

H. B. v. Foullon. Ueber Antimonit und Schwefel von Allehar bei Rozsdan in Macedonien.

Nordwestlich von Salonichi, bei dem Dörfchen Rozsdan geht seit ungefähr ein und einem halben Jahre ein lebhafter Bergbau um, dessen Oberleitung Herr Director Rafael Hofmann führt. Ihm danken wir eine Reihe der dort einbrechenden Erze, über welche hier berichtet werden soll, während über den Bergbau selbst, die geologischen Verhältnisse der weiteren Umgebung u. s. w. der genannte Herr eine ausführliche Mittheilung publiciren wird, welche bereits Gegenstand eines Vortrages war.

Die mächtige Lagerstätte nimmt einen nahezu nordsüdlichen Verlauf und führt im südlichen Theil Antimonerze, im nördlichen Auripigment und etwas Realgar.

Die Abbaubewegungen sind noch nahe dem Ausgehenden und sind daher die vorliegenden Erze vielfach dem Einfluss der Atmosphärien ausgesetzt gewesen.

Der Antimonit ist zum Theil terminal begrenzt, und zwar durch die Formen *s* (113) und *v* (121), wie sich wohl aus dem Verlauf der Kante zwischen den Pyramidenflächen entnehmen lässt. (110) und (010) sind in der bekannten Weise gestreift.

Von den zahlreichen vorliegenden Stufen zeigen nur die Krystalle einer einzigen lebhaften Metallglanz, die aller übrigen sind an der Oberfläche mehr oder weniger verändert.

Die Veränderung findet durch den Austausch von Schwefel und Sauerstoff statt. Der beginnende Process macht sich durch ein Mattwerden der Krystallflächen bemerkbar, schmutzigweisse, krümelige Partikel erscheinen wie aufgestreut.

Um die kleinen Vertiefungen herum, die häufig die Ausmündung von Canälen sind, welche die Krystalle bis weit in das Innere durchsetzen, bildet sich eine feine weisse Haut oxydischer Antimonverbindungen, welche mit dem Fortschreiten der Zersetzung an Ausdehnung gewinnt, bis benachbarte zusammenfliessen und allmählig die ganze Oberfläche des Krystalls bedeckt erscheint. In einzelnen Fällen ist der Schwefel vollständig verdrängt und liegen Pseudomorphosen oxydischer Antimonverbindungen nach dem Antimontrisulfid vor.

Unter den oxydischen Antimonverbindungen herrscht das antimon-saure Antimonoxyd. In einzelnen Partien lässt sich unzweifelhaft ein Wassergehalt nachweisen, es bildet also das Hydrat Stiblich, die Pseudomorphosen. Andererseits scheint auch die wasserfreie Verbindung Cervantit vorzukommen, die durch ihre Schwerlöslichkeit in Salzsäure charakterisirt ist und die sich unter dem Mikroskop als isotrop erweist. In den zerdrückten Partien finden sich wohl auch stark doppelbrechende Partikelchen, allein es lässt sich nicht mit Sicherheit bestimmen, ob diese vielleicht antimoniger Säure, dem Valentinit oder einem anderen, neu entstandenen Mineral angehören. In dem vorliegenden Material scheint die Oxydation nirgends bei der antimonigen Säure stehen geblieben, sondern überall bis zur Bildung von antimon-saurem Antimonoxyd fortgeschritten zu sein.¹⁾ Da alle Antimonite etwas Eisen

¹⁾ Nachträglich wurde unter den Stufen, welche Herr Director R. Hofmann dem k. und k. Hofmuseum schenkte, Valentinit mit Sicherheit nachgewiesen. In Höhlungen

enthalten, ist es wohl selbstverständlich, dass die neugebildeten oxydischen Antimonverbindungen nicht rein weiss, sondern durch entstandenes Eisenoxyd mehr weniger gelblich gefärbt sind. Hier und da hat sich das Eisenoxyd über den oxydischen Antimonverbindungen als brauner Ueberzug abgeschieden.

Nicht immer ist der Zerfall des Antimontrisulfid mit der Bildung reiner oxydischer Verbindungen und dem Freiwerden des gesammten Schwefels verbunden, sondern es hat sich auch, wie es scheint wohl sehr selten, das Oxysulfuret Antimonblende gebildet. Es liegt nur ein kleines Stückchen vor, auf dem einzelne Antimonitkrystalle den rothen Ueberzug aufweisen und neben denen sich rothe kleintraubige Krusten abgesetzt haben. Die letzteren ruhen direct auf Quarz auf, losgebroschene Stückchen enthalten keinen Antimonit. Sie werden durch Kalilauge gelb gefärbt, lösen sich in ihr leicht auf und aus der Lösung wird durch Säure orangerotes Schwefelantimon abgeschieden; es kann demnach über die Natur des Minerals kein Zweifel sein.

Der bei den Zersetzungen frei werdende Schwefel wurde zum Theil zu Schwefelsäure oxydirt. Dafür spricht wohl das häufige Auftreten von Gyps, welcher auf vielen Stücken in kleinen Krystallen dem Antimonit aufgewachsen ist, auf anderen einen, aus feinsten Nadeln bestehenden, filzartigen Ueberzug bildet. Ein Theil des Schwefels hat sich als solcher in kleinen Krystallen abgeschieden. Je mehr Gyps auf einer Stufe erscheint, desto weniger Schwefelkrystalle finden sich, welche sonst häufig sind.

Einzelne Stufen tragen auch kleine Calcitaggregate aufgewachsen, deren Krystalle vorwiegend von dem Skalenoeder R 3.(201) umgrenzt werden. In den Hohlräumen des zersetzten Muttergesteines eines Handstückes finden sich strahlige Bündel von Aragonitnadeln, es hat also wohl an Schwefelsäure gefehlt, diese Carbonate in Sulfate umzuwandeln. Andererseits findet sich auch neben weisser kieselsaurer Thonerde reinweisse schwefelsaure Thonerde, Aluminit, ohne dass behauptet werden könnte, dass die in ihr gebundene Schwefelsäure von der Zersetzung des Antimonites herrührt, was immerhin einige Wahrscheinlichkeit besitzt.

Die Bildung von Gyps und der Schwefelkrystalle ist jedenfalls gleichzeitig erfolgt, wie man aus den genetischen Verhältnissen an den Stufen deutlich ersehen kann, indem sowohl Gyps auf Schwefel, als letzterer auf ersterem aufsitzen und sich abwechselnd umschliessen.

Die Schwefelkrystalle sind in der Verwitterungsrinde des Antimonits fest eingewachsen, treten in bedeutender Anzahl auf und erreichen die grössten Maximaldurchmesser von ungefähr 2 Millimeter, die Mehr-

eines zersetzten Gesteines finden sich kleine Antimonitsäulen, welche noch metallischen Glanz besitzen und die mit strahligen, fast farblosen Nadelchen umsäumt sind. Die letzteren erweisen sich unter dem Mikroskop als facettirte Säulchen mit gerader Auslöschung, lösen sich leicht in Salzsäure und gibt die Lösung dann die bekannten Antimonreactionen. Der Freundlichkeit des Herrn Directors R. Hofmann verdankt nun auch unser Museum eine kleine Probe von Valentinit. Sein Vorkommen ist genau dasselbe wie jenes, welches eben beschrieben wurde. Es scheint also die Bildung der antimonigen Säure auf die Zersetzungen in den kleinen, wahrscheinlich geschlossen gewesenen Hohlräumen beschränkt zu sein.

zahl ist weit kleiner. Schon die oberflächliche Betrachtung zeigt die vielfache Verzerrung der Krystalle, nur wenige sind kugelig, ebenso wenige dünn tafelig, die meisten besitzen mehr cylindrische Formen. Vielfach sind mehrere Individuen verwachsen, die Flächen gekrümmt u. s. w.

Unter dem grossen Material fanden sich aber auch zu Messungen ausgezeichnet geeignete Krystalle und wurden drei Stück ausgewählt, von denen eines den kugeligen, eines den flachtafeligen Habitus besitzt und das dritte ein Zwischenglied beider darstellt. Sie wurden der Messung unterzogen.

An dem kugeligen Krystall wurden folgende 17 Formen beobachtet: a (100), b (010), c (001), e (101), u (103), n (011), v (013), m (110), γ (331), p (111), y (112), s (113), t (115), ψ (119), z (135), x (133) und q (131). Von den 28 bekannten Formen des Schwefels sind also mehr als die Hälfte vorhanden.

An dem Krystall, dessen Habitus zwischen dem kugeligen und dem tafelförmigen steht, fehlt nur die steile Pyramide γ (331). Der nach c (001) tafelige Krystall ist der formenärmste, es fehlen die drei in einer Zone liegenden Pyramiden z (135), x (133) und q (131) oder sind sie zum mindesten so klein, dass sie sich der Beobachtung entziehen.

Beim letzten Krystall sind neben der vorwaltenden Basis die Pyramiden s (113) am breitesten ausgebildet, dann folgen t (115), m (110), während die übrigen Flächen zu sehr schmaler Entwicklung gelangten, so auch p (111).

Auch bei dem kugeligen Krystall ist die Basis die grösste Fläche, ihr folgt die stark entwickelte Pyramide s (113), bedeutend kleiner sind p (111), γ (331), q (131) u. s. w. Bei dem dritten Krystall ist die Basis gekrümmt, die Pyramiden sind ziemlich im Gleichgewicht entwickelt, nur t (115) ist sehr schmal, hingegen sind die Domen verhältnissmässig breit, die Endflächen a (100) und b (010) und das Prisma m (110) sehr schmal.

Alle Flächen geben einfache, sehr gute Bilder, nur die Basis des Krystalls mit dem mittleren Habitus ist im centralen Theil gekrümmt und verwachsen. Der Rand gibt aber auch hier ein gutes Bild, das zur Messung benutzt werden konnte.

Die erhaltenen Mittel- und Grenzwerte sind folgende:

Formen	Berechnet von Brezina	Gemessene Mittelwerthe	Grenzwerte
c (001) u (103)	38° —	37° 58'	37° 57'—38° 2'
" (001) e (101)	66° 54'	66° 51'	66° 50'—66° 53'
" (001) v (013)	32° 21'	32° 26'	32° 23'—32° 28'
" (001) n (011)	62° 15'	62° 16'	62° 14'—62° 18'
" (001) ψ (119)	18° 32'	18° 34'	18° 20'—18° 40'
" (001) t (115)	31° 7'	31° 6'	31° 4'—31° 9'
" (001) s (113)	45° 10'	45° 11'	45° 8'—45° 15'
" (001) y (112)	56° 28'	56° 29'	56° 27'—56° 32'
" (001) p (111)	71° 40'	71° 35'	71° 28'—72° 2'
" (001) γ (331)	83° 42'	83° 44'	83° 36'—83° 52'
" (001) z (135)	50° 58'	50° 57'	50° 40'—51° 10'
" (001) x (133)	64° 3'	64° 7'	64° —'—64° 15'
" (001) q (131)	80° 47'	80° 49'	80° 36'—81° 10'

(001) zu a (100), b (010) und m (110) gaben direct 90° oder um nur wenige Minuten abweichende Werthe.

Zum Vergleich wurden die von Brezina berechneten, auf ganze Minuten abgerundeten Winkel eingesetzt.¹⁾ Es hat sich hier nur um die Identification der vorhandenen Formen gehandelt und ist deshalb von einer Discussion der Constanten des Schwefels überhaupt abgesehen.

Die Messungen wurden bei einer Temperatur von 15° – 18° C. ausgeführt.

Die Pyramide γ (331) wurde zuerst von Molengraaff²⁾ beobachtet, der in obiger Tabelle angegebene Winkel ist mit Brezina's Constanten berechnet.

Schwefelkrystalle, welche sich bei der Zersetzung von Bleiglanz gebildet haben, sind seit Langem untersucht und mehrfach begegnet man in der Literatur directen Angaben über diese Herkunft, bei anderen nicht und lässt sich die gleiche Abstammung aus dem Mitvorkommen von Cerussit und Anglesit nur vermuthen.

Formenreiche Krystalle beschrieben L. Fletscher³⁾ von Wheatly Mines, Phönixville, Penns. mit 18 Formen, V. v. Zepharovich von Miss in Kärnten⁴⁾, welche durch das dominirende Auftreten von t (115) besonders interessant sind. Molengraaff fand γ (331) zuerst auf vulkanischem Schwefel auf, diese steile Pyramide scheint aber gerade bei den aus Zersetzungsprocessen resultirenden Schwefelkrystallen häufiger vorzukommen.

K. Bucz beobachtete sie an solehen Bildungen mehrmals, so mit 18 anderen Formen an Krystallen von der Grube Victoria bei Misen (Siegen), mit 9 anderen Formen am Schwefel von Monte Poni⁵⁾, an jenem von Bassik (Vereinigte Staaten von Nordamerika) mit 20 anderen Formen.⁶⁾

Auf Grund dieser und unten beigefügter Beobachtungen lässt sich mit grösserer Wahrscheinlichkeit vermuthen, dass bei jenen Krystallisationen, welche in Folge verschiedener Ursachen den wachsenden Krystallen nur sehr langsam Substanz zuführen, formenreiche Individuen resultiren. Bei Laboratoriumsversuchen, wo man aus Schwefelösungen in Schwefelkohlenstoff Krystalle züchtet, erhält man immer, solange Krystalle direct anschliessen oder allseitig von Lösung umgeben weiterwachsen, nur formenarme Combinationen, also dann, wenn durch die schnelle Verdunstung des Lösungsmittels grössere Substanzmengen in kleinen Zeiträumen den wachsenden Individuen zugeführt werden. Erst wenn es an Lösung zu mangeln beginnt und wachsende Krystalle aus derselben hervorragen, bilden sich an diesen weitere Formen.

Stark verzerrte Individuen mit höchst ungleichmässiger Formenvertheilung entstehen dann, wenn aus den letzten Resten der Lösung

¹⁾ Krystallographische Studien über rhombischen Schwefel. Sitzungsber. d. kais. Akad. d. Wissensch. 1869, Bd. XL, I. Abth.

²⁾ Ueber vulkanischen Schwefel aus Westindien. Groth's Zeitschr. f. Krystallogr. 1888, Bd. XIV, S. 43–48.

³⁾ Nach dem Referat ebenda. 1881, Bd. V, S. 111.

⁴⁾ Lotos. 1878.

⁵⁾ Groth's Zeitschr. f. Krystallogr. etc. 1889, Bd. XV, S. 616 u. ff.

⁶⁾ Ebenda 1890, Bd. XVII, S. 549 u. ff.

Krystalle anschliessen, nach deren Bildung die Lösung soweit verschwunden ist, dass nur noch fast mikroskopisch kleine Trichite ausgeschieden werden, wenn das Lösungsmittel vollkommen verschwindet, also Stoffmangel herrscht. Auch wenn man die Verdunstung des Schwefelkohlenstoffes gänzlich verhindert und durch Temperaturniedrigung die Abscheidung von Krystallen aus der hoch concentrirten Lösung bewirkt, erhält man nur formenarme Combinationen, weil ja erst durch Erschütterungen u. s. w., aus der für die betreffende Temperatur übersättigten Lösung, Krystallisation erfolgt, wobei für die einzelnen Individuen Stoffüberschuss vorhanden ist.

Was hier für den Schwefel gesagt ist, gilt auch für eine Reihe anderer Substanzen und könnte durch schöne Beispiele am Alaun etc. erweitert werden.

Bei der allmäligen Zersetzung des Bleiglanzes oder des Antimonites wird den einmal angeschossenen Kryställchen weitere Substanz gewiss nur in sehr verdünnten Lösungen, also sehr langsam, zugeführt.

Bei dem weiteren Wachsthum des Krystalles wird die Fortbildung der erst vorhanden gewesenen Formen — es sind erfahrungsgemäss immer wenige, der erste Anschluss erfolgt ja aus übersättigter, also stoffreicher Lösung — wohl angestrebt, allein für die hiedurch bedingte Volumsvermehrung ist nicht genügend Substanz vorhanden: es werden Kanten und Ecken abgestumpft bis zwischen der Summe der Flächenanziehung und dem Stoffzuwachs das Gleichgewicht hergestellt ist.

Es möge vor der Hand genügen, mit dieser gewissermassen rohen Vorstellung, Vorgänge angedeutet zu haben, welche für die endliche Erkenntniss des Krystallisationsprocesses von nicht zu unterschätzender Bedeutung sind.

Eingangs wurde erwähnt, dass im Süden der Lagerstätte die Antimonite, in der nördlichen Fortsetzung Arsenerze einbrechen. Auripigment herrscht weit vor und die ab und zu gefundenen Krystalle zeigen die gewöhnliche Combination. In grossen Massen finden sich schalige Bildungen mit radialstrahligem Gefüge, welche zum Theil ganz rein sind, zum Theil dünne thonige Zwischenmittel enthalten.

Realgar fand sich eingesprengt in Auripigment, andererseits auch mit Antimonit. So liegt eine grosse Stufe vor, welche in ihrem unteren Theil aus einem Gemenge von krystallinem Antimonit und kleinen Individuen von Realgar besteht. Daraus ragen lange, spiessige Antimonitkrystalle hervor, welche ein- und aufgewachsen solche von Realgar, in der gewöhnlichen Combination, tragen. Beide sind gleichzeitig gebildet.

Wie eine kleine Stufe beweist, hat die Ablagerung von Realgar länger gedauert. Der theilweise zersetzte Antimonit trägt kleine Schwefel- und zerfressen aussehende Realgarkryställchen. Zum Theil sitzen letztere auf dem ersteren und umgekehrt, so dass ihre gleichzeitige Bildung nachgewiesen ist. Realgar kam also hier noch zur Krystallisation als sich der erst entstandene Antimonit bereits veränderte.

Gejza Bukowski. Geologische Aufnahmen in dem krystallinen Gebiete von Mährisch-Schönberg.

Das Terrain, dessen geologischen Aufbau diese Mittheilung zum Gegenstande hat, bildet einen Theil der nordwestlichen Region des