

# PRÁCE

MORAVSKOSLEZSKĚ AKADEMIE VĚD PŘÍRODNÍCH  
SVAZEK XX., SPIS 1. 1948 SIGNATURA: F 208.  
BRNO, ČESKOSLOVENSKO.

ACTA ACADEMIAE SCIENTIARUM NATURALIUM MORAVO-SILESIAE.  
TOMUS XX.; FASCICULUS 1.; SIGNATURA: F 208.; BRNO, CZECHOSLOVAKIA; 1948.

JOSEF SEKANINA, BRNO, ČSR.

## Koktait, nový nerost ze skupiny syngenitové.

Koktaite, nouveau minéral de la groupe des syngenites.

*Koktaitem* nazývám v přírodě jako nový nerost nalezený vodnatý síran vápenato-amonný, totožný s umělou sloučeninou  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . V chemické literatuře bližší zmínku o umělé látce tohoto složení nalézáme sice již v roce 1876, hlavně však byla jí věnována pozornost od roku 1906 (viz v seznamu literatury práce č. 3, 5, 6, 7). V těchto i v pozdějších pracích je označována jako *ammonium-syngenit* nebo prostě *syngenit*. Syngenitem nazval však V. Zepharovich r. 1872 (26) nerost  $\text{K}_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ze solného ložiska Kalusze. Považoval jej za kosočtverečný, kdežto J. Rumpf (21) nezávisle téhož roku určil jej jako jednoklonný a dal mu jméno *kalusit*. V mineralogii se dnes užívá obou názvů jako synonym. Uměle se podařilo získat další sloučeniny typu  $\text{R}^I_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , kde  $\text{R}^I$  je tvořeno místo  $\text{K}$  některou z alkalíí  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ . Sloučenina s  $\text{Na}^+$  tu není zastoupena.

Chemikové přenesli název syngenit na všechny sloučeniny tohoto typu. Je to přijatelné i s mineralogického hlediska? Tato otázka úzce souvisí s vymezením pojmu nerostného druhu, obřížným zejména tehdy, když se silněji uplatňuje isomorfie. Problém byl diskutován v poslední době zvláště P. Niggliem (19, 20), který otázku nerostného druhu pojímá především krystalograficky a strukturně, a místo názvu nerost užívá většinou termínu *krystalový druh* (Krystallart, espěcě cristallographique). Soudí, že tam, kde dvě nebo více látek tvoří plynulě isomorfní směs a kde tedy nelze jednotlivé členy takové isomorfní řady ostře od sebe rozeznati a oddělití, nelze je ani považovat za samostatné nerosty. Kdy plynulost není dokonalá, má mezery nebo je sporná, navrhuje utvoření *nerostné skupiny* (Kristallartgruppe) a v jejím rámci *nerostného druhu* (Kristallart).

U alkalicko-vápenatých sranů typu  $\text{R}^I_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  nebyla sice dosud isomorfní míšivost detailně zkoumána, je však pravděpodobná<sup>1)</sup>. Je-li dokonalá,

<sup>1)</sup> Ukazuje na to isomorfie t. zv. Tuttonových solí, jež jsou typu  $\text{R}^I_2\text{R}^{II}[\text{SO}_4]_2$ , kde  $\text{R}^I = \text{K}^+, \text{Rb}^+, \text{Cs}^+, \text{NH}_4^+, \text{Ti}^+$ , kdežto  $\text{R}^{II} = \text{Zn}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$ . Rovněž alkalické sírany typu  $\text{R}^I_2\text{SO}_4$  stejně jako  $\text{R}^I\text{R}^{III}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (kamence) jsou isomorfní (i zde  $\text{Na}^+$  stojí stranou).

bylo by označení celé této skupiny jako syngenit v Niggliho pojetí přijatelné. Z praktického hlediska jeví se však i v tomto případě účelným, aby alespoň krajní »čisté« členy byly považovány za samostatné nerosty. Mimo to roentgenogramy syngenitu a koktaitu se od sebe poněkud liší, takže bude nutno podrobněji zkoumat, do jakého stupně isomorfie je tu vyvinuta. Za nejvhodnější řešení bych považoval označiti sloučeniny typu  $R_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$  souhrnně jako syngenitovou skupinu a jednotlivým krajním členům, pokud se v přírodě vyskytly nebo ještě vyskytnou, dáti samostatná jména: kaluszit  $K_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$ , koktait  $(NH_4)_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$  atd.

Název *koktait* dávám novému nerostu na počest svého přítele mineraloga doc. Dr. Jaroslava Kokty.

Umělá sloučenina  $(NH_4)_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$  je jednou z fází ternárního systému  $CaSO_4$ — $(NH_4)_2SO_4$ — $H_2O$ , v němž jsou známy tyto sloučeniny:

$(NH_4)_2SO_4$	mascagnin	rhombický
$CaSO_4$	anhydrit	rhombický
$CaSO_4 \cdot \frac{1}{2}H_2O$	umělá hmota <sup>2)</sup>	monokl.?, hexag.?
$CaSO_4 \cdot 2H_2O$	sádrovec	monoklinický
$(NH_4)_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$	koktait	monoklinický
$(NH_4)_2Ca_2[SO_4]_3$	umělá sůl (di-sůl)	krychlová
$(NH_4)_2Ca_5[SO_4]_6 \cdot H_2O$	umělá sůl (penta-sůl)	monoklinická

Vzájemné vztahy látek této skupiny, resp. jejich roztoků (rozpuštěn, syčení, rovnováha jednotlivých fází, vliv koncentrace komponent a teploty), byly již předmětem několika studií, celkem však jsou to práce v mineralogii málo známé. Na některé z nich odkážeme v dalších výkladech.

Budíž vzpomenu při této příležitosti, že v příbuzném systému  $H_2SO_4$ — $(NH_4)_2SO_4$ — $H_2O$  byl r. 1932 rovněž na Moravě po prvé zjištěn nový minerál *letovicit* (22), který je sloučeninou  $(NH_4)_3H[SO_4]_2$ .

Nalezištěm *koktaitu* je lignitový důl »Sv. Barbora II« v Žeravicích u Kyjova. Podobně jako západnější doly »František« v Kyjově a »Sv. Barbora I« v Kelčanech, leží i žeravický důl na sev. okraji jihomoravské hnědouhelné oblasti, kde je vyvinuto několik menších lignitových ložisk stáří spodnopanonského (mladší třetihory, pliocén). Jižnější a výdatnější sloje u Ratiškovíc a Dubňan jsou o něco mladší, náležejíce svrchnímu panonu (25).

Na žeravickou lokalitu mineralogicky upozornil r. 1943 T. KRUŽA (14, 15), zaznamenav z tamních hořících hald *siru* ve třech modifikacích:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (určil J. SEKANINA), dále recentní *sádrovec* ve hřebenovitých krystalech a paprsciitých koulích, *melanterit*, epsomit a salmiak. Z jeho sběrů získal jsem prostřednictvím Dr. ZD. JAROŠE část materiálu k prozkoumání. Bohužel nemohu potvrdit všechna Kružova sdělení. Po epsomitu jsem na př. u Žeravic dosud marně pátral, třebaže u Kelčan je běžný. Patrně jde o záměnu za tence vláknitý melanterit, nebo o dlouze

<sup>2)</sup> Vzniká při dehydrataci sádrovce.

jehlicový sádrovec, případně vůbec o záměnu lokalit. Krutův salmiak jsem identifikoval zčásti jako *mascagnin*, zčásti jako *čermikit*. Po salmiaku nejsou tu ani stopy. Sádrovcové koule nejsou recentního původu, jak míní Krufa, nýbrž byly vyvezeny z dolu jako nerost uhelných slojí. Při recentním rozkladu kyzů vznikají na odvalech jen drobné jehličky a krystalky sádrovcové.

Navštívil jsem žeravický důl několikrát. Při první návštěvě na jaře 1944 byla doutnavá ohniska, vzniklá zapařením a samovznícením lignitu<sup>9)</sup> z největší části již vyhaslá. Jen na několika místech bylo ještě možno sbírat žlutavé sublimáty *siry* a bělavé výkvěty síranů, hlavně *mascagninu*, *čermikitu* a *melanteritu*. Při pozdějších návštěvách se vyskytovaly na odvalech, již úplně vychladlých, pouze sírany. Soubornou zprávu o výzkumu těchto výkvětů podám jinde.

*Koktait* zaujímá mezi žeravickými nerosty zvláštní místo. Jeho vznik, jak se zdá, nesouvisí přímo s doutnáním a hořením hald. Na rozdíl od ostatních zdejších síranů nejde ani o pouhou krystalisaci z vodních roztoků, nýbrž o reakční zplodinu mezi nimi a sádrovcem. Jak dokazují výkvěty *mascagninu*, jsou tu přítomny roztoky bohaté na síran amonný. Také přítomnost *čermikitu*  $\text{NH}_4\text{Al}[\text{SO}_4]_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  tomu nasvědčuje.

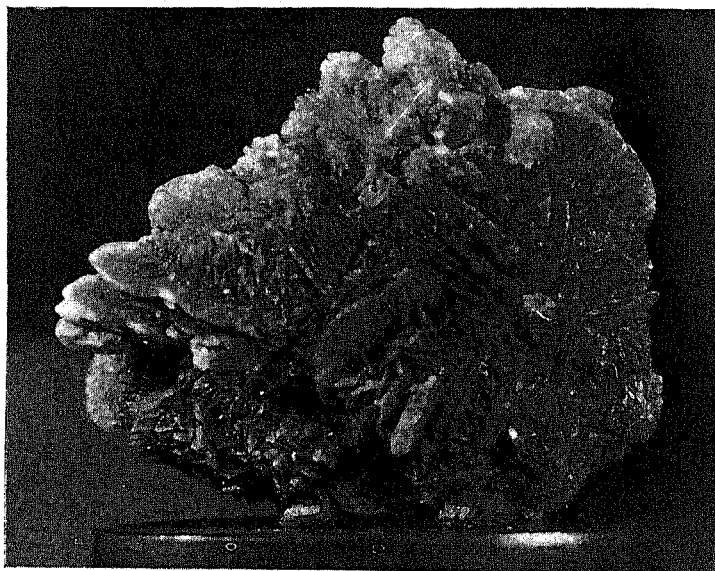
*Sádrovec* sám je na dole »Sv. Barbora II« velmi běžným nerostem. Nehledíme-li k jeho recentní, jemně krystalické formě, tvoří, jak již bylo uvedeno, paprscité hlízy i nepravidelné shluky, dosahující až přes 1 dm velikosti (obr. 1). Jednotlivé krystaly jsou různě velké (i několik cm), zpravidla silně zploštělé podle ploch negativní polopyramidy a vyklíňují se kolem dokola do čočkovitého tvaru. Některé značně upomínají na podivínský sádrovec, popsáný J. KUTINOU (16). Mají nahnědlou barvu od jemně rozptýlené uhelné hmoty. Tento sádrovec je zarostlý přímo v lignitu, při jehož těžbě se dostává s odpadovým materiálem na odvaly. Nápadné jsou na mnohých krystalcích hluboké korosní rýhy, svědčící o účinných rozpustidlech v okolním prostředí cirkulujících. Vzhled je jinak čerstvý s dokonalou průhledností a štěpností, bez stop nějaké přeměny.

Překvapilo proto, když při laboratorním prohlížení *mascagninových* povlaků na větším lignitovém vzorku a náhodným jeho rozdrobením objevil se uvnitř shluk sádrovcových krystalů s povrchem bělavě zakaleným, tvořeným jemně krystalickou kůrou. Po rozštípnutí se ukázala zvláštní vláknitá stavba. Sádrovec byl přeměněn v sekundární, jehlicový až vláknitý nerost. U některých byla přeměna úplná, u jiných se v jádře ještě

<sup>9)</sup> Zapálení od žhavého popela z pecí nepřichází zde v úvalu.

zachovaly zbytky sádrovce. Po tomto zajímavém objevu, k němuž došlo čirou náhodou až po uplynutí několika měsíců od sběru, pátral jsem přirozeně po dalším materiálu na haldě, bohužel bezvýsledně.

Určování nového nerostu, lišícího se ode všech dosud známých, naráželo rovněž na potíže. Hlavní překážkou bylo malé množství látky,



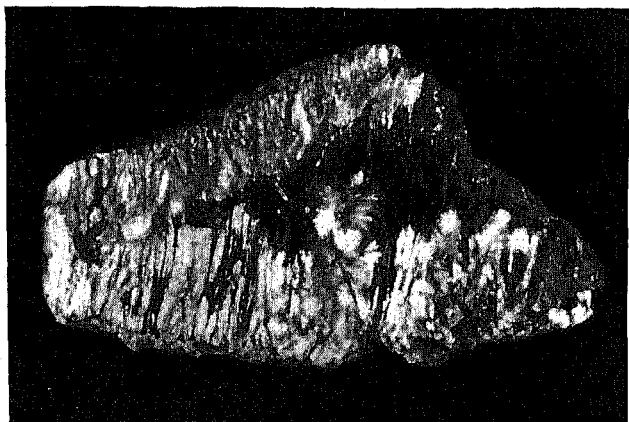
Obr. 1. Sádrovec, Žeravice. Zmenšeno asi  $\frac{1}{5}$ .

Fig. 1. Gypse de Žeravice. Photographie réduite environ  $\frac{1}{5}$ .

stačící sice na kvalitativní chemické zkoušky a optický výzkum, nikoli však na kvantitativní analýsu. Teprve když se mi vloni podařilo reprodukovat uměle jeho vznik a zjistit shodu všech vlastností s umělým  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , možno považovat nový nerost za bezpečně zajištěný.

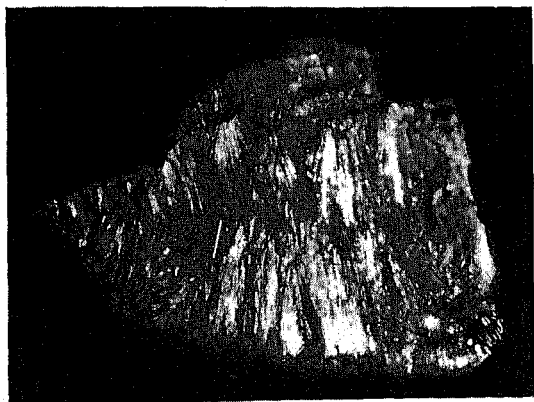
Připisuji jej doc. Dr. JAROSLAVU KOKTOVI, který se zabýval výzkumem několika našich síranů, mezi jiným také hexahydritu z lignitového dolu v sousedních Kelčanech.

*Koktait* tvoří vlastně pseudomorfovy po sádrovci. Na příčném, zpravidla klinopinakoidálním lomu pseudomorfosou, jeví se jako jemně jehlicový agregát. Jehlice jsou orientovány zhruba kolmo na povrch pseudomorfos. Najdou se však také partie paralelně vláknité, jinde opět paprskovitě uspořádané kolem krystalizačních center, ležících na obvodě, řídkěji uvnitř pseudomorfosy. Mění-li se vlhkost prostředí, může dojít k překrystalování koktaitu a tvoří se hrubší, místy snopkovité agregáty. Zpravidla není přeměna sádrovce úplná, nýbrž kolísá ve vrstvách



Obr. 2. Kockait, Žeravice. Neúplná pseudomorfoza po sádrovci. Zvětšeno lineárně asi 8X.

Fig. 2. Pseudomorphose incomplète de gypse en kockaite de Žeravice. Grossissement de huit diamètres.



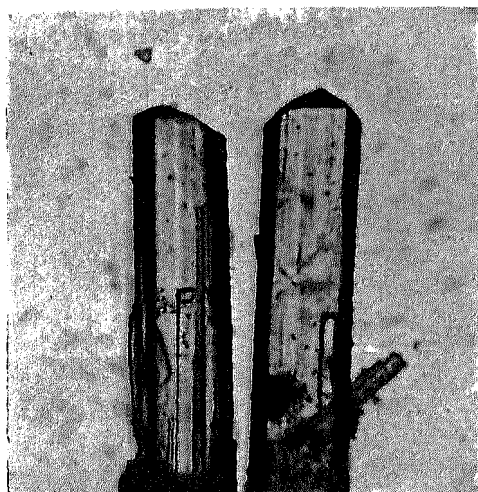
Obr. 3. Kockait, Žeravice. Úplná pseudomorfoza po sádrovci. Zvětšeno lineárně asi 8X.

Fig. 3. Pseudomorphose complète du gypse en kockaite de Žeravice. Grossissement de huit diamètres.

paralelních s klinopinakoidální štěpností. Vrstvičky zcela proměněné se střídají s proplásky sádrovce nedotčeného, nebo jen slabě na okraji. Obr. 3. ukazuje řez úplně přeměněnou vrstvičkou, obr. 2. pak řez se zachovaným ještě sádrovcovým jádrem. I když je přeměna dokonalá, lze v pseudomorfoze rozlišiti klinopinakoidální polohy o různé kompaktnosti a hrubosti jehlic i způsobu agregace. Blíže pojednám o tomto zjevu při výkladu o synthese kockaitu.

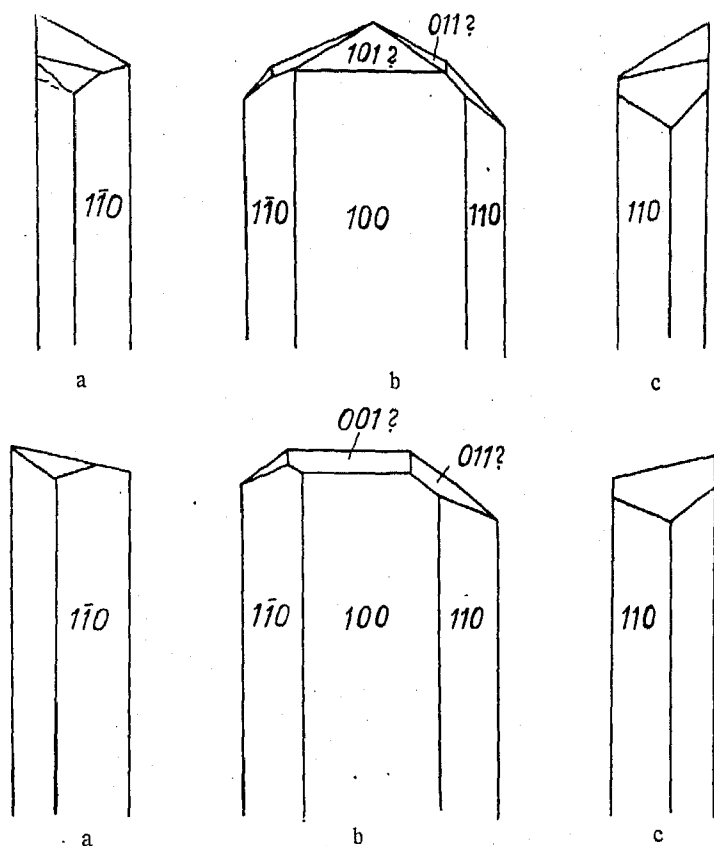
V méně kompaktních, poněkud pórovitých vrstvičkách jsou jehlice vykrystalovány individualisovaně v podobě jemných krystalků pravítkového habitu, o šířce sotva 0,1 mm, délce zřídka větší než 2 mm. Tato záleží na velikosti původního sádrovce, u větších krystalů vznikají i jehlice delší.

**Morfologie.** Převládající pásmo, určující jehlicový tvar, je tvořeno 6 ploškami, z nichž dvě protilehlé jsou širší a způsobují zploštění



Obr. 4. Krystalky kockaitu, Žeravice. Mikrofotografie, zvětšeno lineárně asi 100X.  
Fig. 4. Cristaux de la kockaite, Žeravice. Mikrophotographie, grossissement 100X.

jehlic. Velikost hran mezi těmito plochami se mi nepodařilo bezpečně zjistit. Povrch krystalků je totiž značně korodován následkem snadné rozpustnosti. Reflexy a signály na Goldschmidtově odrazovém goniometru dvojkruhovém jsou většinou špatné jakosti, nejasné, rozmazané, nebo zmnožené, takže výsledky měření se od sebe značně liší a průměry jsou málo spolehlivé. Totéž platí ve zvýšené ještě míře o ploškách v ukončení jehlic. Jejich rozložení a vývin ukazuje na souměrnost monoklinickou. Kde je ukončení zdánlivě rhombické, jde o zdvojití, prozrazující se mezi zkříženými nikoly. Prozatím nelze u kockaitu stanovit morfologické konstanty. S největší pravděpodobností, podepřenou též opticky, náleží do soustavy jednoklonné. Směr protažení možno vzít za vertikálu  $c'$ , jak se také činí u umělých krystalků (18). Ve vertikálním pásmu převládají plochy orthopinakoidu  $\{100\}$  proti plochám, které lze považovat za základní prisma  $\{110\}$ . Hrana  $(100) : (110) \cong 54^\circ$ . V ukončení jsou to pravděpodobně tvary: base  $\{001\}$ , negativní orthodoma a dvě klinodroma. Od bezpečného vyčíslení těchto tvarů nutno prozatím



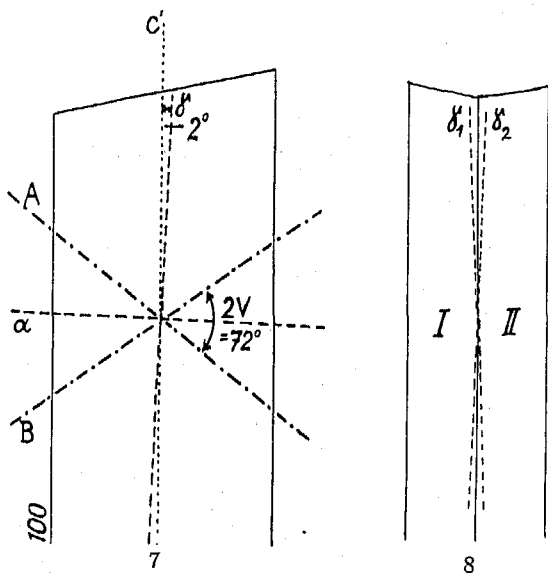
Obr. 5. a 6. Nákrsky krystalků kokaiteu, Žeravice b) pohledy zředu, a), c) pohledy z boků.

Fig. 5. et 6. Cristaux de la kokaite de Žeravice b) en face, a), c) de côté.

upustit, je však pravděpodobné, že jsou to  $\{101\}$ ,  $\{011\}$  a nějaké odvozené klinodoma. Hrana  $(100) : (001) \cong 79^\circ$ ,  $(100) : (101)$  jen velmi přibližně  $60^\circ$ . Mikrofotografie obr. 4. ukazuje vývin dvou krystalků, jejichž skutečná šířka je 0,126 mm, délka 1 mm. Jejich geometrický tvar je znázorněn na obr. 5., 6., vždy zředu b) a z obou boků a), c).

Optický výzkum krystalků, jež jsou úplně čiré, dal lepší výsledky než morfologický. Bylo vždy provedeno několik kontrolních měření, i ve větších časových intervalech, jejichž výsledky se dobře shodovaly. Indexy světelného lomu jsem měřil immersní methodou Beckeho s použitím Abbéova totálního refraktometru firmy Fuess, v natriovém světle. Získal jsem hodnoty  $\alpha = 1,524$ ,  $\beta = 1,532$ ,  $\gamma = 1,536$ . Optická orientace kokaiteu v klinopinakoidální rovině je znázorněna na obr. 7. Směr maximálního lomu  $\gamma$  je uchýlen od vertikály  $c'$  o  $2^\circ$ . Pro-

jevuje se to velmi slabě šikmým zhášením v klinopinakoidální rovině. V důsledku toho ani směr  $\alpha$  není kolmý na orthopinakoid  $\{100\}$ , nýbrž uchýlen o stejný úhel  $2^\circ$ . V profilu orthopinakoidálním, který následkem zploštění nejčastěji v mikroskopickém preparátu vidíme, je zhášení rovnoběžné, charakter délky pozitivní. Interferenční barvy v této rovině jsou velmi nízké. Příslušný dvojlom  $\gamma$ - $\beta$  měřený Berekovým kompenzátořem činí 0,0035 (z rozdílu hořejších indexů lomu vychází  $\gamma$ - $\beta$  0,004).



Obr. 7. Schema optické orientace kocktaitu v rovině  $(010)$ .

Fig. 7. Un schéma de l'orientation optique de la kocktaitu dans le plan  $(010)$ .

Obr. 8. Dvojče kocktaitu podle  $\{100\}$ .

Fig. 8. Macle de la kocktaitu suivant  $\{100\}$ .

V konoskopu lze na ploše  $\{100\}$  získat dvojsový obrazec s velkým úhlem optických os, negativního charakteru. Pomocí Fedorovova stolku jsem naměřil  $2V = 72^\circ$ . Úchylka ostré středné  $\alpha$  od kolmice na  $\{100\}$  se projevuje při tom nestejnou úhlovou vzdáleností osních výchozů od této kolmice. Rozdíl činí  $4^\circ$ , z čehož opět plyne řečený odklon  $\gamma \wedge c' = 2^\circ$ .

Vedle jednoduchých, opticky homogenních krystalků možno také pozorovat kontaktní dvojčata podle  $\{100\}$  velmi upomínající na jehlicová dvojčata sádrovcová. Kdežto u sádrovcových tabulek  $\{010\}$  je dvojčatnost vždy vidět, u tabulek  $\{100\}$  kocktaitu je zakryta a jen ve vhodné posici klinopinakoidální se projeví. Ze vzájemného zhášení obou jedinců v tomto postavení opět vychází úchylka  $\gamma \wedge c' = 2^\circ$  (obr. 8.). Optické vlastnosti tedy vesměs ukazují jednoklonnou souměrnost nového nerostu.



Hustota koktaitu byla měřena suspensační methodou ve směsi acetyltetrabromidu a benzenu pomocí Westfalových vah při teplotě 20° C. Průměr několika měření je 2'09; větší přesnost nelze zaručit. — Na zkoušení tvrdosti jsou jehlice příliš malé.

**Chemické vlastnosti.** Žiháme-li koktait v plameni dmu-chavky, unikají bílé páry, nerost se kalí a nakonec taví v matně bílou pupencovou taveninu, v plameni silně svítící. V bančce pouští vodu a tvoří bílé páry, páchnoucí amoniakem, které se zčásti srážejí na chladnějších stěnách.

Na suchém vzduchu za obyčejné nebo málo zvýšené teploty se koktait nemění. Přeměna nastává až nad 100° C. Choulostivější jsou krystalky na přílišné vlhko.

Ve vodě se koktait snadno rozpouští. Nastává však při tom složená disociace, provázená vylučováním sádrovce, podobně jako je tomu na př. u glauberitu  $\text{Na}_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2$ , kalusitu a jiných rozpustných podvojných solí, obsahujících síran vápenatý. Molekula koktaitu se rozpadá v komponenty  $\text{CaSO}_4$  a  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Jsou-li v témž roztoku přítomny dva elektrolyty mající jeden ion společný (zde je to  $\text{SO}_4^{--}$ ), má to za následek snížení disociace elektrolytu slabšího (v našem případě  $\text{CaSO}_4$ , což vede k jeho vysrážení).<sup>4)</sup>

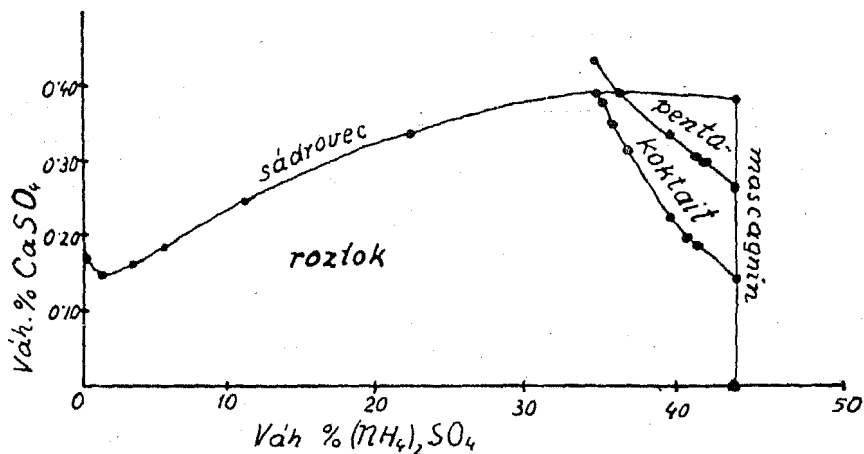
Přítomnost komponenty  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  v roztoku byla dokázána jak mikrochemickými zkouškami ( $\text{NH}_4^+$  Nesslerovým činidlem,  $\text{SO}_4^{--}$  calciumacetátem), tak krystalisací a optickým určením získaných krystalků.

<sup>4)</sup> Tento zjev lze vysvětlit také pomocí Hillova diagramu obr. 9. Křivky na něm znázorňují rovnovážné stavy mezi roztokem a jednotlivými kryst. fázemi ternárního systému  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—CaSO}_4\text{—H}_2\text{O}$ , v závislosti na koncentraci obou prvních komponent, při teplotě 25° C. Rozpouští-li se koktait v čisté vodě, vzniká roztok, v němž  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a  $\text{CaSO}_4$  jsou zastoupeny i váhově přibližně v poměru 1:1. Tento poměr při plynule se měnící koncentraci koktaitového roztoku lze na diagramu vyjádřiti stromou přímkou, vycházející z počátku 0 a malinko se uchylující od svislé osy. Jakmile koncentrace koktaitového roztoku překročí křivku značící rovnováhu mezi roztokem a sádrovcem, začne se vylučovat sádrovec. To nastává v nejbližším okolí koktaitových krystalků, které se velmi rychle (mnohem rychleji nežli na př. u kalusitu) pokryjí jemně krystalickým huňatým povlakem sádrovcové hmoty.

Dáme-li však koktait na př. do 36% vodního roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , rozpouští se velmi zvolna bez vylučování sádrovce. Při tom kolem krystalků stoupá koncentrace opět po téměř svislé přímce, až dojde k rovnovážné křivce koktaitové. Zde by se rozpouštění mělo zastavit. Difusí však se koncentrace snižuje, takže rozpouštění může pokračovat dále. Definitivně se zastaví tehdy, až obsah  $\text{CaSO}_4$  v celém roztoku rovnoměrně stoupne natolik, že spolu s obsahem  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  odpovídá rovnováze mezi koktaitem a roztokem. Jestliže však silněji zředíme vodou, ihned se sádrovec vylučuje.

## Synthesa.

Shora uvedené výzkumy sice po chemické stránce prokázaly, že nový žeravický nerost je nějaký podvojný síran vápenatoamonný, vodnatý. Jaký však, v jakém poměru jsou jednotlivé komponenty zastoupeny zůstávalo nerozřešeno. Poněvadž na kvantitativní analýsu nebylo pro nedostatek látky pomýšlení, zbývala jen cesta nepřímá. Buď identifikovat



Obr. 9. Diagram syčení jednotlivých fází ternárního systému  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{CaSO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  při isothermě 25° C. (Podle Hill-Yanicika.)

Fig. 9. Les courbes de saturation des phases du système ternaire  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — $\text{CaSO}_4$ — $\text{H}_2\text{O}$  à l'isotherme 25° C. (D'après Hill-Yanicik.)

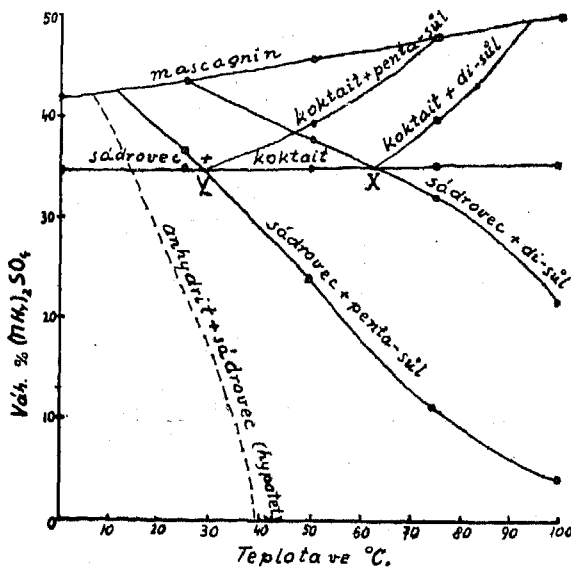
nerost s nějakou známou sloučeninou umělou, nebo provést jeho syntézu a získaný produkt analyzovat. Oba způsoby vedly k cíli.

První moje pokusy o syntézu nebyly hned úspěšné. Nejdříve jsem nechal kousky sádrovce ze Žeravic, Podivína a Kateřinek zabořené v kaši ze žeravického lignitu, slabě navlhčeného destilovanou vodou. Pokus se dál pod utěsněným recipientem s nádobkou vody uvnitř. Použil jsem lignitu z téhož vzorku, na němž se vyskytl koktail s hojným mascagninem. Výsledek pokusu, probíhajícího několik měsíců, byl negativní. Na sádrovci vznikly pouze krystalograficky orientované, podle vertikály protažené lepty a kanálky. Na některých místech se objevily žlutavé mikrokrytalické obruby, tvořené jemně krystalickým sádrovcem, zřejmě sekundárním. Ještě se k nim vrátíme.

Při druhém pokuse jsem udržoval sádrovec několik dní v konc. roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  při teplotě málo pod 100° C, domnívaje se, že snad koktail vzniká za vyšší teploty při hoření hald. Ani zde výsledek neuspokojil.

K úspěšné syntéze mě přivedla publikace A. E. HILLA a N. S.

YANICKA z r. 1935 (11). Tito autoři, navázavše na starší práce,<sup>5)</sup> studovali velmi důkladně rovnovážné stavy a křivky syčení všech fází ternárního systému  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$ . Na základě četných měření konstruovali diagramy pro isothermy  $100^\circ\text{C}$ ,  $75^\circ\text{C}$ ,  $50^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$ . Je na nich dobře vidět, jak hranice stability každé fáze se mění s teplotou a při



Obr. 10. Diagram rovnovážných stavů fázových dvojic ternárního systému  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  v závislosti na koncentraci  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a na teplotě. (Podle Hill-Yanicka.)

Fig. 10. Diagramme des états d'équilibre des couples de phases du système ternaire  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$  en fonction de la concentration de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et de la température. (D'après Hill-Yanick.)

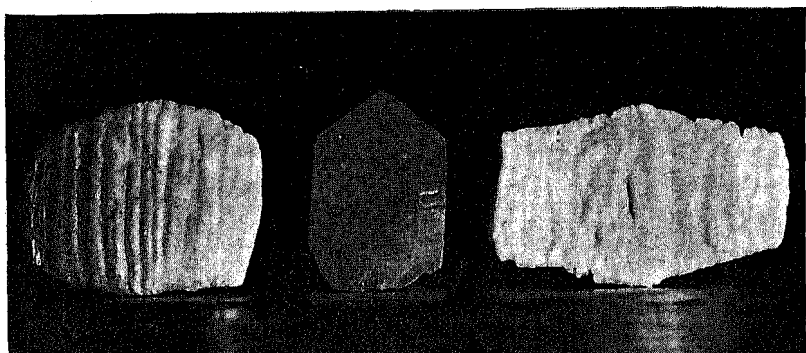
určité teplotě závisí na koncentraci  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a  $\text{CaSO}_4$ . Pro syntézu i přirozený vznik kokoitu je zvláště důležitá HILLOVA isotherma  $25^\circ\text{C}$ , znázorněná na obr. 9., o níž jsme se již zmínili na str. 9. Obr. 10. představuje HILLŮV diagram rovnovážných stavů fázových dvojic v závislosti na koncentraci  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a teplotě. Podíl  $\text{CaSO}_4$ , který je celkem malý, je tu zanedbán. I když jednotlivá pole tohoto diagramu neznají přímo stabilitu jednotlivých fází (ta je zde jen relativní vzhledem k fázím ostatním) přece jen umožňuje přehled krystalizačních poměrů tohoto systému.

Roku 1933 MERZ, HARDESTY, HENDRICKS a o dvě léta později A. GABRIEL zkoumali jednotlivé krystalované fáze opticky. Srovnáním

<sup>5)</sup> E. C. Sullivan (23), J. D'Ans (3, 4, 5, 6), J. M. Bell, W. C. Taber (1, 2).

s jejich daty vyplývá až na menší odchylky shoda žeravického nerostu s krystalovaným  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Tuto sůl lze připravit několika způsoby. HILL a YANICK ji získali tím, že chemicky čisté Kahlbaumovy preparáty v určitém váhovém poměru uzavřeli s vodou do skleněné nádoby, rozpustivše nejdříve  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , a protřepávajíc uvedli na teplotu zkoumané isothermy.

Ke svým pokusům jsem užil jednoduššího způsobu, který, jak jsem



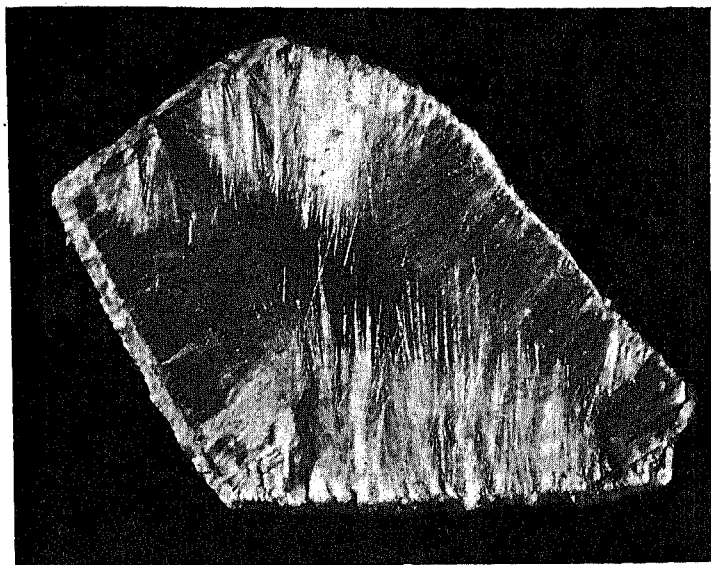
Obr. 11. Uprostřed krystal sádrovce z Podivína. Po stranách synthetické pseudomorfósy koktaitu po tomto sádrovci. Přirozená velikost.

Fig. 11. Au centre un cristal de gypse, à chaque côté pseudomorphose synthétique de gypse en koktaite. Grandeur naturelle.

dodatečně zjistil v literatuře, se osvědčil již D'ANSOVI r. 1906. Ponořil jsem krystaly sádrovce do roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  o koncentraci, která se za dané teploty  $25^\circ\text{C}$  jevila v příslušné HILLOVĚ isothermě nejvhodnější. Je to přibližně poměr  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O} = 4:6$ , tedy roztok značně koncentrovaný, blížíci se stavu nasycení. Při této teplotě a koncentraci totiž, zvyšuje-li se postupně obsah  $\text{CaSO}_4$  od nuly nahoru, první kryst. fázi je *koktaite*. Potřebné zvyšování obsahu  $\text{CaSO}_4$  se děje na povrchu sádrovcového krystalu následkem jeho rozpouštění. Již do 24 hodin objevuje se na krystalových plochách jemný, huňatý, bílý povlak. Štěpné plochy zůstávají zprvu netknuty. V dalších dnech se povlak zesiluje, nabývá vzhledu bílého sametu s jemnými dlouhými jehličkami a šíří se i na štěpné plochy. Během 2—3 dnů se krystal úplně pokryje koktaitem, zprvu jen na povrchu. Během dalšího procesu dochází k pronikání koktaitu dovnitř krystalu po štěpných puklinách a k bobtnání sádrovce ve směru orthodiagonály. V tomto směru se krystal článkovitě rozestupuje a zvětšuje objem dvakrát až třikrát. Výsledná pseudomorfosa má pak vzhled červovitý, někdy ohnutý, stála-li dilataci v cestě nějaká překážka, na př. jiný krystal. Na fotografii obr. 11. je uprostřed krystalek podivín-

ského sádrovce používaného k pokusům, po stranách jsou pseudomorfosy získané asi během 14 dnů. Z nich zvláště levá pěkně ukazuje člankování a červovité ohnutí.

Postup přeměny sádrovcového krystalu směrem dovnitř je zhruba tento: Nejbliže povrchu mění se sádrovcová hmota v souvislou, radiálně paprscitou vrstvu koktaitu, poměrně tenkou (ca. 0,5 mm), která ani po



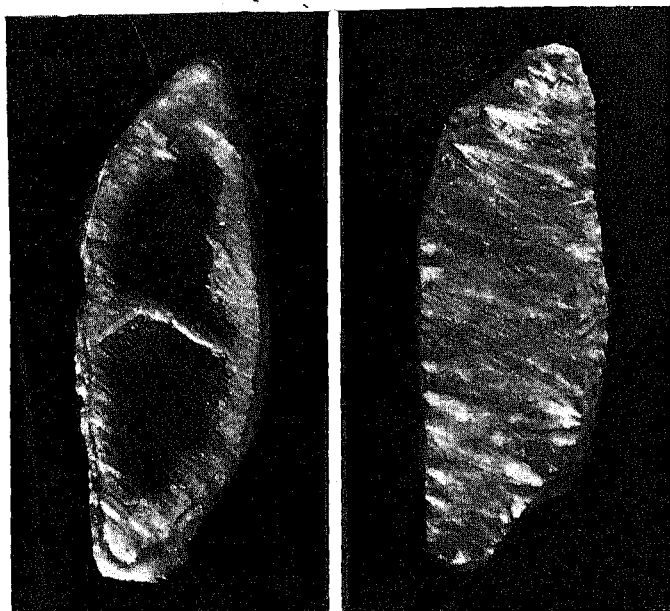
Obr. 12. Příčný průřez neúplnou synthetickou pseudomorfosou koktaitu po sádrovci z Kateřinek, podle roviny (010). Zvětšeno lineárně 4X.

Fig. 12. Coupe à travers d'une pseudomorphose synthétique incomplète de gypse en koktaite suivant le plan (010). Grossissement de quatre diamètres.

delší době příliš nezesílí. Vidíme ji na př. na obr. 12. na obvodě. Poněvadž koktait má větší objem, nastává na styku této vrstvy se sádrovcem dilatační napětí, vedoucí ke vzniku četných štěpných trhlinek. Podle nich přeměna rychle pokračuje. Jehlice koktaitu intenzivně dovnitř vnikající klínovitě trhlinky rozšiřují, až nakonec celý krystal pukne. Na štěpných plochách sádrovce rostou jehlice velmi rychle, přikládajíce se rovnoběžně s jeho vertikálou  $c'$ . Uprostřed pukliny mají růst centripetální a sférolitický, bez ohledu na orientaci sádrovce. Podle šířky pukliny vznikají buď agregáty hustě plstnaté, trsovité často spletené, nebo naopak volněji jehlicové. Odtud pochází dříve již zmíněné klinopinakoidální zvrstvení pseudomorfos.

Krystaly sádrovce bývají také různě odolné vůči štěpnému pukání. Lupenatí-li se snadno, pak i přeměna rychle pokračuje a je nakonec

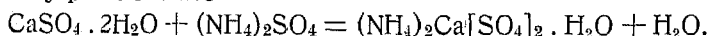
úplná. V opačném případě zůstávají různě silné proplástky zachovány. Tyto rozdíly lze pozorovat nejen u různých jedinců, ale i na různých místech téhož krystalu. Proto také u umělých pseudomorfiis některé klinopinakoidální průřezy jsou tvořeny zcela koktaitem (obr. 13.), u jiných je zachováno sádrovcové okénko (obr. 14.).



Obr. 13. a 14. Příčné průřezy jednou a touž synthetickou pseudomorfosou koktaitu po sádrovci z Podivína, štípnutou na různých místech podle (010). Zvětšeno lineárně 3X.

Fig. 13. et 14. Coupes à travers d'une même pseudomorphose synthétique de gypse en kocktaite suivant divers plans (010). Grossissement de trois diamètres.

K těmto pokusům se hodí nejlépe skleněná krystalizační miska, přikrytá hodinovým sklíčkem, aby docházelo jen k pozvolnému odpařování roztoku. Částečné odpařování je nutné, poněvadž jednak krystalisací ubývá v roztoku síranu amonného, jednak reakce je spojena s odštěpováním vody podle rovnice



První serii pokusů jsem prováděl v letních měsících v místnosti, jejíž teplota kolísala nepatrně kolem 25° C. Přeměna se dařila dosti rychle, takže méně odolné kousky sádrovce byly během 14 dní zcela přeměněny. Pokusy konané v září při téže koncentraci, ale nižší teplotě 20° C, ukázaly poněkud pomalejší tempo přeměny. Lupenatění a pronikání do hloubky bylo slabší, přeměna probíhala většinou při povrchu.

Při teplotě 15° C byl postup přeměny do hloubky sotva znatelný, třebaže koncentrace byla dostatečná. Povrchová přeměna v koktaít však nastává i při 5° C. — Bylo-li užito koncentrace  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  pod mezí danou HILLOVÝM diagramem, nedochází k přeměně, nýbrž k rozpouštění sádrovce, dosti značnému. Umělý koktaít vnořený do tohoto roztoku se rovněž rozpouští, a to bez vylučování sádrovce. Dochází tu vlastně ke zpětné reakci podle hořejší rovnice. Bližší výklad byl již podán na str. 9.

Sádrovec dehydratovaný na  $\text{CaSO}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O}$  a stejně i kousky technické sádry mění se v koktaít při dostatečné koncentraci roztoku velmi rychle, i při nízkých teplotách. Zato štěpné úlomky andyritu vzdorují přeměně.

Konal jsem také pokusy v thermostatě při teplotě 29°—30° C. Zde probíhala přeměna ještě rychleji, nežli při 25° C. K úplné přeměně však dochází zřídka před uplynutím 10—12 dnů, podle velikosti krystalků.

Abych vyzkoušel vliv kolísání teploty, umístil jsem krystalizační misku v sousedství kamen, kde se měnila denní teplota mezi 10—30° C. I zde se měnil sádrovec v koktaít dosti rychle.

Až na některé výjimky používal jsem k pokusům čočkovitých krystalků sádrovce z P o d i v í n a na jižní Moravě, asi 1 cm širokých a 0,3 cm silných, které popsal nedávno F. KUTINA (16).

Souhrně lze říci o umělé a tím pravděpodobně i o přirozené přeměně sádrovce v koktaít toto:

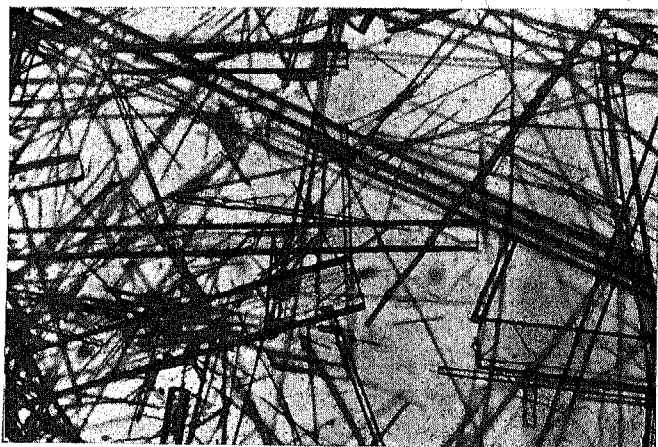
1. K přeměně dochází účinkem vodních roztoků  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , je-li jejich koncentrace blízko pod bodem nasycení. Klesne-li koncentrace pod určitou mez, nastává naopak rozpouštění koktaítu a při silnějším zředění rozpad na dílčí komponenty. Větší obsah  $\text{CaSO}_4$  v matečném roztoku brzdí přeměnu sádrovce.

2. Teplotní interval této přeměny je dosti široký. Nejpříznivější je teplota 20°—30° C. Nižší temperatura zpomaluje reakci, při vyšší mohou vznikati též jiné fáze (penta-sůl). Stačí tedy k přeměně normální atmosférická teplota a netřeba předpokládat po této stránce nějaké speciální podmínky. Pokud nevybočí z krajních mezí, kolísání teploty a koncentrace nevadí.

3. Přeměna je tím snažší a rychlejší, čím se sádrovec lépe štípe podle štěpných rovin {010}.

U přirozeného koktaítu hlavní podmínkou je přítomnost dostatečně koncentrovaného roztoku  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Poněvadž tato podmínka je zřídka splněna, ať již pro nedostatek této sloučeniny vůbec, nebo vlivem ředivých účinků atmosférických srážek, lze si tím vysvětliti v z á c n o s t koktaítu, který u Ž e r a v i c se podařilo nalézt i p o p r v é.

Ke vzniku *koktaitu* může ovšem dojít i jinou cestou. Tak O. POPP r. 1870,<sup>9)</sup> když studoval minerální obsah vod toskánských lagun, našel při jejich odpařování v olověné vaně krystalickou směs, která vedle kyseliny borité a síranu hořečnatého obsahovala  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  a  $\text{CaSO}_4$  v podvojně sloučenině. Nepodařilo se mu však izolovat čistou látku, takže není jisté, o jakou sloučeninu vlastně šlo. Zjistil však v těchto lagunách přítomnost *cerbolitu*  $(\text{NH}_4)_2\text{Mg}[\text{SO}_4]_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nyní většinou nazývaného *boussingaultit*.



Obr. 15. Mikrofotografie umělého koktaitu. Zvětšeno 50 $\times$ .

Fig. 15. Photographie microscopique de la koktaite synthétique. Grossissement 50 $\times$ .

Vlastnosti umělého koktaitu ve srovnání s přirozeným. Po stránce morfologické jsou umělé jehlice tenší a na konci se často dlátkovitě vyklíňují následkem rychlého růstu v tomto směru. V prismatickém pásmu je omezení u obou stejné. Obr. 15. ukazuje jehlice umělého koktaitu v mikroskopu. Optické vlastnosti se liší jen nepatrně. Jsou uvedeny v následující tabulce ve srovnání s hodnotami, které uvádí A. GABRIEL (9) a MERZ-HARDESTY-HENDRICKS (18).

Hustota umělého koktaitu se měří obtížněji než u přirozeného, poněvadž jehlice jsou velmi jemné a vznášejí se v koncentračních proudcích namíchané kapaliny (při suspensační metodě), i když rovnováhy v hustotě nebylo přesně dosaženo.

Identifikaci přirozeného koktaitu s umělým produktem přeměny sádrovce jsem provedl též roentgenometricky pomocí Hull-Debye-

<sup>9)</sup> Zmínka o tom je na př. v Jahresbericht über die Fortschritte der Chemie für 1870. Giesen 1873.



Schererovy práškové metody. Příslušné snímky mi laskavě zhotovil p. RNC. ČERMÁK v ústavě experimentální fyziky Masarykovy university se svolením ředitele ústavu J. Sp. univ. prof. Dr. JOSEFA ZAHRAJNÍČKA. Oběma pánům srdečně děkuji. K snímkům bylo použito aparatury Phillips-Metalix-Mikro s komůrkou o poloměru 28,44 mm a záření  $Co K_{\alpha}$ . Na srovnání byly také pořizeny snímky výchozích, k synthese použitých látek.

Tab. A.

	Koktait	Umělá sůl — $(NH_4)_2 Ca [SO_4]_2 \cdot H_2O$ — arteficiel		
	Sekanina	Sekanina	Merz—Hardesty	Gabriel
$\alpha$	1,524	1,523	1,522	1,521
$\beta$	1,532	1,532	1,527	1,529
$\gamma$	1,536	1,535	1,529	1,531
$\gamma \wedge c'$	2°	2°	0	3°
2V	72°	74°	—	50°
hustota densité	2,09	2,10	2,07	—

Na obr. 16. jsou za sebou seřazeny roentgenogramy:

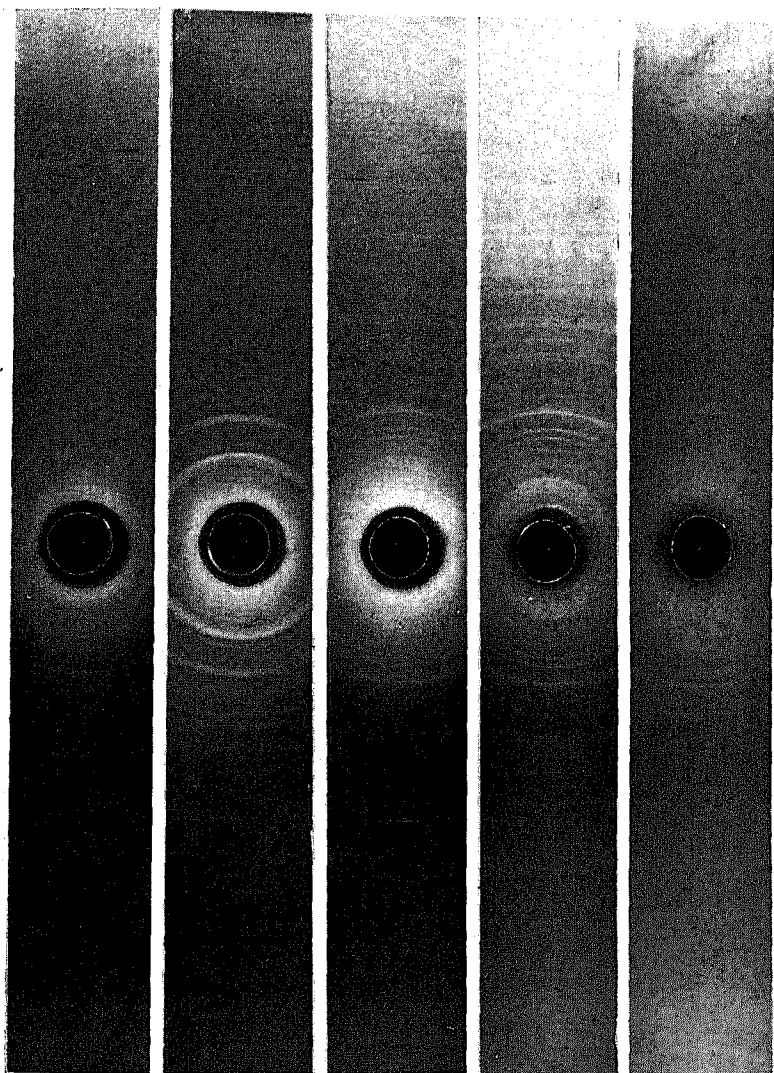
- sádrovce z Podivína,
- $(NH_4)_2SO_4$  p. a., výrobek firmy Mallinckrodt,
- umělého koktaitu, pečlivě vybraného,
- přirozeného koktaitu ze Žeravic,
- syngenitu z Kalusze.

Hodnoty získané proměřením roentgenogramu d) jsou sestaveny v následující tabulce B; v prvním sloupci je pořadové číslo, ve druhém průměr Debyeova kroužku  $2r$ , ve třetím intenzita linie odhadem v pěti stupních, ve čtvrtém příslušný odleskový úhel  $\Theta$ , v pátém hodnota  $d$ , vypočítaná z Braggovy rovnice  $\lambda = 2d \cdot \sin \Theta$ , v jednotkách X ( $1 \text{ \AA} = = 1000 \text{ X}$ ).

Srovnáme-li roentgenogramy c) a d), ukazují úplnou koincenci čar, takže o indentitě obou látek nemůže být sporu. Proti snímkům a) a b) jsou tu podstatné rozdíly. Mezi roentgenogramy syngenitu e) a koktaitu d) jsou rovněž jisté rozdíly, jak co do intenzity, tak také poloměru Debyeových kroužků, hlavně v nižších řádech. Dále od primárního paprsku si mnohé čáry odpovídají, jsou však u syngenitu posunuty více ke středu. Předpokládáme-li, že jde o týž strukturní typ, pak interval analogických strukturních rovin  $d$  je u syngenitu větší, nežli u koktaitu. To by souhlasilo s okolností, že iont  $NH_4^+$  má podle literatury větší akční radius nežli  $K^+$ . Bylo by záhodno, studovati bližše isomorfní vztahy těchto dvou sloučenin, nebo ještě lépe celé skupiny syngenitové. Strukturní výzkumy na syngenitu prováděl A. LASZKIEWICZ (17).

Tab. B.

	2r	I	θ	d
1	11,3mm	2	5°41'	9013
2	18,3	2	9°13'	5573
3	21,3	3	10°44'	4793
4	22,4	4	11°17'	4562
5	22,9	4	11°32'	4464
6	25,7	4	12°57'	3983
7	26,3	4	13°15'	3894
8	29,2	2	14°42'	3517
9	31,5	2	15°52'	3264
10	34,8	3	17°31'	2966
11	36,0	1	18°08'	2868
12	37,5	3	18°53'	2758
13	40,6	3	20°27'	2555
14	41,7	4	21°01'	2488
15	43,5	4	21°55'	2391
16	44,4	4	22°22'	2346
17	47,0	5	23°40'	3334
18	48,8	5	24°30'	2187
19	50,1	4	25°14'	2093
20	51,4	3	25°53'	2045
21	53,1	4	26°45'	1983
22	54,6	4	27°30'	1933
23	55,4	3	27°54'	1908
24	59,2	2	29°50'	1794
25	60,6	3	30°31'	1758
26	63,0	5	31°44'	1697
27	66,1	5	33°18'	1622
28	67,9	3	34°12'	1588
29	68,8	5	34°39'	1570
30	70,4	3	35°28'	1538
31	73,0	3	36°46'	1491
32	78,5	3	39°32'	1402
33	80,5	4	40°33'	1373
34	82,1	2	41°21'	1351
35	85,3	2	42°58'	1310
36	86,2	5	43°25'	1299
37	89,2	4	44°56'	1264
38	90,5	4	45°30'	1251
39	94,1	3	47°29'	1211
40	95,5	3	48°03'	1200
41	99,2	3	49°58'	1166



a                      b                      c                      d                      e

Obr. 16. Práškové roentgenogramy v záření Co—K $\alpha$ . a) sádrovec z Podivína, b) preparát  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , c) koktaít umělý, d) koktaít přirozený, Žeravice, e) syngenit Kalusz.

Fig. 16. Roentgenogrammes de poudre, rayonnement Co—K $\alpha$ . a) gypse de Podivín, b)  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  produit chimique, c) koktaíte synthétique, d) koktaíte naturelle de Žeravice, e) syngenite de Kalusz.

V literatuře se různé názory na množství hydrátové vody našeho produktu. D'ANS (5), HILL (11) a GABRIEL (9) považují sloučeninu koktaitu odpovídající za monohydrát, BELL (2) a MERZ (18) za dihydrát. Proto jsem uvítal ochotu doc. Dr. KOKTY, který obstaral ve výzkumných ústavech firmy Baťa n. p. ve Zlíně kvantitativní analýsu. Děkuji mu co nejsrdečněji. K analýse byly vybrány pseudomorfozy, získané při shora zmíněných pokusech. Byly vytaženy z matečného roztoku, osušeny co nejlépe filtračním papírem a po vyschnutí byla z nich odstraněna povrchová vrstva, tvořená převážně krystalickým  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ . Něco této látky zůstalo však přesto i uvnitř pseudomorfos (podle mikroskopické kontroly) a bylo společně analysováno. Výsledek analýsy a její rozpočet jsou podány v tabulce C.

Tab. C.

1	2	3	4	5	6	7
	váh. % poids	mol. kvot.	$(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 =$ $\text{CaO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot$ $2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	zbytek reste	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 =$ $2\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	zbytek reste
CaO	17,78	31,70	31,70	—	—	—
NH <sub>3</sub>	13,22	77,63	63,40	14,23	14,23	—
SO <sub>3</sub>	56,48	70,55	63,40	7,15	7,12	0,03
H <sub>2</sub> O	12,60	69,94	31,70	38,24	7,12	31,12
	100,08					

Ve sloupci 2. jsou váhová procenta jednotlivých kyslíčků získaná analýsou. Ve sloupci 3. jsou z toho vypočteny molekulární kvotienty, násobené 100. Ve sloupci 4. je vzato všechno CaO jako základ bezvodého  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}[\text{SO}_4]_2 = \text{CaO} \cdot 2\text{NH}_3 \cdot 2\text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Ze zbytku ve sloupci 5. vzato všechno NH<sub>3</sub> jako základ molekuly  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 = 2\text{NH}_3 \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (sloupec 6.). Konečný zbytek ve sloupci 7. obsahuje vedle mizivého SO<sub>3</sub> prakticky stejné množství vody, jaké jsme potřebovali pro 1 molekulu vody ve sloupci 4. Přísluší tudíž koktaitu jedna molekula krystalové vody, čili je to monohydrát.

Podle sdělení p. doc. Kokty byla analýsa provedena následovně. Voda byla stanovena přímým způsobem, a to methodou, jaké se používá u karbonátů. Bylo při tom učiněno opatření (předloha s PbO<sub>2</sub>), aby se předem pohltil případně částečně uvolněný kyslíčnik sírový. Voda se jímala ve dvou U-rourkách s konc. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> rozptýlenou na pemze. Poněvadž s vodou současně uniká i všechna amoniak, rovná se příbytek na váze NH<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O. H<sub>2</sub>O se pak vypočte odečtením hodnoty získané z přímého stanovení amoniaku.

Amoniak se stanovil tak, že se k roztoku průby v HCl přidal přebytek 40% KOH a destilovalo se s vodní parou do předlohy s n/2 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Přebytek H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> po destilaci se stanovil titrací s n/2 KOH a z rozdílu se vypočetl NH<sub>3</sub>.

Stanovení CaO. Po rozpuštění navážky v HCl vysrážel se vápník štovanem amonným a amoniakem jako oxalát vápenatý, žíhal a zvažil jako CaO.

Pro *stanovení*  $SO_3$  se nejdříve odstranil vápník tím, že se vysrážel uhlíčanem amoniakem a amoniakem jako  $CaCO_3$ . Filtrát se neutralisoval kyselinou solnou, slabě okyselil a z horkého roztoku vysrážel jako  $BaSO_4$ .

Zmínil jsem se již, že pátrání po dalších vzorcích koktaitu na žeravickém dole nemělo dosud úspěchu. Zato však se tu objevila jiná zajímavost. Jsou to hrudky, resp. v uhlí ještě zarostlé hlízy, tvořené žlutobílou nebo slabě nahnědlou jemně práškovitou hmotou. Někdy uvnitř hlízy jsou zbytky hrubozrnného sádrovce, do nichž tato hmota laločnatě zasahuje. Opticky lze snadno zjistit, že jde o *sádrovec velmi jemnozrný*. Jednotlivá zrníčka asi 0,01 mm veliká mají podobu vřetének nebo jehliček. Tyto *moučnaté hlízy* stejně jako konkrece hrubého sádrovce nalézají se jak na odvalech, tak i ve štole přímo zarostlé v uhelné sloji. Pěkné kousky odtud přinesl posluchač přírodovědecké fakulty v Brně p. RNC. M. ZEMAN z Kyjova. Jde o zjev velmi zajímavý a nezvyklý, že sádrovec tvoří na téměř místě hrubé krystalky a hned vedle, nebo přímo na nich, jemně moučnatý agregát. Normální krystalisace z nerostů by vedla k pokračujícímu dorůstání velkých krystalů.

Objasnění této otázky lze hledat v souvislosti s přeměnou sádrovce v koktait. Jak jsme již poznali, koktait při styku s vodou nebo silně zředěným roztokem se rozpadá na své komponenty, z nichž síran vápenatý se vylučuje jako mikroskopicky jemné sádrovcové krystalky. Je velmi pravděpodobné, že hrubě krystalické sádrovcové shluky se účinkem mas-cagninových roztoků přeměnily nejdříve v koktait. Buď zcela, nebo zůstalo nepřeměněné jádro. Změnou podmínek, hlavně silným poklesem koncentrace roztoků, nastal později rozpad koktaitu a vysrážení moučnatého sádrovce. Některé vzorky skutečně činí dojem, jako by práškový sádrovec vznikal přeměnou hrubozrnného, což by odpovídalo právě naznačené genesi. Tímto způsobem vznikl asi také jemnozrný sádrovec při prvním pokusu o syntésu koktaitu, jak bylo zmíněno na str. 10.

Dosavadní objevy učiněné na žeravickém lignitovém dole opravňují k naději, že se tam za příznivých okolností podaří nalézt ještě další materiál, který paragenesi v této práci vylíčenou rozhojní a doplní.

V lednu 1948.

## Literatura.

1. BELL J. M., TABER W. C.: *The solubility of Gypsum in Solutions of Ammonium Sulphate*. — The Journal of Physical Chemistry X. (1906), 119.
2. BELL J. M., TABER W. C.: *A Supposed Ammonium Syngenite*. — Journ. of Phys. Chem. XI. (1907), 492.
3. D'ANS J.: *Über Ammoniumsingenit*. — Berichte der Deutsch. chem. Ges. III. (1906), 3326.
4. D'ANS J.: *Zwei neue Calcium-ammonium-sulphate*. — Berichte der Deutsch. chem. Ges. 1/40, (1907), 192.
5. D'ANS J.: *Ammoniumsingenit*. — Berichte der Deutsch. chem. Ges. 1/41, (1908), 187.
6. D'ANS J., SCHREINER O.: *Untersuchungen über Calcium-Alkalisulfate*. — Zeitschr. f. anorg. Chemie, 62, (1909), 129.
7. FASSBENDER R.: *Über einige Doppelsalze des Calciumsulfats mit anderen Salzen*. — Ber. der. Deutsch. chem. Ges. 9, (1876), 1358.
8. FASSBENDER R.: *Über Doppelsalze des Calciumsulfats mit anderen Salzen und das Verhalten von Gyps in einigen gesättigten Salzlösungen*. — Ber. der Deutsch. chem. Ges. 11, (1878), 1969.
9. GABRIEL A.: *The Optical Properties of Certain Salts in the System  $(NH_4)_2SO_4-CaSO_4-H_2O$* . — The Journal of the American Chemical Society. LVII, (1935), 686.
10. GOLDSCHMIDT V.: *Atlas der Krystallformen*. VIII, (1923), 70.
11. HILL A. E., YANICK N. S.: *Ternary System. XX. Calcium Sulfate, Ammonium Sulfate and Water*. — Journ. Am. Chem. Soc. LVII, (1935), 645.
12. HINTZE CARL: *Handbuch der Mineralogie*. I 3b Sulfate etc. Walter de Gruyter 1930. — Syngenit 4449.
13. KOKTA JAROSLAV: *Príspevky k mineralogii ČSR*. — Spisy přírodovědecké fakulty Masarykovy university č. 166, 1932.
14. KRUŤA TOMÁŠ: *Nález dvou nových recentních sir na Moravě*. — Vesmír XXII, (1943), 44.
15. KRUŤA T.: *Nález nové recentní siry a salmiaku v Kelčanech na Moravě*. — Věda přírodní XXIII, (1944), 61.
16. KUTINA JAN: *Príspevek ke krystalografii a k poznání vzniku obličných ploch krystalů sádrovce z Podivína (již. Morava)*. — Věstník stát. geolog. ústavu ČSR, XXI, (1946), 209.
17. LASZKIEWICZ A.: *Über die Struktur des Syngenits*. — Archiwum Mineralogiczne 12, (1936), 8.
18. MERZ A. R., HARDESTY J. O., HENDRICKS S. B.: *Properties of the*

- Double Salt*  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . — Journ. Am. Chem. Soc. LV, (1933), 3571.
19. NIGGLI P.: *Lehrbuch der Mineralog'ie und Kristallchemie*. I. (1941).
20. NIGGLI P.: *La notion d'espèce en minéralogie*. — Annales Guébbard Séverine, 18me—19me Année. (1946).
21. RUMPF J.: *Über den Kaluszit, ein neues Mineral von Kalusz*. — Tscherm. Min. u. petr. Mitt. (1872), 117.
22. SEKANINA J.: *Letovic'it, ein neues Mineral und seine Begleiter*. — Zeitschr. f. Krist. 83, (1932), 117.
23. SULLIVAN E. C.: *Calcium Sulphate in Ammonium Sulphate Solution*. — Journ. Amer. Chem. Soc. 27, (1905), I., 529.
24. TSCHERMAK G.: *Kaluszit, Syngenit*. — Tscherm. Min. u. petr. Mitt. (1872), 197.
25. URBAN K., BUDAY T.: *Přehled geologie neogemu jihomoravského úvalu*. — Zprávy geolog. ústavu pro Čechy a Moravu XVII, (1941), 280.
26. ZEPHAROVICH V. R.: *Vorläufige Notiz über den Syngenit, ein neues Mineral der Salzlager-Stätten*. — Lotos XXII. (1872), 137.
-

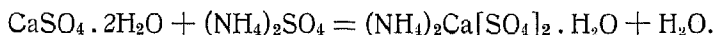
## KOKTAITE,\*)

## nouveau minéral de la groupe des syngenites.

Le nom syngenites attribuent les chimistes aux sels, dont la constitution chimique est du type  $R^I_2Ca(SO_4)_2 \cdot H_2O$ . La place de  $R^I$  peuvent occuper des alcalis K', Rb', Cs',  $NH_4$ . Le nouveau minéral en est sel d'ammonium,  $(NH_4)_2Ca[SO_4]_2 \cdot H_2O$ . Parce que ce sel n'a pas encore été trouvé ni identifié comme produit naturel, je le considère comme une nouvelle espèce minérale et propose de lui donner le nom *koktaite* en l'honneur de M. JAROSLAV KOKTA, mineralogiste tchèque, qui s'occupa des recherches de quelques sulfates hydratés.

J'ai trouvé ce minéral en 1944 sur les haldes de la mine de lignite de Žeravice, à l'est de Kyjov au centre de la Tchécoslovaquie. Les couches lignitifères appartiennent ici au pannonien inférieur (pliocène). Sur quelques endroits les déblais s'inflamment spontanément et la lignite est mise en calcination. Par le grillage des sulfures (pyrite) y contenus ils cristallisent des enduits jaunes de *soufre natif* en trois modifications:  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  (*rosickýte*). A côté de cela il se forment aussi des sulfates d'ammonium: la *mascagnite* et la *tschermigite* (ammonalun, en tchèque *čermikite* d'après son gisement Čermíky).

Quant à la *koktaite* elle ne semble pas être étroitement liée aux phénomènes de combustion et de haute température. Son développement et les circonstances de son origine permettent de supposer qu'il s'agit d'un produit d'altération du gypse à la température normale par action des solutions aqueuses riches en  $(NH_4)_2SO_4$ , suivant l'équation:



La lignite elle même ainsi que les couches argileuses voisines contiennent du *gypse* comme minéral primaire assez répandu, soit en cristaux isolés, arrondis ou lenticulaires, soit en assemblages irréguliers, parfois rosetiformes (fig. 1.).

Dans un échantillon de la lignite, couvert des croûtes cristallines de mascagnite, j'ai trouvé des cristaux du gypse plus ou moins transformés en *koktaite*, un minéral aciculaire ou fibrolamellaire, pénétrant de la surface au centre du cristal (fig. 2. et 3.). La quantité restreinte du minéral

\*) Prononcer koktaïte.



n'a permis au point de vue chimique que des essais qualitatifs, tandis que les recherches cristallographiques notamment optiques pouvaient être poussées plus loin. Les cristaux de la *koktaïte* sont très minces, d'une longueur de 2—3 mm et d'épaisseur moyenne 0,1 mm. La photographie fig. 4. ainsi que les dessins fig. 5. et 6. représentent leur aspect.

**Morphologie:** Aiguilles allongés suivant l'axe vertical  $c$  et un peu aplatis suivant  $\{100\}$ . La zone prismatique contient les formes  $\{100\}$ ,  $\{110\}$ . Les faces terminales appartiennent probablement aux formes  $\{001\}$ ,  $\{101\}$ ,  $\{011\}$ . La surface des cristaux étant fort corrodée les résultats des mesures au goniomètre à réflexion ne sont qu'approximatifs. Les macles suivant  $\{100\}$  sont fréquents et rapellent ceux du gypse (fig. 8.).

**Propriétés optiques:** Les aiguilles sont incolores d'un éclat vitreux. Les indices de réfraction ont été mesurés par le procédé de Becke sur le refractomètre d'Abbe dans la lumière jaune (Na). Ils ont été gagnés les valeurs suivants:  $n_p = \alpha = 1,524$ ,  $n_m = \beta = 1,532$ ,  $n_g = \gamma = 1,536$ . Le plan des axes optiques est parallèle à  $\{010\}$ . La figure 7. représente l'orientation optique de la *koktaïte* dans le plan  $\{010\}$ .

La bissectrice aigue négative  $n_p$  fait avec  $\{100\}$  un angle de  $88^\circ$ , autrement dit  $n_p : c = 2^\circ$ . La valeur de la birefringence au plan  $\{100\}$   $n_m - n_g = 0,0035$ , mesuré à l'aide du compensateur de Berek. L'angle des axes optiques mesuré à l'aide de la platine universelle de Fedorov  $2V = 72^\circ$ .

Dureté ne peut pas être examiné les dimensions étant trop minces. Clivage n'était pas observé.

Densité = 2,09.

**Propriétés chimiques:** La *koktaïte* est facilement soluble dans l'eau, mais il se sépare simultanément une masse poilue du gypse comme produit d'une dissociation. Dans la solution on peut constater  $SO_4^{--}$  et  $NH_4$ . Au tube fermé il se dégage de l'eau et des vapeurs blanches qui font sentir l'ammoniac. Au chalumeau une part de la matière se volatilise, le reste fond et brille. En chauffant audessous de  $100^\circ C$  on n'aperçoit aucun changement du minéral. La transformation intervient audessus de  $110^\circ C$ .

Au défaut de l'analyse chimique quantitative j'ai essayé provoquer une synthèse artificielle de la *koktaïte* qui répondrait aux conditions naturelles de sa genèse. Les meilleurs résultats on obtient en plongeant un cristal du gypse dans la solution aqueuse du  $(NH_4)_2SO_4$  où le rapport du poids du sel au poids de l'eau se trouve 2:3. On prépare cette solution dans un cristallisoir et couvre pendant l'essai d'un verre de montre pour

empêcher l'évaporation trop rapide. La température la plus favorable est 20°—30° C. En quelques jours le gypse se couvre d'une couche veloutée de la koktaïte, qui pénètre suivant les fissures de clivage au centre du cristal. Au cours de deux semaines l'altération du gypse est plus ou moins parfaite (fig. 11.—14.). Cette expérience éclaircit d'une manière satisfaisante la question de la genèse de la koktaïte qui peut se produire aux conditions atmosphériques normales.

La *koktaïte* est une des phases du système ternaire  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  —  $\text{CaSO}_4$  —  $\text{H}_2\text{O}$ , qui a été étudié récemment par HILL et YANICK (11). Le diagramme fig. 9. dressé d'après leurs recherches représente les courbes de saturation de diverses phases en fonction de la concentration  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  et  $\text{CaSO}_4$ , à la température de 25° C. Le diagramme fig. 10. représente les courbes d'équilibre entre deux phases en fonction de la concentration  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  — ( $\text{CaSO}_4$  est négligé) — et la température.

Les propriétés morphologiques et optiques de la koktaïte artificielle sont très voisins à ceux de la koktaïte naturelle. L'identification de ces deux sels a été prouvée par voie roentgenométrique au moyen des radiogrammes de poudre. On peut constater coïncidence absolue des cercles de diffraction. La figure 16. représente les radiogrammes a) du gypse, b) du produit chimique  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ , c) de la koktaïte de Žeravice, d) de la koktaïte synthétique, e) de la syngenite de Kalusz. — Le tableau B contient les valeurs mesurés et calculés, tirés du radiogramme de la koktaïte naturelle.

La constitution chimique de la koktaïte synthétique a été contrôlé par l'analyse quantitative, que m'a procuré M. KOKTA. Les résultats de cette analyse prouvent (tableau C) qu'il s'agit d'un monohydrate et que la formule  $(\text{NH}_4)_2\text{Ca}(\text{SO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  de la koktaïte est justifiée.

Dans la mine de Žeravice on trouve aussi des *concrétions du gypse poudreux* renfermant parfois un noyau macrocristallin. Ce phénomène peut être expliqué de telle manière, qu'il y avait une transformation antérieure du gypse macrocristallin en koktaïte et une dissociation postérieure de la koktaïte en gypse poudreux.