K. Th. Wilke, *Kristallzüchtung*. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1973. — J. W. Mullin, ed., *Industrial crystallization*. Plenum Press, New York 1976.

M. Topić

KRISTALNA OPTIKA, grana optike koja obuhvaća sve pojave što se opažaju pri prolazu svjetlosti kroz optički anizotropne kristale ili, još općenitije, sve pojave svjetlosti koje nastaju na kristalima (npr. pojave pri totalnoj refleksiji). Brzina širenja svjetlosti u kristalima je u različitim smjerovima različita, zbog čega nastaje pojava dvoloma. Od jedne se upadne zrake u kristalu pojavljuju dvije zrake različitoga smjera, koje se mogu razlikovati i po apsorpcijskoj sposobnosti u vidljivom dijelu spektra (v. *Optika*). Posljedica toga je *pleohroizam*, ovisnost boje kristala o smjeru titranja svjetlosti.

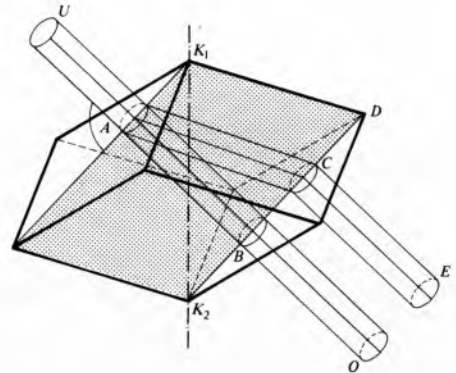
Različite pojave koje se pri tom opažaju toliko su karakteristične za pojedine tvari da se one po njima mogu prepoznati. U određenim slučajevima može se iz samo optičkih opažanja na temelju tih pojava u izomorfnim smjesama točno odrediti njihov kemijski sastav, tj. udio pojedinih komponenata u smjesi. Umjetno pobuđenim dvolomom, zbog nejednolikog naprežanja, mogu se kontrolirati deformacije tehničkih konstrukcija (v. *Fotoelasticimetrija*, TE5, str. 525).

LOM I DVOLOM SVJETLOSTI

Lom svjetlosti poznat je već odavna. U starohelenskom razdoblju o lomu se nalaze zapisi u Katoptrici, koja se pripisuje Euklidu. Ptolemej je obavljao i mjerenja. Zakon prema kojemu se svjetlost lomi pronašao je 1621. godine Holandancin W. Snellius (Snel van Royen, 1580. ili 1591—1626); današnji oblik tog zakona objavio je 1637. godine R. Descartes (1596—1650) u djelu *La Dioptrique*. Prema tom zakonu, pri prolazu iz jednoga sredstva u drugo (npr. iz zduha u vodu, staklo, sol itd.) svjetlost se lomi tako da se upadna zraka, okomica na granicu između sredstava na mjestu upada i slomljena zraka nalaze u istoj ravnini (ravnina upada) te da je omjer sinusâ kutova upada i loma za ista dva sredstva stalna veličina za svaki kut upada

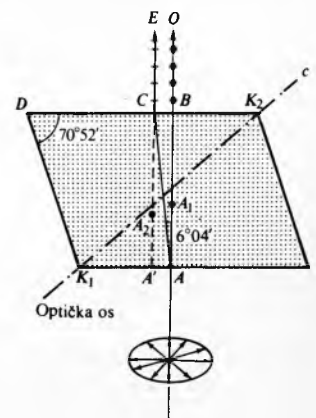
(v. *Optika*). Ch. Huygens je pokazao da je omjer tih sinusâ jednak omjeru brzine svjetlosti u sredstvu iz kojega ona dolazi i brzine u sredstvu u koje svjetlost ulazi. Huygensovi izvodi vrijede za longitudinalno i za transverzalno valovito gibanje. Prema tom zakonu loma od jednoga snopa upadnih zraka nastaje jedan snop lomljenih zraka. Posebno, ako svjetlost pada okomito na granicu dvaju sredstava, ona nepromijenjenim smjerom nastavlja dalje svoj put u drugom sredstvu.

Otkriće dvoloma. Sredinom XVII st. bili su iz Islanda u Kopenhagen dopremljeni veliki, potpuno prozirni kristali kalcita (CaCO_3). Na njima je E. Bartholinus (Bartholin; 1629—1698) opisao 1669. godine nove pojave koje se prema Snelliusovu zakonu loma nisu mogle očekivati niti protumačiti. Pojava dvoloma može se razmotriti na romboedar sasma prozirnoga kalcita, koji se može iskalati zbog odlične kalavosti kalcita smjerom romboedarskih ploha u romboedar omeđen sa šest istovrsnih romba (sl. 1). Pada li snop svjetlosti U okomito na jednu od tih ploha u točki A , pojavit će se u kalcitu dva snopa O i E . Snop O će nepromijenjenim smjerom nastaviti svoj put kroz kalcitni romboedar, izaći iz njega u točki B na suprotnoj paralelnoj plohi i nastaviti okomito na nju nepromijenjenim smjerom širenje uzduhom. Snop će E unatoč okomitom upadanju u točki A izmijeniti svoj smjer širenja u kalcitu od točke A prema točki C ; izašavši u točki C , širit će se u uzduhu smjerom paralelno s prvim snopom. Od jedne zrake, kako se obično kaže, nastale su na taj način dvije zrake jednakoga intenziteta. Ovu, do 1669. godine sasma nepoznatu pojavu nazvali su *dvolom*, a prozirne kristale kalcita s Islanda *islandski dvolomac*.



Sl. 1. Razdvajanje snopa svjetlosti U u dvolomnom kristalu na ordinarni snop O i ekstraordinarni snop E

Na sl. 2 predložen je presjek K_1DK_2 sa sl. 1. U njegovoj se ravnini šire kroz kalcit obje zrake AB i AC , koje su u njemu nastale zbog dvoloma. Ako se u točki A nalazi otvor kroz koji svjetlost okomito pada na kalcit, oko, koje se nalazi s druge strane kalcita, vidjet će taj otvor dvostruko. Oko u koje dolaze zrake vidjet će otvor u protivnom smjeru od smjera zraka. Vidjet će dakle otvor u točki A , jer je ona u produžetku jedne zrake u suprotnom njenom smjeru; isto tako vidjet će oko sliku tog otvora i u točki A' , jer je ona u produžetku druge zrake. Slično će se vidjeti udvostručeno sve što se kroz kalcit



Sl. 2. Zbog dvoloma u kalcitu vidi se točka A dvostruko, u A_1 i A_2 , točnije u A_1 i A_2