bei der Prüfung anderer Serpentinproben, wobei grössere Mengen angewandt wurden, sich kein Vanadiningehalt auffinden liess. Sehr wahrscheinlich gehört, wie auch Herr Dr. S ü e r s e n bemerkt, das im Serpentin bisweilen vorkommende Vanadin einer zufälligen Beimengung des Minerals an.

E. u. Md.

LXX.

Ueber Umwandlung von Bleivitriol in Bleiglanz
durch organische Substanzen.

Von

Carl Kersten.

Wohl allgemein ist man der Ansicht, dass das auf Gängen im Schiefer- und Grauwackengebirge, besonders in den oberen Teufen, vorkommende schwefelsaure Bleioxyd, — der Bleivitriol — eine Umwandlungs-Pseudomorphose des Bleiglanzes sei. Blum führt ein Beispiel an*), dass man ganze Würfel von Bleiglanz auf einem Gange in der Grauwacke im Rammelsberg bei Goslar zu Bleivitriol umgewandelt gefunden habe.

Es scheint aber auch Vorkommnisse von Bleiglanz zu geben, bei denen es sehr wahrscheinlich ist, dass sich hier der Bleiglanz aus Bleivitriol regenerirt habe. Fournet theilt in einem Aufsatze über die Weiss- und Schwarzbleierze mit, dass ältere Mineralogen mit Bleiglanz bedecktes Holz und Menschenknochen, welche mit Bleiglanz incrustirt waren, in ihren Schriften anführten, und spricht hierbei die Vermuthung aus, dass man diese Bildungen vielleicht durch die Annahme einer Reduction des schwefelsauren Bleies durch organische Substanzen erklären könne. Um den Vorgang kennen zu lernen, welcher stattfindet, wenn schwefelsaures Blei längere Zeit mit organischen Substanzen und Wasser in Berührung ist, unternahm ich folgende Versuche. Es wurde schwefelsaures Blei durch Fällung einer verdünnten Auflösung von essigsaurem Blei mit Schwefelsäure dargestellt und vollständig mit siedendem Wasser ausgesüsst. Das Präparat wurde noch feucht in drei, mit A, B und C bezeichnete

*) S. d. Pseudomorphosen des Mineralreichs, S. 32.

Bechergläser geschüttet und sodann in das Glas A etwas Zuckerlösung, in B ein grünes Erdbeerblatt und in C einige Stückchen faulen Holzes gebracht. In jedes der drei Gläser goss man nun $1\frac{1}{2}$ Zoll hoch vom Boden destillirtes Wasser, bedeckte sie mit Glasplatten und liess sie 8 Monate lang in einem Zimmer stehen. Nach dieser Zeit wurde der Inhalt der Gläser folgendermaassen befunden:

In dem Glase A hatte die Hauptmasse des schwefelsauren Bleies eine blassgelbe Farbe angenommen, auf der Oberfläche erschien es bräunlich. Nachdem die mit Schimmel bedeckte trübe Flüssigkeit von dem schwefelsauren Blei mittelst einer Pipette abgehoben und letzteres mehrfach ausgewaschen worden war, digerirte man einen Theil desselben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Hierbei wurde das Gefäss mit einem, mit Bleizuckerauflösung befeuchteten Papier bedeckt. Es entwickelte sich Kohlensäure, aber auch zugleich etwas Schwefelwasserstoffgas, denn auf dem Papiere bildete sich ein brauner Metallspiegel. — Der grösste Theil des schwefelsauren Bleioxyds wurde nun, um es von der kleinen Menge Schwefelblei zu trennen, welche sich reducirt zu haben schien, mit einer concentrirten Auflösung von *essigsauerm Ammoniak* digerirt. Hierbei löste sich das schwefelsaure Blei leicht auf, unter Zurücklassung eines schweren bräunlichen Rückstandes. Dieser wurde nochmals mit essigsauerm Ammoniak digerirt, wodurch sich noch etwas schwefelsaures Blei auflöste. Hierauf wurde der grösste Theil des geringen braunen Rückstandes mit starker Chlorwasserstoffsäure erwärmt, wobei man das Gefäss ebenfalls mit Papier, welches mit Bleizuckerlösung getränkt war, bedeckt hielt. Dieses wurde hierbei nicht nur bald gebräunt, sondern die Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas konnte auch durch den Geruch wahrgenommen werden. — Sodann wurde der Rest des geringen braunen Rückstandes in einer an beiden Enden offenen Glasröhre über der Spirituslampe erhitzt. Es entwickelte sich hierbei schwefelige Säure.

In dem Glase B fand sich die Oberfläche des grossentheils verdunsteten Wassers mit einem weissen Moder überzogen, und in dem Wasser schwammen weisse schleimige Flocken. Das schwefelsaure Blei war an der Oberfläche und an den Stellen, wo es mit dem Blatte in Berührung gewesen war, bräunlich gefärbt.

Das Blatt war grossentheils zerstört, der Rest bildete eine gelbliche schleimige Masse. Nachdem das schwefelsaure Blei von den organischen Substanzen durch Schlämmen und Auswaschen getrennt worden war, wurde ein Theil desselben mit concentrirter Chlorwasserstoffsäure digerirt. Hierbei wurde das über das Digerirglas gelegte, mit Bleizuckerlösung getränkte Papier ebenfalls gebräunt. Bei der Behandlung des übrigen schwefelsauren Bleioxyds mit essigsaurem Ammoniak blieb ein schwerer bräunlicher Körper zurück, welcher beim Erhitzen in einer an beiden Enden offenen Glasröhre schweflige Säure, und bei der Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoffgas entwickelte.

In dem Glase C, worin das Holz mit einem Gewebe von Moder überzogen war, erschien das schwefelsaure Blei nur auf der Oberfläche gelb gefärbt, der übrige Theil hatte die frühere weisse Farbe beibehalten. Nachdem das schwefelsaure Blei von dem Holze getrennt war, wurde ein Theil mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, wobei sich deutlich eine kleine Menge Schwefelwasserstoffgas entband. Der bräunliche Rückstand, von der Auflösung des schwefelsauren Bleioxyds in essigsaurem Ammoniak, entwickelte beim Glühen an der Luft geringe Mengen schwefliger Säure und mit Chlorwasserstoffsäure Schwefelwasserstoffgas.

Die Ergebnisse dieser 3 Versuche zeigen, dass bei allen eine geringe Menge Schwefelblei aus dem schwefelsauren Bleioxyde durch die mit letzterem in Berührung gebrachten organischen Substanzen reducirt worden war, und zwar am meisten durch das frische Pflanzenblatt, am wenigsten durch das faule Holz. Diese Beobachtungen verstatten daher wohl, auf einen analogen Vorgang bei der Entstehung der oben angeführten und ähnlicher Vorkommnisse von Bleiglanz zu schliessen.

Indessen ist es aber auch nicht unwahrscheinlich, dass in der Natur Fälle vorkommen, wo regenerirter Bleiglanz nicht durch Einwirkung organischer Substanzen auf schwefelsaures Blei, sondern durch Einwirkung von Schwefelwasserstoffgas auf phosphorsaure, kohlensaure und schwefelsaure Bleisalze entstanden ist, da dieses Gas sogar die erstgenannten Salze nach den Versuchen von Haidinger schon bei gewöhnlicher Temperatur leicht zu Schwefelblei reducirt und die letzteren hierdurch bekanntlich sehr leicht in Schwefelblei umgewandelt werden.