

ŠTRUKTÚRA A FYZIKÁLNE VLASTNOSTI ANORGANICKÝCH LÁTOK*

MIROSLAV ZIKMUND

Ústav anorganickej chémie Slovenskej akadémie vied v Bratislave

Základné pojmy teórie chemickej štruktúry vznikli približne pred 100 rokmi. Roku 1852 E. Frankland spozoroval, že atómy jednotlivých prvkov majú určitú ohraničenú spôsobilosť zlučovať sa s atómami iných prvkov, ktorú nazval ich mocenstvom (valenciou). Roku 1858 F. A. Kekulé a A. S. Couper nezávisle od seba zaviedli do chémie pojem valenčnej väzby medzi zlúčenými atómami. V tom istom čase A. M. Butlerov po prvý raz použil termín chemická štruktúra, ktorý podrobne objasnil r. 1861.

Chemickou štruktúrou nazval Butlerov rozmiestenie väzieb medzi atómami v molekule látky. Keďže vlastnosti molekuly sú určené vlastnosťami zlúčených atómov, ich počtom a chemickou štruktúrou (spôsobom ich spojenia a usporiadania), možno z vlastností látky usudzovať na chemickú štruktúru jej molekúl. Pri objasňovaní vlastností látky dôležitú úlohu má poznanie vzájomného vplyvu atómov viazaných v molekule jednak bezprostredne, jednak nepriamo prostredníctvom iných atómov.

Podľa štruktúrneho vzorca, ktorý je viac alebo menej výstižným grafickým zobrazením chemickej štruktúry, možno zasa naopak predvídať chemické a fyzikálne vlastnosti látky. Vzťahuje sa to napr. na chemické reakcie, ktoré sa skúmajú ako zmeny chemickej štruktúry reagujúcich molekúl, takže ich priebeh možno v chemických rovniciach tak isto opisovať štruktúrnymi vzorcami.

Jedným z najdôležitejších neskorších prínosov do teórie chemickej štruktúry bolo vypracovanie stereochemie, o ktoré sa nezávisle od seba pričínili J. H. van't Hoff a J. A. Le Bel, ktorí r. 1874 objasnili optickú aktivitu zlúčeníh uhlíka priestorovou izomériou. Aplikáciou stereochemie na oblasť anorganických zlúčeníh bola teória koordinačných zlúčeníh, pomocou ktorej asi pred 50 rokmi A. Werner objasňoval závislosť medzi chemickým zložením a vlastnosťami anorganických komplexných zlúčeníh. Wernerove názory na geometrické usporiadanie častíc v anorganických komplexných zlúčeníh sa potvrdili o 20 rokov neskoršie röntgenovou štruktúrnou analýzou.

Tieto v tých časoch empirické zistenia bolo možné vysvetliť a odôvodniť až po objasnení štruktúry atómov (E. Rutherford 1909, N. Bohr 1913), ktoré sa opiera o periodický zákon chemických prvkov D. I. Mendelejeva (1869). Keďže sa zistilo, že vlastnosti prvkov zákonite závisia od štruktúry ich atómov, robili sa pokusy o vypracovanie teórie chemickej väzby. Dôležitý pokrok

* Prednesené 3. júla 1959 na III. celoštátnej konferencii o anorganickej chémii v Bratislave.

sa dosiahol r. 1916, keď G. N. Lewis objasnil kovalentnú väzbu dvojicou elektrónov, ktorá je spoločná obidvom zlúčeným atómom, zatiaľ čo W. Kossel objasnil iónovú väzbu prechodom elektrónu z valenčnej sféry jedného atómu do valenčnej sféry druhého atómu. Roku 1927 položil sa základ pre vypracovanie dvoch významných aplikácií kvantovej mechaniky na riešenie problému chemickej väzby, a to metódy valenčných väzieb (W. Heitler, F. London) a metódy molekulových orbitov (E. U. Condon).

Využitím elektrónovej teórie štruktúry atómov, kvantovomechanickej teórie chemickej väzby, ako aj rozmanitých fyzikálnych metód výskumu, napr. röntgenovej štruktúrnej analýzy, spektrálnych, magnetochemických a iných metód, doplnil, spresnil a preveril sa náš obraz o chemickej štruktúre látok a o závislosti jednotlivých ich vlastností od ich chemickej štruktúry [12, 14, 22, 25, 58, 60, 66, 71]. Klasická štruktúrna teória sa pri tom obohatila o rad nových pojmov. Napríklad z pôvodného pojmu stechiometrického mocenstva vznikli okrem pojmov kovalentnej a iónovej väzby aj pojmy väzby koordinačnej, vodíkovej, van der Waalsovej, kovovej, ako aj pojem iónového mocenstva, oxydačného čísla, koordinačného čísla, väzbovosti, zlomkového náboja a i.

Klasická štruktúrna teória, opierajúca sa o pojem stechiometrického mocenstva a vychádzajúca z predpokladu, že všetky látky sú zložené z molekúl, t. j. častíc zložených z konečného vždy toho istého počtu zlúčených atómov, ktoré ako celok nemajú elektrický náboj, správne objasňovala predovšetkým vlastnosti organických zlúčenín, pretože prevažná väčšina organických látok vo všetkých skupenstvách i v sústavách (roztokoch) skutočne obsahuje diskrétné molekuly, pričom väzbovosť zlúčených atómov väčšinou odpovedá ich predtým zistenému mocenstvu. Keďže táto teória umožnila organickým chemikom interpretovať experimentálne výsledky a plánovať nové pokusy, podnietila prudký rozvoj organických syntéz.

Naproti tomu jej vplyv na rozvoj anorganickej chémie bol podstatne menší, predovšetkým preto, lebo v anorganickej chémii pripadá na molekulové zlúčeniny iba malá časť látok (napr. v prípade tuhých látok len asi 2 % [6, 11]), zatiaľ čo prevažná časť anorganických látok je zložená z iónov, atómov alebo komplexov. Pritom ani pojem stechiometrického mocenstva nepostačoval na objasnenie veľkej rozmanitosti väzieb medzi atómami v anorganických zlúčeninách. Preto nevyhnutným dôsledkom nekritického prenášania ideí o štruktúre organických zlúčenín na anorganické látky boli rozpory medzi vlastnosťami zlúčenín očakávanými na základe takýchto formálne utvorených štruktúrnych vzorcov a medzi vlastnosťami reálnych látok.

Základným rozdielom štruktúrnej chémie anorganických látok v 20. storočí od štruktúrnej chémie 19. storočia je rozsiahle uplatnenie kryštalochémie a jej metód, umožňujúcich merať vzdialenosti medzi atómami, usudzovať o ich

rozmeroch a spôsobe väzby a určovať ich vzájomné usporiadanie. Experimentálne výskumy uskutočnené za posledné desaťročia ukázali, že štruktúra anorganických látok podstatne závisí od skupenstva. Spomedzi molekúl, jestvujúcich v plynnom skupenstve, len malá časť nemení podstatne svoju štruktúru pri zmenách skupenstva (napr. Cl_2 , CO_2 a i.). Iné molekuly v kvapalnom alebo tuhom skupenstve do takej miery na seba vzájomne pôsobia (napr. za vzniku vodíkových väzieb, ako je to v prípade vody, fluorovodíka, hydroxylamínu a pod.), že pôvodné diskkrétne molekuly viac alebo menej zanikajú, takže je správnejšie hovoriť o štruktúre látky ako súbore vzájomne na seba pôsobiacich molekúl.

V niektorých prípadoch vznikajú pri zmene skupenstva nové častice odlišného zloženia a štruktúry. Napríklad z plynného chloridu fosforečného PCl_5 sa v tuhom skupenstve utvorí hexachlorofosforečnan tetrachlorofosforečný $[\text{PCl}_4]^+[\text{PCl}_6]^-$, kým z plynného PBr_5 nevzniká kryštalický bromid fosforečný, ale bromid tetrabromofosforečný $[\text{PBr}_4]^+\text{Br}^-$. Oveľa častejšie sú však prípady, keď sa v tuhom skupenstve utvorí reťazcovitá, vrstevnatá, kostrovitá alebo koordináčna kryštalová štruktúra, prípadne prechodné útvary medzi týmito priestorovými usporiadaniami.

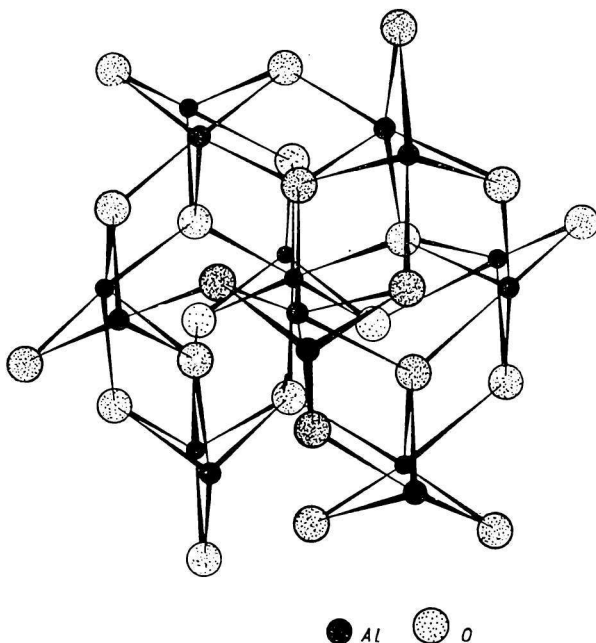
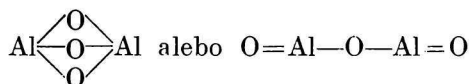
Látky s takouto štruktúrou jestvujú spravidla len v tuhom skupenstve. Niektoré z nich sa rozkladajú ešte pred zmenou skupenstva (MgCO_3), pri ostatných (napr. silikáty) dochádza pri zmene skupenstva k rozpadávaniu vrstevnatých alebo trojrozmerných útvarov na jednoduchšie častice (molekuly, ióny) [23]. Mnohé anorganické látky disociujú na ióny aj pri rozpúšťaní.

Zo stechiometrického vzorca nemožno spravidla bezprostredne usudzovať na štruktúru zlúčeniny [9, 10, 13, 32, 33, 58, 67]. Ako príklad možno uviesť kryštalické zlúčeniny všeobecného stechiometrického vzorca ABO_3 , kde A je katión a BO_3 je anión, z ktorých mnohé sa považovali za soli hypotetických metakyselín. Štúdium ich štruktúry ukázalo, že napríklad CaSiO_3 nie je metakremičitan vápenatý, keďže obsahuje cyklické ióny $\text{Si}_3\text{O}_9^{6-}$, a rovnako $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ z hľadiska štruktúry nie je metafosforečnan hlinitý, lebo je zložený z kruhových iónov $\text{P}_4\text{O}_{12}^{4-}$. Od metakyselín nie je odvodený ani MgSiO_3 , obsahujúci reťazcovité ióny $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$, ani MgTiO_3 alebo NaSbO_3 , pretože tieto dve látky neobsahujú nijaké izolované ióny, ale majú priestorovú štruktúru typu ilmenitu FeTiO_3 .

Naproti tomu v CaCO_3 sú izolované ióny CO_3^{2-} , ktoré sú s iónmi Ca^{2+} viazané iónovou väzbou za vzniku koordináčnej priestorovej štruktúry, kde ióny Ca^{2+} i CO_3^{2-} majú koordináčné číslo 6. Štruktúru uhličitanu vápenatého (napr. vo forme kalcitu) treba preto vyjadriť štruktúrnym vzorcom $\text{Ca}^{2+}(\text{CO}_3)_3^{2-}$,

prípadne $\{\text{Ca}(\text{CO}_3)_6\}$, avšak nie $\text{Ca} \begin{array}{c} \diagup \text{O} \diagdown \\ \diagdown \text{O} \diagup \end{array} \text{C}=\text{O}$, ktorý by poukazoval na to,

že uhličitan vápenatý je zložený z molekúl o veľkom dipólovom momente, pričom atóm vápnika je k dvom atómom kyslíka viazaný kovalentnými väzbami, takže všetky tri atómy kyslíka nie sú rovnocenné. V skutočnosti takéto molekuly za nijakých podmienok nejstávajú. Podobne nejstávajú molekuly v kryštalickom kysličníku hlinitom (korund), kde atómy Al a O tvoria kostrovitú štruktúru (obr. 1), ktorú možno charakterizovať vzorcom $\{\text{AlO}_2\}$, avšak nie vzorcami



Obr. 1. Kryštalová štruktúra kysličníka hlinitého (korundu) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$.

Zatiaľ čo zloženie molekúl (v plynnom skupenstve) sa vo všetkých prípadoch podriaďuje stechiometrickým zákonom, t. j. atómové koncentrácie možno charakterizovať celými číslami, v prípade tuhých látok je spravidla možné vo väčšom alebo menšom rozsahu meniť ako koncentrácie základných atómov, iónov, prípadne molekúl, tak aj koncentrácie prímiesí. Vznikajú pri tom kryštalické fázy premenného zloženia rozličného typu (substitučné, intersticiálne, subtraktívne). Stupeň kolísania pomeru atómových koncentrácií závisí od charakteru chemickej väzby medzi atómami, od veľkosti a tvaru stavebných častíc kryštálu, od typu kryštálovej mriežky a nepriamo aj od

teploty a tlaku. Veľmi významnú úlohu pri tom má spôsob vzniku, resp. prípravy tuhej látky [2, 3, 7, 8, 33, 34, 38, 39, 41, 42, 48, 54].

Teória kryštalických fáz premenného zloženia má blízky vzťah k teórii reálnych kryštálov, v ktorých na rozdiel od ideálnych kryštálov dochádza k porušeniu pravidelného periodického opakovania polôh stavebných častíc kryštálu v priestore. Keďže tieto poruchy majú podstatný vplyv na mnohé vlastnosti látok (polovodiče, luminescencia, heterogénna katalýza a i.), vznikol pred štvrtstoročím nový smer výskumu závislosti vlastností, citlivých voči takýmto poruchám kryštálovej štruktúry, od povahy porúch v reálnom kryštále. Povaha porúch závisí často pri tom istom chemickom zložení látky a pri rovnakých kryštalografických charakteristikách (symetria, priestorová grupa) aj od spôsobu prípravy, na čo treba brať ohľad pri syntéze látok s vopred určenými vlastnosťami [41, 49, 57, 59].

Pretože vlastnosti látok zákonite závisia od ich chemickej štruktúry, je zrejmé, že nestačí hovoriť len o vlastnostiach tej-ktorej látky vo všeobecnosti, ale treba vždy konkrétne povedať, o aké skupenstvo, prípadne o akú sústavu (napr. roztok) ide. V prípade chemických vlastností [4, 20, 21, 63, 64, 65] treba brať do úvahy štruktúru nie jedinej, izolovanej, nereagujúcej molekuly, ale celého súboru reagujúcich molekúl, včítane prostredia, a to nie v statickom, ale v dynamickom stave. Pri posudzovaní fyzikálnych vlastností látok sú pomery obvykle jednoduchšie, takže mnohé fyzikálne vlastnosti, ako sú dipólové momenty molekúl, refrakcia, optická aktivita, absorpcia svetla, magnetické vlastnosti, termodynamické vlastnosti a i., možno priamo využiť na zisťovanie štruktúry látok [17, 29, 40, 55, 65]. Pri niektorých vlastnostiach sa však súčasne uplatňuje viac faktorov, takže odvodzovanie závislostí je zložitejšie. Jednako aj v takýchto prípadoch sa dajú zistiť určité všeobecné zákonitosti vzťahujúce sa na závislosť vlastností látok toho-ktorého typu od charakteru chemických väzieb medzi zlúčenými atómami a od ich priestorového usporiadania.

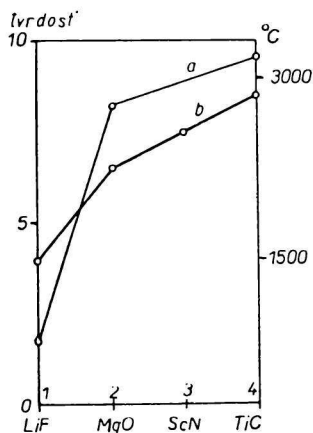
Početné vlastnosti (teplota topenia, teplota varu, tvrdosť, štiepatelnosť, rozpustnosť a i.) závisia od súdržnosti väzieb medzi zlúčenými atómami. V anorganických látkach sa vyskytuje nielen takmer rýdzo iónová a rýdzo kovalentná väzba, ale aj prechodné typy väzieb či už medzi týmito dvoma krajnými prípadmi alebo smerom ku kovovej väzbe. Zriedkavejšie sa vyskytujú van der Waalsove väzby.

V prípade *teploty topenia* [6, 26, 31, 38, 39, 44, 53, 54, 68, 71] vzájomná súdržnosť atómov závisí predovšetkým od povahy chemických väzieb, od medziatómových vzdialeností, od nábojov iónov, od ich koordinačného čísla, od polarizačných vlastností iónov, od ich pomerných veľkostí (tienenie) a od existencie voľných elektrónov vo valenčnej sfére zlúčených atómov.

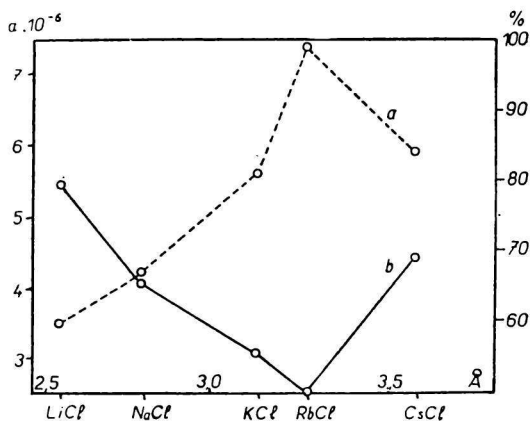
Súdržnosť sa oslabuje kmitavými pohybmi spôsobenými zahrievaním, pri

ktorých (ak ide o iónový kryštál) jednotlivé ióny stále viac vnikajú do poľa susedných iónov s rovnakým nábojom, pričom dochádza k ich vzájomnému odpudzovaniu. Obzvlášť sa uplatňuje predovšetkým vzájomná odpudivosť málo polarizovateľných katiónov. Pri určitej teplote, odpovedajúcej teplote topenia, dochádza k vzájomnému oddialeniu odpudzujúcich sa rozkmitaných katiónov, čo má za následok vznik neusporiadaného stavu sprevádzaného expanziou vzniknutej taveniny.

Veľkosť tohto odpudzovania klesá s klesajúcim nábojom katiónu, s rastúcim polomerom katiónu, so stúpajúcou polarizovateľnosťou katiónu, určenou jeho polomerom a elektrónovou štruktúrou, a so stúpajúcim pomerom počtu aniónov ku katiómom.



Obr. 2. Závislosť teploty topenia (a) a tvrdosti (b) od nábojov zlúčených iónov.



Obr. 3. Závislosť koeficienta stlačiteľnosti (a) a percenta zaplnenia priestoru (b) od medziiónovej vzdialenosti v chloridoch alkaličných kovov.

Teplota topenia iónových kryštálov závisí predovšetkým od nábojov iónov, ktoré pri približne rovnakých ostatných podmienkach (typ zlúčeniny, iónové polomery, polarizovateľnosť iónov) majú určujúci vplyv na teploty topenia zlúčenín (obr. 2).

	°C		Å		Å
LiF	870	(Li ⁺)	0,78	F ⁻	1,33)
MgO	2800	(Mg ²⁺)	0,74	O ²⁻	1,36)
NaCl	801	(Na ⁺)	0,98	Cl ⁻	1,81)
CaS	2000	(Ca ²⁺)	1,04	S ²⁻	1,82)
CaF ₂	1360	(Ca ²⁺)	1,04	F ⁻	1,33)
ThO ₂	3050	(Th ⁴⁺)	0,95	O ²⁻	1,36)

V rade zlúčenín, kde stúpa náboj katiónov, avšak náboj aniónu sa nemení, začína sa jednak uplatňovať zvýšený polarizačný účinok katiónu na anión, pričom väzba postupne nadobúda kovalentný charakter a namiesto iónových zlúčenín začínajú sa tvoriť molekuly priťahované navzájom van der Waalsovými silami, jednak dochádza k stále väčšiemu tieneniu katiónu aniónmi. Keďže stúpanie náboja iónu spôsobuje zvyšovanie teploty topenia, naproti tomu spomínané dva javy majú opačný účinok, podľa prevládajúceho vplyvu týchto antagonistických účinkov teplota topenia v takomto rade spočiatku stúpa a po dosiahnutí maxima na niektorej zo zlúčenín postupne klesá.

°C	°C	°C	°C	°C	°C
NaF 980	MgF ₂ 1396	AlF ₃ 1040	SiF ₄ plyn	PF ₅ plyn	SF ₆ plyn
Na ₂ O 920	MgO 2800	Al ₂ O ₃ 2030	SiO ₂ 1710	P ₂ O ₅ 563	SO ₃ 16,8

Zvýšenie náboja aniónu spôsobuje obvykle zvýšenie teploty topenia látky.

Zvýšením polomeru katiónu sa jednak zníži jeho polarizačný účinok na anióny, jednak sa zmenší možnosť tienenia aniónmi, čím sa podporí zvýšenie teploty topenia. Naproti tomu súčasným zväčšením medziiónovej vzdialenosti klesá vzájomná príťažlivosť iónov. Okrem toho treba brať do úvahy aj zvýšenú polarizovateľnosť katiónov s väčšími iónovými polomermi, ktoré sa jednak odpudzujú menej než katióny s menšími polomermi, jednak sa v nich môžu indukovať dipóly, pričom ión-dipólová príťažlivosť znižuje odpudivé sily, čo tak isto vplýva na zníženie teploty topenia. Výsledný účinok je spravidla stúpanie teploty topenia, ak nenastanú ďalšie komplikácie (zmena charakteru väzby v dôsledku rozdielnych štruktúr atómov alebo rozdielnych elektronegativít, zmena typu kryštálovej štruktúry v dôsledku zmeny pomeru iónových polomerov a i.).

°C	°C	°C	°C	°C
BeCl ₂ 440	MgCl ₂ 708	CaCl ₂ 772	SrCl ₂ 873	BaCl ₂ 955
BeO 2530	MgO 2800	CaO 2580	SrO 2430	BaO 1923
CO ₂ plyn	SiO ₂ 1710	TiO ₂ 1820	ZrO ₂ 2677	ThO ₂ 3050

S medziiónovou vzdialenosťou súvisia nielen polarizačné vlastnosti iónov, ale aj mnohé iné vlastnosti zlúčenín (obr. 3, 4).

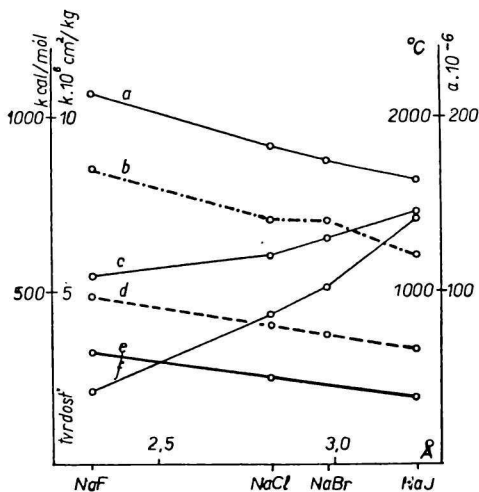
Polarizovateľnosť ($\alpha \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3$) iónov závisí nielen od ich iónových polomerov, ale aj od ich elektrónovej štruktúry [25, 37].

Li ⁺	0,03	Na ⁺	0,24	K ⁺	1,00	Rb ⁺	1,50	Cs ⁺	2,48
Be ²⁺	0,01	Mg ²⁺	0,10	Ca ²⁺	0,60	Sr ²⁺	0,90	Ba ²⁺	1,69
Ag ⁺	1,9	Tl ⁺	3,9	Zn ²⁺	0,5	Cd ²⁺	1,15	Pb ²⁺	3,6
F ⁻	0,81	Cl ⁻	2,98	Br ⁻	4,24	J ⁻	6,45	O ²⁻	3

Vo všeobecnosti platí pravidlo, že katióny s väčšou polarizovateľnosťou a s rovnakými iónovými polomerami znižujú teploty topenia zlúčenín.

	°C	°C	°C	°C	°C
RbF	760	RbNO ₃ 305	Mg ₂ SiO ₄ 1900	SrO 2430	SrSiO ₃ 1580
TlF	327	TlNO ₃ 206	Zn ₂ SiO ₄ 1509	PbO 888	PbSiO ₃ 766

Obdobne aj zvýšenie polarizovateľnosti aniónov má za následok pokles teploty topenia zlúčenín (obr. 4). Niektoré anomálie, napríklad v prípade sírníkov, selenidov a teluridov, spôsobené sú tvorbou defektných štruktúr.



Obr. 4. Závislosť mriežkovej energie (*a*), teploty varu (*b*), koeficienta tepelnej rozťažnosti (*c*), teploty topenia (*d*), tvrdosti (*e*) a koeficienta stlačiteľnosti (*f*) od medziiónovej vzdialenosti pri halogenidoch sodných.

Okrem polarizovateľnosti treba brať do úvahy aj zmenu koordinačného čísla. Viac polarizovateľné ióny, zlúčené navzájom väzbou, ktorá sa blíži ku kovalentnej, majú obvykle nižšie koordinačné čísla. Ich zlúčeniny majú spravidla nižšie teploty topenia.

CuCl	k. č. 4	medziiónová vzdialenosť	2,34 Å	430 °C
NaF	k. č. 6	medziiónová vzdialenosť	2,31 Å	995 °C
AgJ	k. č. 4	medziiónová vzdialenosť	2,82 Å	558 °C
NaCl	k. č. 6	medziiónová vzdialenosť	2,81 Å	800 °C

Zníženie teploty topenia podporujú aj valenčné *d*-elektróny prechodných kovov a *s*-elektróny iónov typu Pb²⁺ (Sn²⁺, Bi³⁺ a i.), ktoré sa nezúčastňujú chemickej väzby [44, 47].

ZnO	k. č. 4	medziiónová vzdialenosť	1,96 Å	—	1975 °C
CuO	k. č. 4	medziiónová vzdialenosť	1,95 Å	<i>d</i> -elektróny	1230 °C
CdO	k. č. 6	medziiónová vzdialenosť	2,35 Å	—	1450 °C
PbO	k. č. 4	medziiónová vzdialenosť	2,30 Å	<i>s</i> -elektróny	886 °C

Dôležitým faktorom vplyvujúcim na teploty topenia zlúčenín je súmernosť iónov. Ióny s väčšou súmernosťou pri podobných rozmeroch zvyšujú teplotu topenia.

	°C		°C		°C		°C
KCl	776	AgCl	455	NaClO ₄	482	AgClO ₄	486
KNO ₃	334	AgNO ₃	212	NaClO ₃	248	AgClO ₃	230

Osobitnou skupinou látok, ktoré sa vyznačujú vysokými teplotami topenia a súčasne aj vysokou tvrdosťou, sú intersticiálne fázy. Tieto ich vlastnosti sú podmienené tým, že sa v kryštálovej štruktúre základných kovov, ktoré samy osebe sú ťažko taviteľné a značne tvrdé, zväčší percento zaplnenia priestoru malými atómami B, C, N alebo Si za vzniku kryštalických fáz premenného zloženia (boridov, karbidov, nitridov alebo silicidov).

	°C		°C		°C
Ta	3260	V	1993	Hf	2503
TaC	4150 ± 150	VN	2320	HfC	4160 ± 150

Tvrdosť látok je do značnej miery ovplyvnená rovnakými faktormi ako teplota topenia [6, 26, 38, 39, 43, 44, 46, 54, 69, 71, 75]. Rozdiely sú spôsobené odlišnou povahou týchto dvoch vlastností. Pri posudzovaní tvrdosti podľa Mohsa rýpaním tuhého telesa tvrdším predmetom sa určitá oblasť zlúčených atómov na povrchu telesa vyrýpne alebo presunie. Odpor, ktorý sa pri tomto procese musí prekonať, je pri izotypických kryštáloch tým väčší, t. j. kryštalické teleso je tým tvrdšie, čím väčšia je jeho mriežková energia. V súhlase s tým tvrdosť iónových zlúčenín je tým väčšia, čím väčší je náboj iónov a čím menšia je medziiónová vzdialenosť (obr. 2, 4).

Obdobný, i keď menší vplyv ako v prípade teploty topenia má na tvrdosť aj koordinačné číslo. Keďže sa však so zmenou koordinačného čísla spravidla mení aj charakter chemickej väzby a medziiónová vzdialenosť, výsledný účinok nie je vždy rovnaký.

Napokon *s*-elektróny a *d*-elektróny, ktoré sa nezúčastňujú chemickej väzby, majú záporný vplyv nielen na teplotu topenia, ale aj na tvrdosť.

Ostatné faktory, ktoré zvyšovali teplotu topenia, spôsobujú zníženie tvrdosti. Najdôležitejším z nich je charakter chemickej väzby. Kryštalické látky, v ktorých sú atómy navzájom viazané kovalentnými väzbami, sú spravidla

veľmi tvrdé (diamant, SiC). Pri kovalentných zlúčeninách tvrdosť (rovnako ako aj teplota topenia) klesá so zväčšovaním medziatómovej vzdialenosti obdobne ako pri iónových zlúčeninách.

C—C	C—Si	Si—Si	Ge—Ge
1,54 Å	1,89 Å	2,35 Å	2,43 Å
10,0	9,5	7,0	6,0

Iónové zlúčeniny sú vo všeobecnosti menej tvrdé než kovalentné zlúčeniny. Touto rozdielnosťou v účinku chemickej väzby možno objasniť, prečo napríklad pomerne mäkký kyslíčnik vápenatý (tvrdosť 4) sa topí pri oveľa vyššej teplote než tvrdý korund (tvrdosť 9) (obr. 1) a pod.

Naproti tomu kovalentná väzba v molekulách alebo v komplexných iónoch nemá nijaký vplyv na tvrdosť. V takomto prípade je tvrdosť určená väzbami medzi molekulami alebo iónmi. Tvrdosť látok obsahujúcich komplexné, prípadne jednoduché ióny je určená predovšetkým ich nábojom a medziiónovými vzdialenosťami a do určitej miery aj ich polarizovateľnosťou, koordinačným číslom a vlastnou súmernosťou. Ak molekuly sú navzájom pútané veľmi slabými van der Waalsovými silami, tvrdosť je nízka.

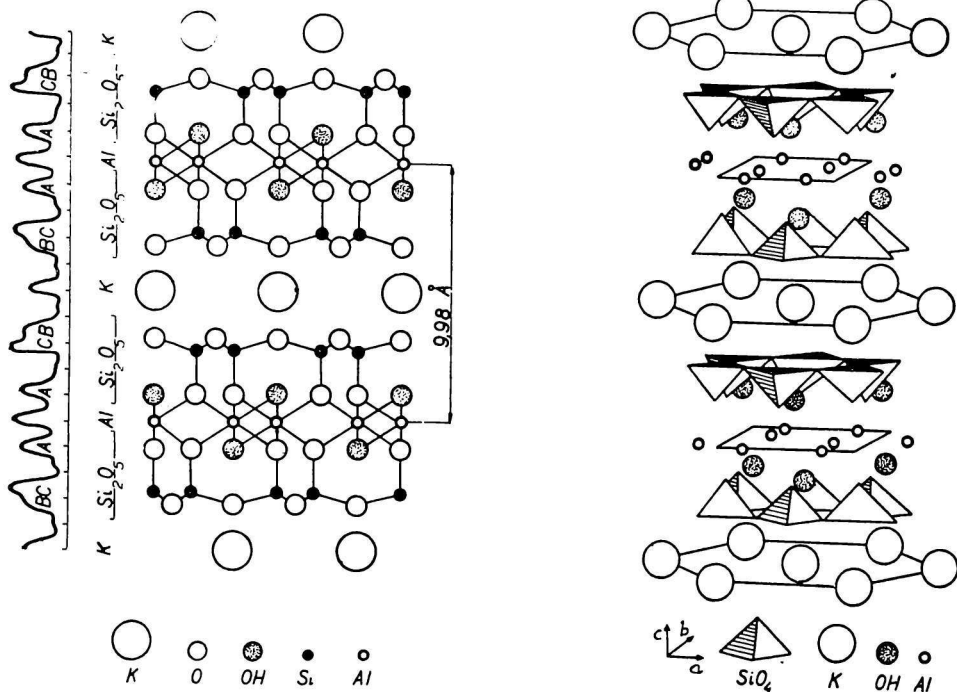
Vzťahuje sa to aj na zlúčeniny s vrstevnatou štruktúrou [19]. Napríklad muskovit (obr. 5) je zložený z vrstiev utvorených z oktaedrickej hliniko-kyslíkovej siete (kde hliník má koordinačné číslo 6), po obidvoch stranách ktorej je tetraedrická kremíko-kyslíková sieť, v ktorej 1/4 atómov kremíka je štatisticky nahradená atómami hliníka. (Kremík i hliník tu majú koordinačné číslo 4.) Všetky vrcholy vonkajších tetraedrických sietí sú orientované k prostrednej oktaedrickej sieti. Tetraedrické siete sú s oktaedrickou sieťou spojené do spoločnej vrstvy tak, že vrcholy tetraédrov každej kremíko-kyslíkovej siete spolu s hydroxylovými skupinami oktaedrickej siete tvoria spoločnú vrstvu. Vo vrcholoch, ktoré sú spoločné pre oktaedrickú i tetraedrickú sieť, umiestené sú namiesto skupín OH atómy O.

Pretože v štruktúre muskovitu je v prostriedku každého štvrtého tetraédra kyslíkových atómov namiesto atómu Si atóm Al, ktorý má o jeden kladný náboj menej, kyslíkové atómy po obidvoch stranách vrstvy sú záporne nabité. Súdržnosť jednotlivých vrstiev, ktoré sú na seba paralelne uložené, sprostredkujú draselné ióny, ktoré obsadzujú priehlbieniny medzi 12 kyslíkovými atómami (šiestimi z hornej a šiestimi z dolnej vrstvy). Keďže medzi draselným iónom a každým jednotlivým kyslíkovým atómom v okolí pôsobí len 1/12 celkovej elektrostatickej príťažlivosti, súdržnosť týchto vrstiev je pomerne malá. V dôsledku toho má muskovit tvrdosť len 2—3.

Ak sa záporný náboj kyslíkových atómov zvýši na dvojnásobok tým, že sa pomer hliníkových atómov ku kremíkovým atómom v tetraedrickej sieti zvýši na 1/2, potrebné je zväčšiť aj náboj katiónu na 2+. (Počet jednomocných ka-

tiónov nemožno zväčšiť na dvojnásobok, pretože množstvo priehľbenín sa nemenilo.) Tým stúpne elektrostatická príťažlivosť medzi katiónom (napr. Ca^{2+} , ako je to v margarite) a každým z kyslíkových atómov na dvojnásobok (t. j. na 1/6). V súhlase s tým aj tvrdosť margaritu sa zväčší na $3\frac{1}{2}$ –5.

Naproti tomu v pyrofyllite sú v tetraedrickej sieti len atómy kremíka, takže všetky kyslíkové atómy sú elektricky neutrálne. Jednotlivé vrstvy sú navzájom pútané iba veľmi slabo van der Waalsovými silami, v dôsledku čoho pyrofyllit má tvrdosť 1–2.



Obr. 5. Kryštálová štruktúra muskovitu.

Ak sa v pyrofyllite časť katiónov Al^{3+} v oktaedrickej sieti nahradí štatisticky rozmiestnenými katiónmi Mg^{2+} , ako je to v montmorillonite, kyslíkové atómy v ich okolí nadobudnú úmerný záporný náboj. Tento však pôsobí do oblasti mimo vrstvy z väčšej vzdialenosti, než to bolo v muskovite. Katióny, ktoré ho neutralizujú, pričom spájajú jednotlivé vrstvy navzájom, sú preto pútané menej pevne, takže môže dochádzať k výmene katiónov (na rozdiel od muskovitu). S ohľadom na to montmorillonit má síce oniečo väčšiu tvrdosť než pyrofyllit, avšak je mäkší než muskovit.

S charakterom chemických väzieb a s priestorovým usporiadaním stavebných častíc v kryštále priamo súvisí aj štiepatelnosť [71]. Ak sa v kryštále

vyskytujú v určitých smeroch paralelné vrstvy atómov pospájané menej pevne, je možné takto usmernenu mechanickou silou rozdeliť kryštál pozdĺž týchto smerov na viac alebo menej tenké platničky. Napríklad muskovit a podobné vrstevnaté kryštály sú výborne štiepatelné pozdĺž jednotlivých vrstiev, keďže medzi nimi pôsobia najslabšie chemické väzby (pozri aj projekciu elektrónovej hustoty kolmo na rovinu štiepatelnosti na obr. 5). Podobne grafit je veľmi ľahko štiepatelný pozdĺž sietí uhlíkových atómov, ktoré sú pútané len van der Waalsovými silami.

Ak sú v kryštále všetky atómy viazané rovnako pevne, štiepnou plochou je tá rovina, v ktorej je potrebné roztrhnúť čo najmenší počet väzieb; napríklad v prípade diamantu je to plocha (111). Štiepatelnosť je tým obťažnejšia, čím sú väzby pevnejšie.

Ak tuhá látka nie je zložená z iónov, ale je vybudovaná z nekonečných reťazcov alebo vrstiev viazaných kovalentnými väzbami, molekuly vody spravidla nespôsobujú jej rozpúšťanie, ale v závislosti od jej štruktúry sa viac alebo menej sorbujú.

Napríklad v prípade montmorillonitu a iných vrstvovitých aluminosilikátov sa v priestoroch medzi jednotlivými vrstvami okrem vymeniteľných katiónov vyskytuje spravidla aj premenlivé množstvo molekúl vody. Keďže molekuly vody sú pútané elektrostatickými silami (napr. ku katiónom ión-dipólovou väzbou), možno ich vymeniť za také polárne molekuly (napr. amoniak), pri ktorých sa charakter väzby podstatne nezmení. Naproti tomu nie je možné nahradiť ich nepolárnymi molekulami alebo atómami.

Nepolárne molekuly sa môžu sorbovať do takých tuhých látok, ktoré majú trojrozmernú kryštalovú štruktúru, pričom ich kryštalová kostra je prestúpená kanálovými pórmí. Spomedzi aluminosilikátov takúto štruktúru majú početné zeolity, v ktorých aluminosilikátová kostra tvorí v celom kryštále periodicky sa opakujúce dutiny navzájom pospájané kanálmi. Tieto dutiny sú obvykle zaplnené premenlivým počtom molekúl vody (často až 30), ktoré možno zahrievaním a evakuovaním z dutín reverzibilne úplne odstrániť bez toho, že by sa aluminosilikátová kostra zborčila.

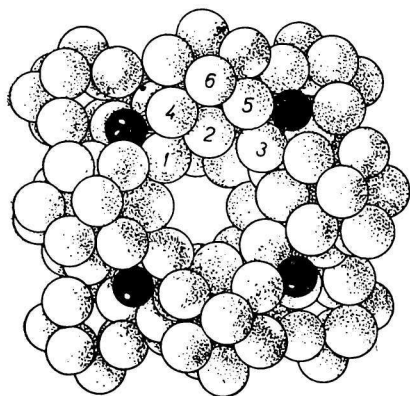
Pretože kostra zeolitov je štála, i keď neobsahujú vodu, môžu do ich dutín a kanálov vniknúť nielen iné polárne molekuly, ale aj nepolárne molekuly, lebo pre ich jestvovanie v dutinách nie je nevyhnutná elektrostatická príťažlivosť, hoci zeolity tak isto obsahujú vymeniteľné katióny a neutralizujúce tetraédre AlO_4^{5-} .

Keďže je možné pripraviť zeolity s definovanými priermi kanálov (obr. 6), pričom sa sorbujú len molekuly s rozmermi menšími, než je prierez kanálov (obr. 7), využíva sa táto vlastnosť napr. v plynovej chromatografii na selektívne kvantitatívne oddeľovanie („preosievanie“) rozličných plynov zo zmesí v závislosti od veľkosti a tvaru ich molekúl. V niektorých zeolitoch používaných

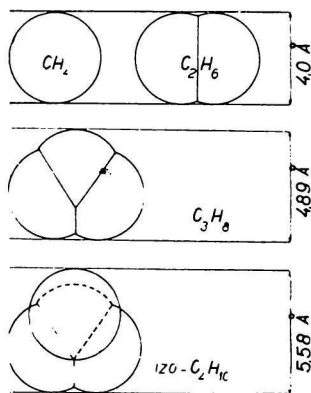
ako *molekulové (kryštálové) sitá* [1, 2, 3, 48] pripadá na dutiny a kanály veľká časť celkového objemu kryštálu.

zeolit	objem dutín	priemer kanálov	sorbuje napr.
faujasit	56 %	6,0 Å	izoparafíny, aromáty
chabasit	50 %	4,9 Å	n-parafíny
Na-mordenit	33 %	4,0 Å	C_2H_6 , CH_4 , CO
levynit	40 %	3,8 Å	N_2 , H_2 , Ar

Pri *rozpúšťaní* kryštálu dochádza k rozrušovaniu väzieb v kryštálovej štruktúre, pričom prebieha vzájomné pôsobenie častíc rozpustenej látky s molekulami rozpúšťadla spravidla za vzniku komplexov. Faktory, ktoré podporujú priebeh týchto procesov, podporujú aj rozpúšťanie [6, 24, 25, 30, 45, 61, 70].



Obr. 6. Model kryštálovej štruktúry syntetického zeolitu, v ktorom dutiny o priemere 11,4 Å sú pospájané kanálmi o priemere 4,2 Å.



Obr. 7. Kritické rozmery niektorých štandardných molekúl používaných na stanovenie rozmerov kanálov v kryštálových sitách.

Vo všeobecnosti soľ bude vo vode rozpustná vtedy, ak energia hydratácie iónov bude väčšia než mriežková energia kryštálu. Keďže tieto dve veličiny nezávisia od rozmerov iónov rovnakým spôsobom, niet jednoznačnej závislosti medzi rozpustnosťou a iónovými polomerami. Pretože hydratácii podliehajú ióny, avšak nie neutrálne atómy, rozpustnosť klesá so stúpajúcou kovalentnosťou väzby medzi atómami.

V prípade halogenidov alkalických kovov a obdobných zlúčenín dosahuje rozpustnosť v rade solí s rovnakým katiónom (aniónom), avšak s rozdielnymi aniónmi (katiónmi) minimum vtedy, keď anión a katión majú približne rovnaké polomery. So stúpajúcim rozdielom polomerov rozpustnosť stúpa. Pri LiCl, LiJ, NaBr, NaJ je zvýšenie rozpustnosti podmienené oslabením príťažlivých síl medzi katiónmi a aniónmi v kryštálovej štruktúre v dôsledku veľkých odpudivých síl medzi aniónmi, ktoré sa navzájom takmer dotýkajú.

Naproti tomu KF, RbF, CsF sú viac rozpustné v dôsledku zníženia kompaktnosti štruktúry, keďže z hľadiska pomeru iónových polomerov by už mali kryštalovať v štruktúrnom type CsCl, avšak kryštalujú v štruktúrnom type NaCl.

Zväčšenie náboja iónov prudko znižuje rozpustnosť, keďže mriežková energia so stúpaním náboja iónov vzrastá rýchlejšie než energia hydratácie. Minimum rozpustnosti sa dosahuje spravidla pri zlúčeninách malých katiónov a malých aniónov v atómovom pomere 1 : 1.

Rozpustnosť veľmi závisí aj od typu štruktúry. Zlúčeniny s koordinačnou štruktúrou sú rozpustné horšie než zlúčeniny s vrstevnatou štruktúrou (ZnCl₂, MgCl₂).

Pri zväčšovaní pomeru počtu aniónov k počtu katiónov dochádza k polarizácii aniónov a k tieneniu katiónov, a to tým viac, čím väčší je náboj katiónov, čím väčší je pomer iónových polomerov aniónov a katiónov a čím väčšia je polarizovateľnosť aniónov. V rovnakom smere sa znižuje aj sklon molekúl k elektrolytickej disociácii, t. j. vzrastá pravdepodobnosť uchovania vzniknutých molekulových zoskupení v roztoku.

V závislosti od pomeru polarizovateľnosti aniónu k polarizovateľnosti vody a od polarizačných vlastností katiónu možno rozoznávať štyri prípady vplyvu elektrónovej štruktúry iónov na rozpustnosť.

Ak sa anión polarizuje ľahšie než voda (napr. Cl⁻, OH⁻), v látkach so silne polarizujúcimi a polarizovateľnými katiónmi (t. j. s malými iónovými polomerami, veľkým nábojom a s valenčnou sférou nezakočenou, napr. Mn²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, alebo 18 elektrónovou, napríklad Zn²⁺, Cd²⁺, Ag⁺, prípadne 18 + 2 elektrónovou, napríklad As³⁺, Sb³⁺ a pod.), mriežková energia vzrastá rýchlejšie než energia hydratácie. Takéto látky budú menej rozpustné než analogické soli obsahujúce slabo polarizujúce katióny (t. j. s veľkými iónovými polomerami, s malým nábojom a s 8 elektrónovou valenčnou sférou).

Spomedzi dvoch solí, ktoré obsahujú silne polarizujúci katión (napr. Ag⁺), avšak jedna má anión deformovateľný ľahšie než molekula vody (napríklad Cl⁻), kým v druhej je anión deformovateľný ťažšie (napríklad F⁻), rozpustnejšia bude druhá z nich (fluorid).

Obdobne budú kysličníky alebo sírniky Zn²⁺ alebo Cd²⁺ menej rozpustné než analogické zlúčeniny Mg²⁺ alebo Ca²⁺, pretože ióny O²⁻ a S²⁻ sa polarizujú ľahšie než voda.

Vo všeobecnosti v zlúčeninách silno polarizujúcich, avšak slabo polarizovateľných katiónov so silno polarizovateľnými aniónmi nedochádza k vzájomnej deformácii iónov, takže tieto zlúčeniny sú spravidla dobre rozpustné. Naproti tomu v zlúčeninách silno polarizovateľných a silno polarizujúcich katiónov so silno polarizovateľnými aniónmi sa tvorí väzba s kovalentným charakterom, v dôsledku čoho rozpustnosť zlúčenín klesá.

Polarizácia iónov a molekúl má podstatný vplyv aj na vznik mnohých iných vlastností látok. Ako príklad možno uviesť *piezoelektrické vlastnosti* [27, 28, 50—52, 72—74] dielektrických kryštálov (napr. α -kremeňa, sfaleritu, turmalínu a i.).

Piezoelektrický efekt je tým väčší, čím väčšia je spôsobilosť dipólovej štruktúry reagovať na vonkajšie elektrické pole alebo na mechanickú deformáciu. V dôsledku toho v kryštálovej štruktúre piezoelektrických kryštálov sa spravidla vyskytujú ľahko deformovateľné atómové zoskupenia, ako sú pyramídy, tetraédre, deformované oktaédre a i. Priaznivý vplyv má zvyšovanie napätia v štruktúre v dôsledku deformácie väzbových uhlov a dĺžky väzieb. Ťažko deformovateľné atómové zoskupenia, napr. rovinný trojuholník, nepodporujú vznik piezoelektrického javu.

Keďže veľkosť piezoelektrického efektu závisí od veľkosti permanentného dipólu lokalizovaného na takýchto diskretných atómových skupinách, je potrebné, aby tieto skupiny boli acentrické, pričom jednotlivé dipóly nesmú byť v kryštálovej štruktúre usporiadané antiparalelne. V súhlase s tým piezoelektrické kryštály majú heterodezmickú štruktúru prevažne s ión-dipólovými a polárnymi väzbami (s charakterom prechodným medzi iónovou a kovalentnou väzbou). Preto obvykle obsahujú ľahko polarizovateľné ióny, ktoré majú slabý polarizačný účinok (napr. Cl^- , J^- , O^{2-} , S^{2-} , Na^+ , Cs^+ , Ag^+ , Ba^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zr^{4+}) a ťažko polarizovateľné ióny, ktoré majú veľký polarizačný účinok (napr. Be^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Ti^{4+} , Pb^{4+} , Nb^{5+}).

Nevyhnutným dôsledkom takejto kryštálovej štruktúry je, že piezoelektrické kryštály nemajú stred súmernosti. Treba však pripomenúť, že nie všetky acentrické kryštalické látky majú piezoelektrické vlastnosti. Zo štatistického hodnotenia doteraz známych piezoelektrických kryštálov vyplýva, že piezoelektrické vlastnosti možno očakávať pri kryštáloch, ktoré svojou symetriou prináležia do niektorej z takých priestorových grúp, v ktorých môžu jestvovať stabilné dipólové štruktúry tvorené elementárnymi (permanentnými alebo indukovanými) dipólmi. Sú to predovšetkým tieto priestorové grupy:

D_2^4 — $P2_12_12_1$, C_2^2 — $P2_1$, C_{2v} — Pca , C_{2v}^9 — Pna , $D_4^{4,8}$ — $P4_{1,3}2_1$, D_4^2 — $P42_1$, $D_3^{6,6}$ — $C3_{1,2}2_1$, C_1 — $P1$. Toto kritérium nie je však postačujúce, lebo symetriu uvedených grúp môžu mať aj štruktúry, v ktorých nie sú nijaké permanentné dipóly a indukované dipóly sú slabé. Vo všeobecnosti možno výskyt nových piezoelektrických kryštálov predvídať predovšetkým v tých skupinách látok s analogickou štruktúrou, kde aspoň jedna z nich má pozorovateľné piezoelektrické vlastnosti.

Osobitnou skupinou piezoelektrických kryštálov sú *seignettoelektrické (feroelektrické) kryštály* [5, 56, 62, 74, 76], pomenované podľa Seignettovej (Rochelovej) soli $\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, medzi ktoré patrí napr. KH_2PO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Li}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, BaTiO_3 , $\text{ClCH}_2 \cdot \text{COONH}_4$ a i. Seignettoelektrické vlast-

nosti sú podmienené vznikom spontánnej elektrickej polarizácie, pri ktorej sa elektrické dipóly štruktúrnych zložiek kryštálu orientujú v určitej oblasti kryštálu všetky jedným smerom aj bez účinku vonkajšieho elektrického poľa. Smer polarizácie je možné zmeniť dostatočne veľkým vonkajším poľom. Dielektrická konštanta seignettoelektrických látok veľmi závisí od teploty a od napätia vonkajšieho elektrického poľa.

Na spontánnu elektrickú polarizáciu má rušivý vplyv tepelné kmitanie orientovaných častíc. Pri zvyšovaní teploty dosiahne pri určitej teplote (tzv. Curieovej teplote) neusporiadaný kmitavý pohyb takú energiu, že spontánna polarizácia zanikne. Táto zmena je vratná, pričom vznik (prípadne zánik) alebo zmena smeru spontánnej polarizácie v kryštále je spravidla spojená so zmenou kryštálovej štruktúry (t. j. s fázovým prechodom za vzniku novej polymorfnej modifikácie).

Keďže tvorba vzájomne nekompensovaných dipólov pri spontánnej polarizácii je dôsledkom vzniku nerovnocenných vzájomne nekompensovaných chemických väzieb, musia byť atómy v kryštálovej štruktúre seignettoelektrických látok navzájom viazané orientovanými polárnymi väzbami. Seignettoelektrické látky s vodíkovými väzbami obsahujú spravidla acentrické atómové zoskupenia, napr. tetraedrické ióny $[\text{NH}_4]^+$, $[\text{SO}_4]^{2-}$, $[\text{BeF}_4]^{2-}$, $[\text{PO}_4]^{3-}$, prípadne zalomené retazcové ióny $[\text{ClCH}_2\text{.COO}]^-$, $[\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_6]^{2-}$ a i. Naproti tomu seignettoelektrické kryštály, v ktorých kyslíkové atómy sú usporiadané do oktaédrov, treba očakávať medzi takými látkami, kde v oktaedrických dutinách medzi kyslíkovými atómami sú dostatočne malé katióny s elektrónovou štruktúrou inertných plynov.

Takéto pomery sú v kryštáloch zloženia ABO_3 so štruktúrou perovskitu. Možnosť posunu katiónov A a B v oktaedrických dutinách medzi kyslíkovými atómami závisí predovšetkým od stesnania iónov v štruktúre, t. j. od ich vzájomných kontaktov, ktoré v prípade štruktúry typu perovskitu je určené vzťahom

$$t = \frac{r_A + r_B}{\sqrt{2}(r_O + r_B)},$$

kde r_O , r_A , r_B sú polomery odpovedajúcich iónov. Pri t blízkom 1 kryštál má seignettoelektrické vlastnosti, naproti tomu pri t značne menšom než 1 nadobúda antiseignettoelektrické vlastnosti.

Ióny sú na sebe tesne uložené pri $t = 1$. Ak $t > 1$, voľne uložené sú katióny B (napr. v prípade KNbO_3 a BaTiO_3); ak $t < 1$, voľne umiestené sú katióny A (napr. v seignettoelektrických kryštáloch KTaO_3 a PbTiO_3 , ako aj v antiseignettoelektrických kryštáloch PbZrO_3 , NaNbO_3 , PbHfO_3 , NaTaO_3 , CeAlO_3 , CeCrO_3 a i.). Dostatočne voľné katióny sú seignettoaktívne, t. j. môžu sa pri zmene teploty posúvať pozdĺž osí súmernosti a podmieňovať fázové premeny.

Napríklad BaTiO_3 nad Curieovou teplotou (120°C) je kubický. Keďže atómy Ti^{IV} sú uložené uprostred oktaedrickej dutiny tvorenej kyslíkovými atómami, neprejavuje sa nijaká špecifická orientácia polárnych väzieb $\text{Ti}-\text{O}$. Ak teplota klesne pod 120°C , atóm Ti^{IV} začína sa posúvať k jednému z kyslíkových atómov, pričom sa pozorovateľne vyčleňujú pyramidálne skupiny TiO_5 . Väzby $\text{Ti}-\text{O}$ vo vzniknutej tetragonálnej modifikácii BaTiO_3 nie sú už rovnocenné a nie sú navzájom kompenzované.

Pretože v kubickej modifikácii BaTiO_3 všetky tri osi súmernosti sú na seba kolmé a sú navzájom rovnocenné, atóm Ti^{IV} sa môže s rovnakou pravdepodobnosťou posúvať pozdĺž ľubovoľnej z nich. V dôsledku toho pri fázovom prechode vzniká spravidla v tetragonálnej modifikácii množstvo oblastí (domén) s navzájom kolmými smermi spontánnej elektrickej polarizácie. Domény sú v kryštále rozmiestené neusporiadane, preto ich spontánna polarizácia sa navonok neuplatňuje. Pri zahriatí BaTiO_3 nad Curieovu teplotu, keď kryštál prestáva byť seignettoelektrickým, zanikajú aj domény.

Typ polarizácie	Kryštál	t	Seignettoaktívny kation
seignettoelektrická	KNbO_3	1,05	B
	BaTiO_3	1,03	
antiseignettoelektrická	KTaO_3	1,00	A
	PbTiO_3	0,98	
	PbZrO_3	0,90	
	NaNbO_3	0,86	

Curieova teplota seignettoelektrických kryštálov je tým vyššia, čím menšie sú mriežkové konštanty a čím vyšší je polarizačný účinok a náboj seignettoaktívneho kationu. V súhlase s tým možno Curieovu teplotu ovplyvňovať rozličnými prímiesami za vzniku kryštalických fáz premenného zloženia (tuhých roztokov).

Mnohé seignettoelektrické kryštály majú aj vlastnosti polovodičov. Ako *polovodiče* [15, 16, 18, 35, 36, 49] sa však chová oveľa rozsiahlejšia skupina látok.

Polovodiče sú väčšinou tuhé látky, v ktorých sú atómy navzájom pospájané prevažne kovalentnými väzbami za vzniku reťazcovej, sieťovej alebo kostrovitej kryštálovej štruktúry. Pritom je nevyhnutné, aby aspoň jeden zo zlúčených prvkov sa väzby zúčastňoval elektrónmi *s* a *p*, prípadne len elektrónmi *p*. Preto anorganické polovodiče obsahujú aspoň jeden prvok patriaci do IV. až VII. skupiny periodickej sústavy (s výnimkou prechodných kovov). Ak sú

v polovodiči zlúčené aj atómy prvkov, ktoré majú nezaplnené valenčné orbity alebo valenčné elektróny nezúčastňujúce sa na tvorbe väzby, polovodičový charakter sa uchováva, ak tieto atómy nie sú navzájom priamo viazané.

Ak je známy hoci len jeden polovodič s určitým typom kryštálovej štruktúry a s určitým spôsobom väzby medzi atómami, ľubovoľná iná látka s analogickými charakteristikami bude tak isto polovodičom. V súhlase s tým skupiny látok s polovodičovými vlastnosťami možno odvodiť substitúciou jedného z prvkov jeho analógom v periodickej sústave (napr. PtO—PtS), ďalej ľubovoľným iným typom substitúcie atómami s iným oxidačným číslom za súčasnej kompenzácie oxidačných čísiel (napr. zámenu dvoch Cd^{II} v Cd₂Te₂ za Ag^I a In^{III} v AgInTe₂ alebo zámenu Mg₂Sn za LiMgSb).

Vlastná vodivosť polovodičov vzniká prerušením niektorých väzieb medzi zlúčenými atómami účinkom vonkajších vplyvov (teplom, svetlom). Keďže počet prerušených väzieb stúpa s teplotou, vodivosť polovodičov tak isto rastie so zvyšovaním teploty (na rozdiel od kovov, kde je to naopak). Pri prerušení väzby sa uvoľní elektrón, ktorý je nositeľom záporného náboja, a súčasne vznikne tzv. diera ako nositeľ kladného náboja lokalizovaný na atóme, z ktorého sa uvoľnil elektrón. Účinkom vonkajšieho elektrického poľa prebieha pohyb elektrónov ku kladnému pólu. Súčasne dochádza aj k „putovaniu“ dier k zápornému pólu, a to tak, že niektorý z elektrónov v susednej väzbe preskočí na atóm s dierou umiestený bližšie ku kladnému pólu, čím obnoví pôvodne prerušenú väzbu. V dôsledku toho diera na tomto atóme zanikne a utvorí sa nová diera na atóme bližšom k zápornému pólu. Pohyb dier je teda tak isto spôsobený putovaním elektrónov, a nie premiestovaním atómov v kryštálovej štruktúre.

Keďže mechanizmus vodivosti závisí nielen od povahy väzieb v kryštálovej štruktúre, ale aj od povahy prímiesi (tzv. nevlastná vodivosť), potrebné je venovať osobitnú pozornosť štúdiu porúch kryštálovej mriežky polovodičov, ako aj ich stechiometrickému zloženiu s ohľadom na existenciu kryštalických fáz premenného zloženia.

V niektorých polovodičoch (napr. Si, Ge, SiC, PbS, Tl₂S, UO₂) možno v závislosti od charakteru prímiesi vyvolať ako vodivosť typu *n* (elektrónová vodivosť spôsobená donormi elektrónov, napr. prímiesou Sb v Ge), tak aj vodivosť typu *p* (dierová vodivosť spôsobená akceptorom elektrónov, napr. prímiesou In v Ge). Niektoré polovodiče prejavujú iba vodivosť typu *n* (V₂O₅, TiO₂, Al₂O₃, ZnO, CdSe, Ag₂S a i.) alebo iba typu *p* (napr. MnO, CoO, SnO, Ag₂O, Cu₂O, Se, Te). V každom polovodiči existujú spravidla súčasne obidva mechanizmy vodivosti — vlastný (veľmi závislý od teploty) i nevlastný (takmer nezávislý od teploty).

Keďže okrem kryštalických polovodičov uvedeného typu poznáme i kvapalnú polovodiče (napr. Tl₂S má vlastnosti polovodiča aj po roztopení; elek-

trónovú vodivosť prejavuje roztok sodíka alebo draslíka v kvapalnom amoniaku a i.), a okrem toho sú polovodičmi aj viaceré organické látky (ftalocyanín a jeho deriváty, metylénová modrá, kryštalová violet, antracén a i.), je zrejme, že spomínané zákonitosti nezahŕňujú celú oblasť polovodičov. Preto je potrebné ďalšie podrobné štúdium závislosti elektrických, magnetických, optických, termických a iných vlastností polovodičov od ich chemickej štruktúry, ktoré umožní vedome a zámerne vyhľadávať nové polovodiče tak, aby mali optimálne vlastnosti z hľadiska každej jednotlivaj oblasti použitia.

LITERATÚRA

1. Barrer R. M., *Die Trennung von Molekülen mit Hilfe von Kristallsieben*, Brennstoff-Chemie 35, 325—334 (1954). — 2. Barrer R. M., *Physical chemistry of some non-stoichiometric phases*, v knihe *Quelques problèmes de chimie minérale*, Bruxelles 1956, 21—82. — 3. Barrer R. M., *Some properties of water in crystals*, v knihe *Experientia Supplementum VII. XVI^e Congrès internationale de chimie pure et appliquée. Conférences plénières (Paris 12.—24. VII. 1957)*, Basel 1957, 113—133. — 4. Basolo F., Pearson R. G., *Mechanisms of inorganic reactions*, New York 1958. — 5. Belajev I. N., *Zavisimost segnetoelektričeskich svojstv kristallov tipa perovskita ot charaktera chimičeskoj svyazi*, Izv. Akad. nauk SSSR, ser. fiz. 22, 1436—1440 (1958). — 6. Bokij G. B., *Vvedenije v kristallochimiju*, Moskva 1954. — 7. Bokij G. B., *Učenieje o daltonidach i bertollidach v svete atomnoj teorii struktury kristallov*, Ž. neorg. chim. 1, 1150—1161 (1956). — 8. Bokij G. B., *K teorii daltonidov i bertollidov*, Ž. neorg. chim. 1, 1599—1606 (1956). — 9. Bokij G. B., *Strukturnyje typy chimičeskich sojedinenij*, Vestnik Mosk. univ. 1957, No. 2, 163—175. — 10. Bokij G. B., *Význam kryštalochemických výskumov pre chémiu komplexných zlúčenín*, Chem. zvesti 13, 744—759 (1959).

11. Bokij G. B., Bacanov S. S., *K voprosu o poňatii „molekula“*, Vestnik Mosk. univ. 1954, No. 5, 71—74. — 12. Brandenberger E., *Grundlagen der Werkstoffchemie. Ein Überblick über die Struktur und Konstitution der Werkstoffe*, Zürich 1947. — 13. Brandenberger E., *Die Klassifikation der chemischen Verbindungen auf stereochemischer Grundlage*, Chimia 2, 129, 149 (1948). — 14. Carman P. C., *Chemical constitution and properties of engineering materials*, New York 1949. — 15. Cidilkovskij I. M., *K voprosu ob ionnoj i gomeopolarnoj svyazi v poluprovodnikach*, Dokl. Akad. nauk SSSR 102, 737—740 (1955). — 16. Dixit K. R., *Restification and crystal structure*, Indian J. Phys. 30, 10—15 (1956). — 17. Dorfman J. G., *Magnitnyje svojstva i strojenije veščestva*, Moskva 1955. — 18. Goodman C. H. L., *The prediction of semiconducting properties in inorganic compounds*, Phys. and Chem. Solids 6, 305—314 (1958). — 19. Grim R. E., *Clay mineralogy*, New York 1953; *Mineralogija glin*, Moskva 1956. — 20. Grinberg A. A., *Puti objasnenija transvljanija*, Izv. sekt. platiny 28, 45—62, 122—125 (1954).

21. Grinberg A. A., *Nové údaje o kinetike substitučných reakcií a o vzájomnom vplyve koordinovaných skupín*, Chem. zvesti 13, 201—233 (1959). — 22. Hüchel W., *Anorganische Strukturchemie*, Stuttgart 1948; *Structural chemistry of inorganic compounds*, New York, I (1950), II (1951). — 23. Jesin O. A., *O strojenii rasplavlennych silikatov*, Uspechi chim. 26, 1375—1387 (1957). — 24. Kapustinskij A. F., Jacimirskij K. B., *Entropija ionov v kristalle i rastvorimost solej*, Ž. fiz. chim. 22, 1271—1279 (1948). — 25. Ketelaar J. A. A., *Chemical constitution*, Amsterdam 1958. — 26. Kiefer R., *Schwarzkopf P., Hartstoffe und Hartmetalle*, Wien 1953; *Tverdyje splavy*, Moskva 1957. — 27.

Kopeik V. A., *Pjezoelektričestvo i simmetrija kristallov*, Pervoje soveščanije po kristallochimii, referaty dokladov, Moskva 1954, 126. — 28. Kopeik V. A., *Osnovy kristallochimii pjezoelektričeskich kristallov*, Tezisy dokladov vtorogo soveščanija po kristallochimii, Moskva 1957, 39. — 29. Kremann R., Pestemer M., *Zusammenhänge zwischen physikalischen Eigenschaften und chemischer Konstitution*, Dresden 1943. — 30. Kurbatov V., *O prirode kristallov, 3. Mežduatomnoje sčepenije i rastvorimost solej*, Ž. obšč. chim. 20, 1333—1346 (1950).

31. Kutzelnigg A., *Die Schmelzpunkte der Alkalihalogenide als Funktion der Ionenradien*, Monatsh. Chem. 89, 459—468 (1958). — 32. Machatschki F., *Ordnungsprinzipien der anorganischen Stoffe*, Radex Rundschau 1952, 76—83, — 33. Makarov J. S., *K voprosu ob opredelenii poňatija chimičeskogo sojedinenija i obščej klassifikacii chimičeskich sojedinenij*, Ž. neorg. chim. 1, 1582—1596 (1956). — 34. Makarov J. S., *Sovremennyye kristallohimičeskije aspekty učenija N. S. Kurnakova o daltonidach i bertollidach*, Ž. neorg. chim. 1, 2032—2047 (1956). — 35. Mooser E., Pearson W. B., *Chemical bond in semiconductors*, Phys. Rev. 101, 1608—1609 (1956). — 36. Mooser E., Pearson W. B., *A „semiconductor bond“*, Rept. Meet. Semiconduct. Phys. Soc. 1956, 65—70. — 37. Nekrasov B. V., *Kurs obščej chimii*, Moskva 1955; *Všeobecná a anorganická chémia*, Bratislava 1956—1957. — 38. Nowotny H., *Strukturprobleme bei den Hartstoffphasen*, Radex Rundschau 1953, 41—50. — 39. Nowotny H., *La structure des produits durs et des alliages réfractaires*, Chim. ind. 74, 227—242 (1955). — 40. Nyholm R. S., *Magnetism and inorganic chemistry*, Quart. Revs. 7, 377—409 (1953); *Magnetizm i neorganičeskaja chimija*, Uspechi chim. 25, 517—544 (1956).

41. Ormont B. F., *Tverdyje fazy i sojedinenija peremennogo sostava v sovremennoj fizičeskoj chimii i kristallochimii*, v sborniku *Problemy fizičeskoj chimii I*, Moskva 1958, 139—155. — 42. Ormont B. F., *O fazach peremennogo sostava v kristallochimii poluprovodnikov*, Ž. neorg. chim. 4, 2295—2303 (1959). — 43. Povarenych A. S., *Zavisimost tverdosti mineralov ot sostojanija chimičeskoj svjazi*, Doklady Akad. nauk SSSR 112, 1098—1100 (1957). — 44. Povarenych A. S., *O sootnoščenii meždu tverdosťu i temperaturoj plavlenija mineralov*, Mineral. sbornik 12, 418 až 423 (1958). — 45. Povarenych A. S., *K voprosu o prirode rastvorimosti mineralov*, Zapiski Vsesojuz. miner. obščestva 87, 215—223 (1958). — 46. Povarenych A. S., *Tverdosť mineralov i opredelajuščije jeje faktory*, Zapiski Uzbekist. otd. Vsesojuz. miner. obščestva 87, 215—223 (1958). — 47. Povarenych A. S., *K voprosu o vlijanii neučastvujuščichsja v svjazi elektronov na svojstva kristallov*, Fedorovskaja sessija po kristallografii, Leningrad 1959, 64—67. — 48. Reed T. B., Breck D. W., *Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite type A*, J. Am. Chem. Soc. 78, 5972—5977 (1956). — 49. Rees A. L. G., *Chemistry of the defect solid state*, London 1954; *Chimija kristallov s defektami*, Moskva 1956. — 50. Rez I. S., Sonin A. S., Cepelevič E. E., Filimonov A. A., *Ekspperimentalnyje issledovanija po vyjavleniju novych pjezoelektrikov*, Kristallografija 4, 65—68 (1959).

51. Rez I. S., *Nekotoryje rezultaty poiska novych pjezoelektrikov*, Izv. Akad. nauk SSSR, ser. fiz. 22, 1472—1475 (1958). — 52. Rez I. S., *O nekotorych voprosach kristallochimii pjezoelektrikov*, Fedorovskaja sessija po kristallografii, Leningrad 1959, 74—75. — 53. Rogers S. E., *Melting mechanisms of ionic crystals*, Trans. Faraday Soc. 52, 884 (1956). — 54. Samsonov G. V., Umanskij J. S., *Tverdyje sojedinenija tugoplavkchich metallov*, Moskva 1957. — 55. Selwood P. W., *Magnetochemistry*, New York 1956; *Magnetochemija*, Moskva 1958. — 56. Sonin A. S., Želudev I. S., *Prostranstvennaja simmetrija i segnetoelektričeskije fazovyje perechody*, Fedorovskaja sessija po kristallografii, Leningrad 1959, 73—74. — 57. Stone F. S., *Lattice defects in ionic crystals*,

v knihe Garner W. E., *Chemistry of the solid state*, London 1955, 21—56. — 58. Syrkin J. K., *Sovremennoje sostojanije problemy valentnosti*, VIII. Mendelejevskij sjezd po obščej i prikladnoj chimii, Moskva 1959; *Uspechi chim.* 28, 903—920 (1959). — 59. Šatava V., *Poruchy krystalové mřížky a chemie tuhých hmot*, *Silikáty* 2, 365—379 (1958). — 60. Van Arkel A. E., *Molecules and crystals in inorganic chemistry*, London 1957.

61. Vasiljev V. P., *K voprosu o rastvorimosti ionnych sojedinenij*, *Ž. neorg. chim.* 3, 2053—2059 (1958). — 62. Venevcev J. N., Ždanov G. S., *Issledovanije svojstv i struktury nekotorych segnetoelektrikov*, Tezisy dokladov vtorogo soveščanija po kristallochimii, Moskva 1957, 18—19. — 63. Vlček A. A., *Vztah mezi elektronovou strukturou a elektrochemickým chováním anorganických látek*, v sborníku Konferencia o anorganickéj chémii, Bratislava 1955, 157—170. — 64. Vlček A. A., *Reaktivita a mechanismus substitučních reakcí anorganických komplexů*, v sborníku III. celoštátna konferencia o anorganickéj chémii, Bratislava 1959, 43—46; *Chem. listy* 53, 1239—1247 (1959). — 65. Voľkenštejn M. V., *Strojenije i fizičeskije svojstva molekul*, Moskva 1955. — 66. Wells A. F., *Structural inorganic chemistry*, Oxford 1950. — 67. Wells A. F., *Structural principles in solid inorganic compounds*, v sborníku *The vitreous state*, Sheffield 1955, 91—103. — 68. Weyl W. A., *Atomistic interpretation of the melting of simple compounds*, *J. Phys. Chem.* 59, 147—151 (1955). — 69. Weyl W. A., *Atomistic interpretation of the hardness of simple compounds*, *Centr. Glass Ceram. Res. Inst. Bull.* 5, 11—18 (1958). — 70. Wiessner H., *Über die Löslichkeit anorganischer Salze und ihre Beziehung zu den Ionenradien*, *Z. Elektrochem.* 62, 445—457 (1958).

71. Winkler H. G. F., *Struktur und Eigenschaften der Kristalle*, Berlin 1955. — 72. Wooster W. A., *The relation between piezoelectricity and crystal structure*, *Věstník Král. čes. spol. nauk, třída mat.-přir.* 1946, 1—11. — 73. Wooster W. A., *L'influence des molécules d'eau sur les propriétés physiques des hydrates cristallins*, *J. chim. phys.* 50, C 19 — C 25 (1953). — 74. Wooster W. A., *Physical properties and atomic arrangements in crystals*, *Repts. Progr. Phys.* 16, 62—82 (1953). — 75. Ždanov G. S., *Atomnaja struktura i chimičeskaja svjaz*, *Vestnik Mosk. univ.* 1957, No. 4, 61—78. — 76. Želudev I. S., Sonin A. S., *K voprosu o poiske novych segnetoelektrikov*, *Izv. Akad. nauk SSSR, ser. fiz.* 22, 1441—1444 (1958).