

Ak rozpustíme vo vode súčasne niektoré soli, ktoré majú spoločný anión, vznikne roztok, z ktorého možno pripraviť kryštalizáciu tzv. podvojné soli, ktoré obsahujú v kryštalovej štruktúre jeden druh aniónov a dva alebo viac druhov katiónov. Podvojné soli sú súčasťou rôznych prírodných minerálov a možno ich rozdeliť na *stechiometrické*, ktoré majú konštantné zloženie a na *nestechiometrické*, ktoré majú premenlivé zloženie, ktoré závisí od podmienok prípravy (napr. zmesové kryštály). Známymi príkladmi podvojných solí sú zlúčeniny označované ako *kamence* – zlúčeniny so všeobecným vzorcom  $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  a *schönity* (alebo *Tuttonove soli*) so všeobecným vzorcom  $M^I_2 M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ .

Podvojné soli sa pri rozpustení (najčastejšie vo vode) úplne ionizujú na svoje ióny. Mnohé podvojné soli sú zároveň koordinačnými zlúčeninami. Príprava podvojných solí je veľmi jednoduchá. Pripravujú sa najmä kryštalizáciou z nasýtených vodných roztokov, ktoré obsahujú rozpustené jednotlivé soli v príslušnom pomere látkových množstiev. Z takéhoto roztoku sa ako prvá vylučuje podvojná soľ, ktorá je menej rozpustná ako jednotlivé soli. Na to, aby podvojná soľ z roztoku vykryštalizovala, nie je potrebné, aby boli v roztoku stechiometrické množstvá jednotlivých zložiek. Inou možnosťou prípravy kamencov je príprava vodného roztoku  $M_2(SO_4)_3$  redoxnou reakciou (napr. z  $M^{II}SO_4$ ) a následne pridávanie  $M^I_2SO_4$ . Z vodného roztoku  $M^I M^{III}(SO_4)_2$  potom vykryštalizuje podvojný síran  $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Podmienkou pre vznik podvojnej soli je podobná veľkosť a tvar iónov jednotlivých zložiek tak, aby boli schopné vytvárať kryštalovú štruktúru jedného typu.

### *Kamence $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$*

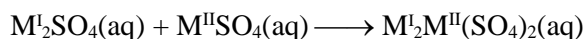
V kamencoch typu  $M^I M^{III}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$  je  $M^I$  napr. Na, K, Rb, Cs, Tl, Ag,  $NH_4$  a  $M^{III}$  napr. Al, Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ga. Kamence kryštalizujú v kubickej sústave, sú väčšinou izomorfné, takže tvoria zmesové kryštály. Kamence ľahko vytvárajú veľké, dobre vyvinuté kryštály. Jav izomorfie (schopnosť látky podobnej chemickej štruktúry vytvárať kryštály rovnakého tvaru, patriace do rovnakej kryštalografickej sústavy) bol študovaný pri mnohých kamencoch. V kryštalovej štruktúre kamencov sú katióny  $M^+$  a  $M^{3+}$  koordinované šiestimi molekulami vody a tieto komplexy vytvárajú mriežku typu chloridu sodného. Vo vnútri každej tetraédrickej dutiny sa nachádza anión  $SO_4^{2-}$ . Štruktúru kamencov teda lepšie vyjadruje vzorec koordinačnej zlúčeniny  $[M^I(H_2O)_6][M^{III}(H_2O)_6](SO_4)_2$ . Sú známe aj iné ako síranové kamence, napr.  $AlK(SeO_4)_2 \cdot 12H_2O$ . Existujú aj zmiešané selénanovo-síranové kamence.

### *Schönity $M^I_2 M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6 H_2O$*

Skupinu podvojných zlúčenín so všeobecným vzorcom  $M^I_2 M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  označujeme ako schönity (alebo Tuttonove soli). Tieto zlúčeniny sú zväčša izomorfné a z vodných roztokov dobre kryštalizujú. Pripravujeme ich kryštalizáciou z nasýtených vodných roztokov obsahujúcich  $M^I_2SO_4$  a  $M^{II}SO_4$ . Podobne ako v prípade kamencov, ani pre vznik schönitov nie je bezpodmienečne nutný presný pomer látkových množstiev  $M^I_2SO_4$  a  $M^{II}SO_4$  (1:1). Štruktúru schönitov lepšie vyjadruje vzorec koordinačnej zlúčeniny  $M^I_2[M^{II}(H_2O)_6](SO_4)_2$ .

Farba kryštálov schönitov je rovnaká ako farba síranov  $M^I_2SO_4$  a  $M^{II}SO_4$ , použitých na prípravu roztoku, z ktorého vykryštalizoval príslušný schönit, pretože katióny prechodných kovov v oboch síranoch sú podobne hydratované. Schönity obsahujúce katión  $Mn^{2+}$  majú svetloružovú farbu. Ak obsahujú katión  $Fe^{2+}$ , sú svetlozelenomodré, ak obsahujú katión  $Co^{2+}$ , sú červené, ak obsahujú katión  $Ni^{2+}$ , sú trávovozelené, ak obsahujú katión  $Cu^{2+}$ , sú modré a ak obsahujú katión  $Zn^{2+}$ , sú bezfarebné.

V schönitoch typu  $M^I_2 M^{II}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$  je  $M^I = K, Rb, Cs, Tl, NH_4$ , zriedkavo Na, a nikdy nie Li a  $M^{II} = Mg, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, Cd$ . Schönity kryštalizujú z vodných roztokov, ktoré sa pripravujú zmiešaním nasýtených vodných roztokov obsahujúcich  $M^I_2SO_4$  a  $M^{II}SO_4$ .



Všeobecne môžeme pri príprave schönitov postupovať nasledovne:

- Pripravíme si nasýtený vodný roztok  $M^{II}SO_4$  pri teplote  $60\text{ }^\circ\text{C}$  rozpustením vypočítaného množstva  $M^{II}SO_4 \cdot xH_2O$  vo vode.
- Roztok okyslíme asi troma kvapkami 20 % kyseliny sírovej, aby sme zabránili hydrolyze hydratovaného katiónu  $[M^{II}(H_2O)_x]^{2+}$ .
- Vypočítame stechiometrické množstvo  $M^{II}_2SO_4$  a pripravíme z neho nasýtený vodný roztok pri teplote  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .
- Pripravené horúce nasýtené vodné roztoky  $M^{II}_2SO_4$  a  $M^{II}SO_4$  zmiešame. Roztok prelejeme do kryštalizačnej misky, prikryjeme filtračným papierom (proti znečisteniu prachom) a necháme voľne kryštalizovať niekoľko dní na pokojnom mieste.
- Vzniknuté kryštály z roztoku odfiltrujeme za zníženého tlaku na Büchnerovom lieviku, premyjeme malým množstvom studenej (s teplotou asi  $5\text{ }^\circ\text{C}$ ) destilovanej vody a kryštály usušíme medzi listami filtračného papiera.
- Suché kryštály uchováваме v tesniacej nádobe, pretože na vzduchu ľahko zvetrávajú.

### **Zmesové kryštály**

Izomorfia je schopnosť atómov dvoch alebo viacerých prvkov, či ich skupín, vzájomne sa nahradzovať v štruktúrach kryštálov. Takéto látky označujeme ako izomorfné. Izomorfia je v prírode natoľko rozšírená, že chemicky čisté minerály musíme považovať za vzácnu výnimku. Napríklad chemická analýza ľubovoľnej vzorky kalcitu (trigonálneho  $CaCO_3$ ) by vedľa prevažujúceho množstva vápnika dokázala prítomnosť menšieho množstva Mg, Mn, Fe a ďalších katiónov prvkov. Tieto katióny prvkov nahrádzajú atómy vápnika v štruktúre kalcitu. Podobne vo sfalerite (kubický ZnS) nájdeme takmer vždy určitú izomorfnú prímes Fe, Mn, Cd, Ge a In. Každý minerál obsahuje aspoň stopové množstvá izomorfné primiešaných zložiek. Izomorfné miešanie dvoch alebo viacerých zložiek sa prejavuje zákonitou zmenou fyzikálnych vlastností zmesových kryštálov (farba, hustota, index lomu, objem základnej bunky atď.).

Príznačnou vlastnosťou izomorfných látok je to, že v dôsledku ich vzájomného sa nahradenia v štruktúre sa tvoria zmesové kryštály. Zmesové kryštály sa vyznačujú premenlivým zložením vo veľmi širokom intervale a často sa vyskytujú aj v prírode. Príprava zmesových kryštálov zlúčenín je v prípade rozpustných látok veľmi jednoduchá. Pripravujú sa kryštalizáciou ich spoločného roztoku. Kamence sú typickým predstaviteľom látok, ktoré vytvárajú zmesové kryštály.