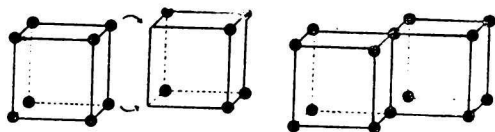
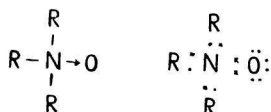


Podľa predstáv teórie o väzbách nepolárnych môžu byť osamelé dublety sdieľané aj iným atomom, ktorý nemá úplný oktet:



obr. 15.

Atom, ktorý elektróny dodáva, sa nazýva donor (t. j. darca), atom, ktorý elektróny prijíma, sa nazýva akceptor (prijemca). Vzniknutá väzba má ionogénnu povahu, preto sa často nazýva *väzba semipolárna*. Jej tvorba sa zväčša prejavuje vznikom tzv. slúčením komplexných, takže ju v literatúre niekedy nazývajú aj *väzba koordináčná*. Ak značíme elektrónový dublet, spôsobujúci chemickú väzbu čiarkou, treba semipolárnu väzbu znázorňovať šípkou smerujúcou k akceptoru:



(Pokračovanie).

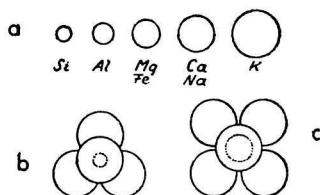
## Princíp štruktúry kremičitanov.

BLAHOŠLAV STEHLÍK

Kremičitany sa dajú rozdeliť podľa fyzikálnych vlastností do štyroch hlavných skupín: 1. ťažké bez nápadnej štiepatelnosti (napr. olivín alebo granát), 2. s nápadnou vláknitou štiepatelnosťou (asbest), 3. s nápadnou lístkovou štiepatelnosťou (slieda) a 4. ľahké bez nápadnej štiepatelnosti (živce). Medzi týmto prirodzeným rozdelením kremičitanov a ich empirickými vzorcami, ktoré sa odvodzujú od veľkého počtu čiastočne hypotetických kyselín kremičitých, niet súvislosti. Tak napr. od kyseliny metakremičitej sa odvodzuje diopsid  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ , ktorý má štiepatelnosť vyáknitú, mastec  $\text{H}_2\text{Mg}_3(\text{SiO}_3)_4$ , ktorý má štiepatelnosť lístkovú a leucit  $\text{KAl}(\text{SiO}_3)_2$ , ktorý patrí k živcom. Naproti tomu v tej istej skupine sú kremičitany odvodené od rozličných kyselín. Napr. k živcom patrí okrem spomenutého leucitu, ktorý sa odvodzuje od kyseliny metakremičitej, aj anortit  $\text{CaAl}_2(\text{SiO}_4)_2$ , ktorý sa odvodzuje od kyseliny ortokremičitej, a albit  $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ , ktorý sa odvodzuje od kyseliny trojkremičitej. Hoci posledné dva živce majú celkom odlišné složenie, tvoria spolu rad smesných kryštálov, zvaných plagioklasy.

Príčina uvedenej neshody spočíva v tom, že kremičitany sú nerozpustné a že sa preto nedá zistiť, z akých iónov sú skutočne složené. Rozriešenie tohto problému priniesla len röntgenometrická analýza a kryštálovej štruktúry. Táto analýza je veľmi ťažká, nakoľko priestorové vzorky kremičitanov obsahujú veľký počet atomov. Muselo sa postupovať súvislým radom výskumov tak, aby sa u jednoduchších nerastov zistili princípy štruktúry, ktoré potom uľahčovali analýzu složitejších nerastov.

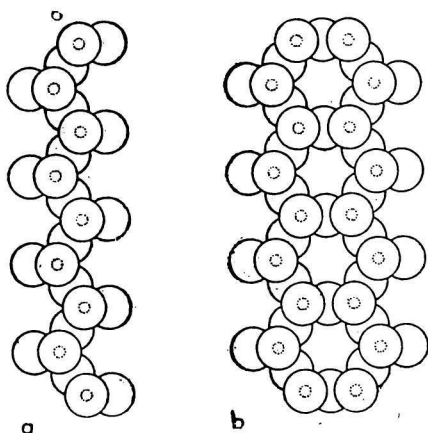
Pri analýze olivínu  $(Mg,Fe)_2SiO_4$  sa nadviazalo na poznatok o štruktúre kysličníka berýlnatého  $BeO$ , korundu  $Al_2O_3$  a chryzoberylu  $BeAl_2O_4$ . Tieto tri látky majú prakticky rovnaký index lomu a ich molekulové objemy sú k sebe v pomere 1 : 3 : 4, t. j. v pomere počtu kyslíkových iónov v molekule. To ukazuje, že kyslíkové ióny sa vzájomne dotýkajú v dokonalom stisnutí; zatiaľ čo malé katióny sa pomestia do medzier medzi nimi. Olivín má iba máličko menší index lomu a iba máličko väčší molekulový objem ako chryzoberyl. Aj v ňom sú teda kyslíkové ióny usporiadané podľa dokonalého stisnutia, lenže sú máličko od seba odtlačené katiónmi. Zo známych objemov iónov sa dá vypočítať, že ión  $Be^{2+}$ ,  $Al^{3+}$  alebo  $Si^{4+}$  sa zmestí do medzery medzi štvormi  $O^{2-}$  so-stavenými do štvorstenu, zatiaľ čo  $Mg^{2+}$  a  $Fe^{2+}$  iba do priestoru medzi šiestimi  $O^{2-}$  so-stavenými do osemstenu (obr. 1.). Väčšie katióny



sa do dokonalého stisnutia iónov  $O^{2-}$  už nezmetia. Každý  $O^{2-}$  je v kyslíkových štvorstenoach viazaný na  $Si^{4+}$  elektrostatickou valenciou  $\frac{4}{4} = 1$ , v kyslíkových osemstenoach na  $Mg^{2+}$  alebo  $Fe^{2+}$  elektrostatickou valenciou  $\frac{2}{6} = \frac{1}{3}$ . Zatiaľ čo jedna valencia  $O^{2-}$  je nasýtená kremíkom, druhá sa nasýti koordináciou troch  $Mg^{2+}$  (prípadne  $Fe^{2+}$ ). Štruktúra olivínu vyzerá teda tak, že kremíky obkolesené vždy štvormi kyslíkmi, so-stavenými do štvorstenu, tvoria komplexné anióny  $SiO_4^{4-}$ , ktoré sa v priestorovej mriežke striedajú s katiónmi tak, aby elektrické náboje všetkých iónov boli navonok kompenzované. Olivín možno označiť ako ortokremičitan. Spôsob usporiadania iónov podmieňuje síce určitú štiepatelnosť nerastu vo smeroch, kde súdržnosť hmotných častiek je najmenšia, nie je to však štiepatelnosť nápadná.

Veľký pokrok vo výskume kremičitanov podnietila analýza

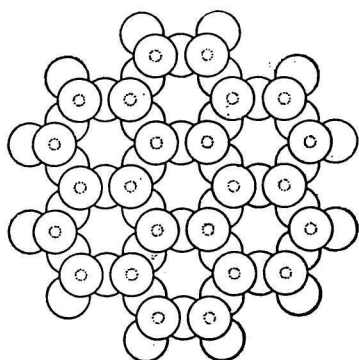
diopsidu  $\text{CaMg}(\text{SiO}_3)_2$ . Zvlášť priaznivé podmienky umožnili, že jeho štruktúra bola rozriešená čisto röntgenometricky. Zistilo sa, že kyslíkové štvorsteny okolo kremíkov sa spájajú do reťazí idúcich cez celý kryštál (obr. 2a). V reťazi majú vždy dva



štvorsteny jeden spoločný kyslík. Keďže každý štvorsten  $\text{SiO}_4$  má dva kyslíky spoločné s dvoma štvorstenmi susednými, patria mu tieto dva kyslíky iba z polovice. Chemické složenie celej reťaze je teda  $\text{SiO}_2 \cdot 2 \times \frac{1}{2} = \text{SiO}_3$ . Kyslíky, ktoré patria dvom štvorstenom, majú obidve valencie nasýtené. Naproti tomu kyslíky, ktoré patria iba jednému štvorstenu, sú nenasýtené. Ich záporné náboje sú kompenzované koordinovanými katiónmi, ktoré sú umiestnené medzi reťazmi. Nakoľko diopsid obsahuje reťazi  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  a nie voľné ióny  $\text{SiO}_3^{2-}$ , nesmie sa označovať ako metakremičitan. Pretože väzby medzi Si a O sú oveľa pevnejšie ako elektrické sily medzi reťazmi a koordinovanými katiónmi, štiepa sa nerast vo vláknach, v ktorých reťazi zostávajú neporušené.

U kremičitanov s nápadnou vláknitou štiepatelnosťou sa okrem jednoduchých reťazí vyskytujú i dvojité (obr. 2b), ako je tomu u amfibolov, napr. u tremolitu  $\text{H}_2\text{Ca}_2\text{Mg}_5\text{Si}_8\text{O}_{24}$ . Pretože polovica štvorstenov má so susednými štvorstenami spoločné vždy dva kyslíky a polovica tri, je chemické složenie reťaze  $\text{SiO}_2 + 2 \times \frac{1}{2} + \text{SiO}_{1+3 \times \frac{1}{2}} = \text{Si}_4\text{O}_{11}$ . Dva zo štyroch štvorstenov majú po dvoch nenasýtených kyslíkoch a dva po jednom. Vo štyroch štvorstenoch je teda šesť nenasýtených kyslíkov. Náboje reťazí  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$  sú opäť kompenzované koordinovanými katiónmi. Kremičitany s dvojitými reťazmi bývajú „vodnaté“. Neobsahujú však vodu, ale ióny  $\text{OH}^-$ , ktoré sa umiestia v reťazi do medzier v šesťčlenných kruhoch štvorstenov. Celkovú dvojitú reťaz tvorí potom anión  $[(\text{OH})\cdot\text{Si}_4\text{O}_{11}]_n^{7n-}$ . Vzorec tremolitu rozpisujeme preto na tvar  $\text{Ca}_2\text{Mg}_5(\text{OH}\cdot\text{Si}_4\text{O}_{11})_2$ .

Dvojitá refaz štvorstenov u amfibolov naznačuje prechod od jedorozmernej jednoduchej refaze u diopsidu k dvojrozmernej refazi u slied, kde sa štvorsteny spájajú do rovinatej vrstvy, ktorá prechádza celým kryštalom. (obr. 3). Pretože kaž-

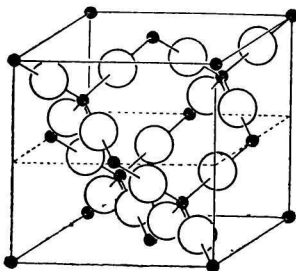


dý štvorsten má tri kyslíky spoločné so štvorstenmi susednými, je chemické složenie vrstvy  $\text{SiO}_4 + 3 \times \frac{1}{2} = \text{Si}_2\text{O}_5$ . V každom štvorstene je jeden voľný vrchol s nenasýteným kyslíkom. Celú vrstvu pokladáme preto za anión  $(\text{Si}_2\text{O}_5)_n^{2n-}$ , ktorého náboj je kompenzovaný koordinovanými kationmi. Tomuto složeniu odpovedá napr. vzorec petalitu  $\text{LiAl}(\text{Si}_2\text{O}_5)_2$ . Pretože pevnosť väzieb medzi Si a O vo vrstvách štvorstenov je väčšia ako elektrické sily medzi vrstvami a koordinovanými kationmi, štiepa sa nerast v lístkoch, v ktorých vrstvy štvorstenov zostávajú neporušené.

Všetky voľné vrcholy štvorstenov vo vrstve sú obrátené na tú istú stranu. U „vodnatých“ slied sa medzi voľnými vrcholmi vo strede šesťčlenných kruhov umiestujú ióny  $\text{OH}^-$ . Keď v šesťčlennom kruhu je  $\frac{6}{3}$  Si a 1 skupina OH, je potom vzorec celej vrstvy  $(\text{OH} \cdot \text{Si}_2\text{O}_5)_n^{3n-}$ , ako je tomu u masťca  $\text{Mg}_3(\text{OH} \cdot \text{Si}_2\text{O}_5)_2$ . Rovnobežne položené vrstvy bývajú najčastejšie usporiadané striedavo tak, že dve susedné sú k sebe obrátené buď šesťčlennými kruhmi nasýtených kyslíkov buď voľnými vrcholmi štvorstenov. Tým, že medzery v šesťčlenných kruhoch nasýtených kyslíkov u dvoch susedných rovín ležia proti sebe, vytvorí sa veľký priestor, do ktorého sa zapasujú veľké kationy ( $\text{K}^+$ ,  $\text{Co}^{2+}$ ). Jeden veľký kation pripadá potom na dva šesťčlenné kruhy a teda na skupinu  $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ . Malé kationy ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ) na rozdiel od veľkých sa umiestujú medzi vrstvami, ktoré sú k sebe obrátené voľnými vrcholmi štvorstenov. Ich počet sa spravuje iba požiadavkou kompenzovania elektrických nábojov. K príkladom sa vrátíme neskoršie.

Keď myšlienkový postup od jednoduchých štvorstenov u ťažkých kremičitanov bez nápadnej štiepateľnosti cez jednorozmerné reťazi u kremičitanov s vláknitou štiepateľnosťou k dvojrozmerným reťazom u kremičitanov s lístkovou štiepateľnosťou rozšírime do

ďalšieho rozmeru, pridáme k trojrozmiernej priestorovej reťazi u ľahkých kremičitanov bez nápadnej štiepatelnosti. Trojrozmerná reťaz vyplňuje celý kryštál tým spôsobom, že každý kyslík každého štvorstenu je spoločný so susednými. Chemické složenie reťaze je teda  $\text{SiO}_4 \times \frac{1}{2} = \text{SiO}_2$ . Priestorová reťaz  $(\text{SiO}_2)_n$  nemá náboj, nakoľko v nej niet nenasýtených kyslíkov. Priestorovú vzorku kristobalitu  $\text{SiO}_2$  ukazuje obr. 4.



Na otázku, prečo štyri prirodzené skupiny kremičitanov nie sú jednoducho charakterizované radikálmi  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_3$  (prípadne  $\text{Si}_4\text{O}_{11}$ ),  $\text{Si}_2\text{O}_5$  a  $\text{SiO}_2$ , možno odpovedať, že táto charakteristika siete jestvuje, lenže je zastretá rozličnými komplikáciami pri výklade empirických vzorcov.

Prvá komplikácia spočíva v tom, že v reťazách štvorstenov môže byť kremík čiastočne nahradený hliníkom. Veľkosť iónu  $\text{Al}^{3+}$  leží totiž pri rozmedzí, ktoré rozhoduje o tom, či ión môže koordinovať šesť iónov  $\text{O}^{2-}$  alebo iba štyri. Hliník sa preto vyskytuje v kremičitanoch ako voľný ión  $\text{Al}^{3+}$ , ktorý koordinuje šesť  $\text{O}^{2-}$  (napr. v granáte  $\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$ , i ako štvorsten  $\text{AlO}_4$ , ktorý čiastočne nahrádza štvorsteny  $\text{SiO}_4$  v sieťach. Keď sa v kyslíkových štvorstenoch ústredné ióny  $\text{Si}^{4+}$  čiastočne nahradia iónmi  $\text{Al}^{3+}$ , vznikne alebo sa zvýši záporný náboj siete. Napr. leucit má priestorovú sieť, v ktorej jedna tretina  $\text{Si}^{4+}$  je nahradená  $\text{Al}^{3+}$ . Sieť dostane tak záporný náboj, ktorý sa komenzuje kationmi  $\text{K}^+$  umiestnenými v jej dutinách. Počet kationov  $\text{K}^+$  je ekvivalentný počtu štvorstenov s ústrednými iónmi  $\text{Al}^{3+}$ . Vzorec leucitu písaný vo tvare  $\text{K}(\text{AlSi}_2\text{O}_6)$  ukazuje pomerom  $(\text{Al}+\text{Si}) : \text{O} = 3 : 6 = 1 : 2$  na typ  $\text{SiO}_2$ , ktorý je charakteristický pre ľahké kremičitany bez nápadnej štiepatelnosti.

Izomorfia albitu a anortitu súvisí s podobnosťou ich štruktúry. V priestorovej sieti albitu je vždy jeden zo štyroch kremíkov nahradený hliníkom a náboj siete je komenzovaný kationmi  $\text{Na}^+$  ktorých počet je ekvivalentný počtu ústredných iónov  $\text{Al}^{3+}$ . Vzorec albitu píšeme preto  $\text{Na}(\text{AlSi}_3\text{O}_8)$ . V priestorovej sieti anortitu sú zo štyroch kremíkov nahradené hliníkom dva a náboj siete je komenzovaný kationmi  $\text{Ca}^{2+}$ , ktorých počet sa rovná polovici počtu ústredných iónov  $\text{Al}^{3+}$ . Vzorec anortitu píšeme pre-

to  $\text{Ca}(\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_8)$ . U obidvoch nerastov je pomer  $(\text{Al}+\text{Si}) : \text{O} = 4 : 8 = 1 : 2$ , čo ukazuje na typ  $\text{SiO}_2$ . Ich smesné kryštaly (plagioklas) sa odvodzujú od albitu tak, že ióny  $\text{Na}^+$  sa postupne nahrádzajú iónmi  $\text{Ca}^{2+}$  za súčasnej ekvivalentnej náhrady ústredných iónov  $\text{Si}^{4+}$  iónmi  $\text{Al}^{3+}$ .

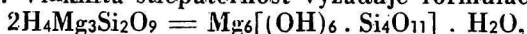
Natrolit  $\text{Na}_2(\text{Al}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  má opäť pomer  $(\text{Al}+\text{Si}) : \text{O} = 5 : 10 = 1 : 2$ . Jeho priestorová sieť je stavaná tak, že obsahuje dutiny vo tvare dlhých kanálov, v ktorých sú umiestnené ióny  $\text{Na}^+$  a molekuly  $\text{H}_2\text{O}$ . Lahkou výmenou slabo viazaných  $\text{Na}^+$  za ekvivalentné množstvo  $\text{Ca}^{2+}$  sa vysvetľuje, že natrolit a podobne stavané iné zeolity zmäčujú voľu a nemenia pritom svoj kryštalický tvar.

Bez röntgenometrickej analýzy sa dá ťažko vyložiť vzorec najmä u tých kremičitanov, kde sa hliník vyskytuje v obidvoch rozličných funkciách. Analýzou sled sa však našlo pozoruhodné pravidlo: Keď medzi rovinnými sieťami niet veľkých katiónov, sú v sieti iba kremíky, ako je tomu u pyroflylitu  $\text{Al}_2[(\text{OH})_2.\text{Si}_4\text{O}_{10}]$ . Náboj veľkého katiónu  $\text{K}^+$ , ktorý prilieha k šesťčlenným kruhom kyslíkov v dvoch susedných rovinných sieťach, býva kompenzovaný nahradením jedného zo štyroch ústredných iónov  $\text{Si}^{4+}$  iónom  $\text{Al}^{3+}$ , ako je tomu u muskovitu  $\text{Al}_2[(\text{OH})_2.\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{K}$ , a podobne náboj katiónu  $\text{Ca}^{2+}$  nahradením dvoch zo štyroch  $\text{Si}^{4+}$  iónmi  $\text{Al}^{3+}$ , ako je tomu u margaritu  $\text{Al}_2[(\text{OH})_2.\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}]\text{Ca}$ . Naproti tomu malé katióny nemajú vplyv na slozenie siete. Napr. od muskovitu sa odvodí štruktúra flogopitu  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2.\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{K}$  jednoduchou zámennou  $2\text{Al}^{3+}$  za  $3\text{Mg}^{2+}$ . Sú však i nerasty, kde pomer  $\text{Si} : \text{Al}$  v sieti nie je celistvý, ako je tomu u bititu  $(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_{2-3}[(\text{OH})_2.\text{(Si,Al)}_4\text{O}_{10}]\text{K}$ .

Vlastnosti kremičitanov s lístkovou štiepateľnosťou sú závislé na ich štruktúre. U mastenca  $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2.\text{Si}_4\text{O}_{10}]_2$ , kde chýbajú veľké katióny, je štiepateľnosť veľmi ľahká a lístky sú ohľadné. U muskovitu  $\text{Al}_2[(\text{OH})_2.\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]\text{K}$ , kde veľké katióny bránia kĺzaniu vrstiev, je štiepateľnosť ťažšia a lístky sú pruhované. U margaritu  $\text{Al}_2[(\text{OH})_2.\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_{10}]\text{Ca}$  je štiepateľnosť ešte ťažšia a lístky sú krehké. Táto trojica príkladov ukazuje, že postupným nahradzovaním ústredných iónov  $\text{Si}^{4+} \rightarrow (\text{Si}_3\text{Al})^{4+} \rightarrow (\text{Si}_2\text{Al}_2)^{4+}$  sa pevnosť vrstiev zoslabuje.

Druhá komplikácia, ktorá v empirickom vzorci zastiera správne vyjadrenie pomeru kremíkov ku kyslíkom zúčastneným na stavbe štvorstenov je počítanie kyslíkov. Röntgenometrická analýza ukázala, že skupiny  $\text{OH}$  nebývajú viazané na  $\text{Si}$ , ako to bolo vyložené u tremolitu a mastenca. Každý vodíkový atom ukazuje na kyslík, ktorý sa neúčastní na štvorstenej stavbe. Napr. štyri vodíky vo vzorci kaolinitu  $\text{H}_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_9$  ukazujú na štyri skupiny  $\text{OH}$ . Zo vzorca upraveného na tvar  $\text{Al}_2[(\text{OH})_4.\text{Si}_2\text{O}_5]$  je zrejme štruktúra so štvorstenovými vrstvami. Vodík v kremičitane môže však byť i súčasťou vody. Napr. vzorec chrysotilu

$H_4Mg_3Si_2O_9$  nesmie sa rozpisat analogicky s kaolinitom na tvar  $Mg_3[(OH)_4 \cdot Si_2O_5]$ , pretože tento nerast nemá listkovú štiepatelnosť. Vlákmitá štiepatelnosť vyžaduje formuláciu



z ktorej sú zrejme dvojité reťazi štvorstenov. Medzi reťazmi, ktoré majú pri povrchu veľký počet hydroxylov, je malá súdržnosť. Preto sa chrysotil (podstatná súčiastka obchodného asbestu) štiepa ľahšie ako iné amfiboly.

Kombinovanie pravidiel pre výklad empirického vzorca ukazuje tento príklad: Mezoilit  $H_{18}Na_2Ca_2Al_6Si_9O_{38}$  patrí k ľahkým kremičitanom bez nápadnej štiepatelnosti. Složenie priestorovej siete má byť  $(Si+Al) : O = 1 : 2$ . Dva atomy Na ukazujú na dva atomy Al a dva atomy Ca na štyri atomy Al, ktoré sú súčiastkou siete. Všetkých šesť hliníkov sa teda účastní na stavbe štvorstenov. Na  $6+9=15$  ústredných katiónov pripadá tridsať štvorstenových kyslíkov. Zvyšných osem O so šestnástimi H tvorí molekuly  $H_2O$ . Štruktúru mezolitu vyjadruje teda vzorec  $Na_2Ca_2(Al_6Si_9O_{30} \cdot 8H_2O)$ , ktorý bol potvrdený röntgenometricky.

Napokon treba upozorniť ešte na to, že všetky ťažké kremičitany bez nápadnej štiepatelnosti nie sú charakterizované aniónnymi  $SiO_4^{4-}$ . U niektorých sa röntgenologicky našli i anióny složitejšie. Tak u thortweilitu  $Sc_2(Si_2O_7)$  sú anióny  $Si_2O_7^{6-}$  složené z dvoch štvorstenov, ktoré majú jeden kyslík spoločný. Podobným spôsobom sa spájajú štvorsteny do uzavretého kruhu, a to buď trojčlenného za vzniku aniónu  $Si_3O_9$ , napr. v benitoidu  $BaTi(Si_3O_9)$ , buď šesťčlenného za vzniku aniónu  $Si_6O_{18}^{12-}$  napr. v beryle  $Be_3Al_2(Si_6O_{18})$ . Vo strede šesťčlenných kruhov v beryle je voľné miesto, do ktorého sa ľahko uzatvárajú prímesi nerastu, totiž molekuly vody, ióny alkalickej kovov alebo heliové atomy.

#### Literatúra:

J. M. Bijvoet, N. H. Kolkmeijer a C. H. MacGillavry, Röntgenanalyse von Krystallen. Berlín 1940. — Strukturbericht do r. 1943.

## O výskumnictví v průmyslu výživy.

JINDŘICH NEBOVIDSKÝ—MIROSLAV KVĚTOŇ

V žádném pokrokovém státě není dnes již sporu o význam výskumnictví nejen pro samotný průmysl, nýbrž i pro hospodářský rozvoj a životní úroveň obyvatelstva. V důsledku nových objevů vědeckých pracovníků průmysl nejen nastoupil nové cesty a technice a technologii výroby, nýbrž výrobu také značně zvýšil a zlevnil. To se projevilo zvýšenou zaměstnaností v různých oborech podnikání a nepřímou také v aktivech celostátního hospodářství nehledě k revolučním změnám celé řady životních zvyklostí.