VII. *Eine Erwiderung; von R. Schneider.*

Unter der etwas geräuschvollen Ueberschrift: „Prioritäts-reclamation, die Einwirkung von Silbernitrat auf Kupfersulfür betreffend“ findet sich im 18. Hefte der vorjährigen Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft¹⁾ eine Notiz, worin Hr. Carl Heumann bezüglich des ange-deuteten Gegenstandes, den auch ich in neuerer Zeit bearbeitet habe²⁾, die Priorität für sich in Anspruch nimmt.

Die erste, in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft³⁾ abgedruckte Notiz des Hrn. Heumann ist mir, wie ich offen bekenne, entgangen; das erste Heft des 173. Bandes der Liebig'schen Annalen aber, worin sich auf S. 30 dieselbe Notiz des Hrn. Heumann findet, ist erst am 15. Juli v. J. ausgegeben worden und erst Anfangs August in meine Hände gelangt; ich bin daher nicht in der Lage gewesen, beim Niederschreiben meiner aus dem Mai v. J. datirten kleinen Abhandlung auf besagte Notiz Rücksicht nehmen zu können.

Gesetzt aber auch, dieselbe hätte mir vorgelegen, so würde mich dies doch wahrscheinlich nicht abgehalten haben, meine auf eine völlige Klärung der fraglichen Reaction gerichteten Versuche anzustellen. Denn Hr. Heumann hat sich auf die kurze Angabe beschränkt, „dafs beim Uebergiessen von Kupfersulfuret mit einer concentrirten Lösung von Silbernitrat ein Gemenge von Silber und Schwefelsilber entsteht, während das Kupfer in Lösung tritt; er hat es nicht für angezeigt gehalten, der quantitativen Seite der Reaction auch nur mit einem Versuche näher zu treten und er ist daher auch nicht in der Lage gewesen, den Verlauf der Reaction in eine genau zutref-

1) Jahrg. VII, S. 1679.

2) Diese Annal. Bd. 152, S. 471.

3) Jahrg. VI, S. 751.

fende und erschöpfende Formelgleichung zusammenfassen zu können. Was hätte ihn auch, wennsonst er über die Reaction völlig klar gewesen wäre, abhalten sollen, gleich seiner ersten Notiz die glatte Zersetzungsgleichung beizufügen, die er jetzt, nachdem ich dieselbe aufgestellt und die Richtigkeit derselben experimentell dargethan habe, — gleichsam als etwas sich von selbst Verstehendes — seiner Prioritätsreclamation angehängt hat?

Außerdem ist zu bemerken, daß es zur Einleitung der in Rede stehenden Reaction nicht, wie es nach der Angabe des Hrn. Heumann scheinen könnte, concentrirter Höllensteinlösung bedarf, daß vielmehr selbst bei Anwendung stark verdünnter Silberlösung, wie ich sie bei meiner maassanalytischen Bestimmung benutzt habe, die Reaction sich mit überraschender Präcision und Schnelligkeit vollzieht.

Hr. Heumann wird hiernach einräumen müssen, daß seine Beobachtungen an eingehender Gründlichkeit Manches zu wünschen übriglassen; davon, daß dieselben auch nicht ganz neu sind, wird er sich vielleicht überzeugen, wenn ich ihn auf eine Arbeit aufmerksam mache, die weit älter ist als seine Versuche und durch die, wie ich glaube, über das Verhalten des Halb-Schwefelkupfers gegen eine Auflösung von Silbernitrat bereits ein ziemlich klares Licht verbreitet war.

In der zweiten meiner Abhandlungen über neue Schwefelsalze¹⁾, die im Jahre 1869 veröffentlicht worden ist, habe ich unter No. 6 eine in schönen, stahlblauen, quadratischen Blättern krystallisirende Verbindung beschrieben, der, wie ihr Gesamtverhalten ausweist, die Formel

ertheilt werden muß.

Daß diese Verbindung neben Schwefelkalium Einfach- und zugleich Halb-Schwefelkupfer als nähere Bestandtheile enthält, darüber kann kaum ein Zweifel bestehen. Dieselbe verliert nämlich, bei Luftabschluß stark erhitzt,

1) Diese Annalen, Bd. 138, S. 299.

$\frac{1}{6}$ ihres Schwefelgehaltes, d. h. 1 Atom, einen Rückstand hinterlassend, der sich durchaus wie ein Gemenge von Schwefelkalium und Halb-Schwefelkupfer verhält. Der Glühverlust von 1 Atom Schwefel weist auf die Gruppe Cu_2S_2 hin, die sich, wie schon vor langer Zeit Döbereiner¹⁾ angegeben hat, beim Erhitzen unter Luftabschluß im Sinne der Zeichen $\text{Cu}_2\text{S}_2 = \text{S} + \text{Cu}_2\text{S}$ zersetzt. Da hierbei indeß nur 1 Mol. Halb-Schwefelkupfer entsteht, der Glührückstand aber 4 Mol. dieses Sulfuretes auf 1 Mol. Schwefelkalium enthält, so ist klar, daß in der ursprünglichen Verbindung $\frac{3}{4}$ des Kupfers, d. h. 6 Atome schon unter der Form des Halb-Schwefelkupfers enthalten seyn müssen. Die obige Formel bringt dies deutlich zum Ausdruck.

In der angezogenen Abhandlung (S. 314 und 315) habe ich nun das Verhalten des blauen Sulfosalzes gegen eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd genau beschrieben. Dabei ist zunächst mitgetheilt, wieviel von einer titrirten Silberlösung zur vollständigen Zersetzung einer bestimmten Menge des qu. Sulfosalzes erforderlich ist; es ist weiter ausdrücklich angegeben, daß nach beendigter Reaction sich sämtliches Kupfer als Oxyd in Lösung befindet und daß der grauweiße krystallinische Rückstand sich wie ein Gemenge von Schwefelsilber und metallischem Silber verhält; es ist ferner durch den Versuch nachgewiesen, daß dieser Zersetzungsrückstand auf je 1 Mol. Schwefelsilber 1 Atom met. Silber enthält, insofern er beim starken Glühen an der Luft auf je 3 Atome Silber 1 Atom Schwefel verliert.

Auf diese Beobachtungen gestützt, habe ich die fragliche Reaction durch die folgende Formelgleichung ausgedrückt:

Da nun das untersuchte Sulfosalz, wie oben gezeigt wurde, als nähere Bestandtheile Schwefelkalium, Einfach-

1) Schweigg. Journ. 17, 414.

Schwefelkupfer und Halb-Schwefelkupfer enthält und da über das Verhalten der beiden ersteren Verbindungen gegen salpetersaures Silberoxyd ein Zweifel nicht obwaltet, so ist klar, daß diejenigen der in obiger Gleichung verzeichneten Zersetzungsproducte, die nicht auf Rechnung des Schwefelkaliums und des Einfach-Schwefelkupfers gesetzt werden können, auf die Wirkung des Halb-Schwefelkupfers zurückzuführen sind. Daß speciell die Abscheidung des im Reactionsrückstande enthaltenen metallischen Silbers der Wirkung des Halb-Schwefelkupfers beizumessen sey, glaube ich durch den Hinweis auf die Unbeständigkeit des salpetersauren Kupferoxyduls (sofortiges Zerfallen desselben in salpetersaures Kupferoxyd und met. Kupfer) klar genug angedeutet zu haben.

Aus diesem Allen ist wohl zur Genüge ersichtlich, daß die obige complicirte Zersetzungsgleichung als eine Addition der folgenden 3 Einzel-Gleichungen

aufzufassen ist und daß sie somit auch über das Verhalten des Halb-Schwefelkupfers gegen eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd deutliche Auskunft giebt.

Das hier Gesagte bezieht sich allerdings zunächst nur auf das gebundene, als näherer Bestandtheil in einem complicirt zusammengesetzten Sulfosalz enthaltene Halb-Schwefelkupfer. Wennschon es nun als wahrscheinlich angesehen werden konnte, daß dieses Sulfuret im isolirten Zustande ein analoges Verhalten gegen Silberlösung zeigen werde, so habe ich mich doch, dieß als ausgemacht und völlig erwiesen zu betrachten, nicht berechtigt gehalten, ohne mich dabei auf besondere experimentelle Beweise stützen zu können. Dieß lediglich ist der Grund gewesen, weshalb ich, anknüpfend an meine früheren Arbeiten über Schwefelsalze, neuerdings Versuche über das Verhalten des Kupfer-

glanzes gegen eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd angestellt habe.

Ich gebe hiernach der Erwägung des Hrn. C. Heumann anheim, ob und inwieweit er — Angesichts meiner früheren und neueren Arbeiten über den in Rede stehenden Gegenstand und bei dem gänzlichen Mangel an beweisenden Versuchszahlen, der seinen eigenen Angaben anhaftet — berufen war, eine so laute Prioritätsreclamation gegen mich zu erlassen; ich gebe seiner Erwägung ferner anheim, ob und inwieweit er unter den obwaltenden Umständen berechtigt war, meine bezüglichen Arbeiten kurzweg als eine „Bestätigung“ seiner Versuche anzusprechen. Wenn eine genaue, überall auf Zahlenbeweise gestützte, ihren Gegenstand erschöpfende Untersuchung als eine Bestätigung unfertiger Versuche bezeichnet werden darf, dann — aber auch nur dann — hat Hr. Heumann ein Recht, in meinen Mittheilungen eine Bestätigung seiner Angabe zu erblicken.

Berlin, am Neujahrstage 1875.

VIII. *Ueber die Wahl des Querschnittes von Blitzableitern;*
von Dr. W. A. Nippoldt in Frankfurt a. M.

Die Angaben von Kuhn in Karsten's „Encyklopädie der Physik“ über das Verhältniß der Querschnitte der Blitzleitungen aus verschiedenen Metallen basiren auf nicht ganz zutreffenden Principien. Kuhn geht nämlich von dem Grundsatz aus, allen Blitzableitern, mögen sie sehr lang oder kurz seyn, aus diesem oder jenem Metall bestehen, die nämliche Leitungsfähigkeit zu geben. Als Norm gilt a. a. O. eine Leitung von Rundeisen von 64 Pariser Fußs Länge und 5 resp. 6 Linien Durchmesser. In dem