

Mittheilungen.

49. J. Herzig: Zur Abwehr.

(Eingegangen am 23. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Auf die Bemerkungen des Hrn. Prof. Liebermann¹⁾ zu meinen Abhandlungen über Quercetin und Rhamnetin sehe ich mich genöthigt, folgende Berichtigungen mitzutheilen.

Ad 1. und 2. Es ist richtig, wie Liebermann behauptet, dass schon in der ersten Arbeit Liebermann und Hamburger²⁾ die Darstellung des Di- (resp. Tribrom) quercetins direct aus dem Quercetin beschreiben.

Ad 3. Die jetzt angegebenen Verhältnisszahlen zwischen Brom und Quercitrin finden sich in der Abhandlung von Liebermann und Hamburger nicht vor. Der diesbezügliche Passus lautet vielmehr ganz unbestimmt; »Für die Darstellung wurde ein Ueberschuss von Brom angewendet.« In meiner Arbeit findet sich ausserdem Nichts, was dahin gedeutet werden könnte, als ob ich einen beliebig grossen Ueberschuss von Brom hätte einwirken lassen.

Ad 4. Die Quercitrine C, E, F u. G (S. 877—878) habe ich direct ohne jede Reinigung quantitativ zersetzt, und aus dem Resultate dieser Zersetzungen musste ich den Schluss ziehen, dass die Quercitrine des Handels fast reines Quercitrin enthalten, und aus diesem Grunde halte ich mich für berechtigt, diese Behauptung noch jetzt aufrecht zu halten.

Ad 5. Dass die Quercitrine des Handels ganz unrein sind, behaupten Liebermann und Hamburger nicht. Es findet sich nur die Angabe vor, dass sie die Präparate von Trommsdorff und Schuchardt »weiter gereinigt« haben, was ich ja auch nie unterlassen habe. »Es ist mir unbegreiflich, wie »Liebermann« »darauf verfallen konnte,« mir zu imputiren, dass ich das käufliche, recht reine Quercitrin Kahlbaum's als analysenrein zu einer quantitativen Zersetzung benutzt habe. Dieses Präparat (C) habe ich wie die

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 3414.

²⁾ Monatshefte für Chemie 1885, 863—883 und 889—890. Die Citate Liebermann's sind sämmtlich in Bezug auf die Paginirung nicht richtig, weil sie dem Separatabdruck entnommen sind, dessen Paginirung mit der der Sitzungsberichte der Akademie, aber nicht mit der der Monatshefte übereinstimmt.

Quercitrine E, F, G (S. 877—878) direct ohne jede Reinigung zersetzt, um mich von dem Grade der Reinheit des Ausgangsmaterials zu überzeugen. Diese Zahlen dienten also nur zur Orientirung und sind consequenterweise in die Tabelle nicht aufgenommen. Dass ich aber C weiter gereinigt habe, ist in meiner Arbeit ausdrücklich hervorgehoben, und zwar gerade an der Stelle, wo Prof. Liebermann sein Citat abbricht. Seite 877 meiner Arbeit heisst es: »Ich habe mir sofort dieses Präparat von Kahlbaum kommen lassen, und die Untersuchung ergab folgendes Resultat: Präparat C gab ohne jede Reinigung, wie es direct erhalten, 63.33 pCt. Quercetin.« Soweit citirt Liebermann. Das unmittelbar darauf Folgende lautet aber: »Aus verdünntem Alkohol umkrystallisirt in zwei Fractionen (a u. b)

Fraction a gab 63.77 pCt. Quercetin,
 » b » 63.70 » » «.

Ad 6. Die Reinigungsmethode von Liebermann und Hamburger durfte ich nicht anwenden, weil ich auf diesem Wege kein reines Product erhalten konnte. Verdünnte Essigsäure, welche bei dieser Methode eine grosse Rolle spielt, zersetzt, wie ich constatirt habe, das Quercitrin in Quercetin und Zucker.

Auf Seite 880 meiner Abhandlung findet man die Angabe, dass ich »zur grösseren Vorsicht zwei Parthien nur aus Wasser umkrystallisirt habe, ohne dass sich am Resultate etwas geändert hätte.« Die erhaltenen Zahlen sind I. 63,52 pCt., II. 63.81 pCt. Quercetin.

Ich bin nicht in der Lage, anzugeben, ob ich genau die relativen Verhältnisse, wie sie Liebermann und Hamburger bei der Zersetzung seinerzeit eingehalten haben, auch in meinem Falle einhielt, weil ich dieselben nicht kenne und darüber auch in ihrer Abhandlung nichts gefunden habe. Dass ich aber die Verhältnisse gut gewählt habe, beweist die Constanz meiner Zahlen, die ich hier ausdrücklich hervorgehoben haben möchte.

Wenn Liebermann trotzdem die Richtigkeit meiner Zahlen bisher nicht für bewiesen hält, so beschränke ich mich darauf, mein Beweismaterial kurz zu recapituliren. Ich habe acht Quercitrine verschiedener Herkunft in verschiedenen Stadien des Umkrystallisirens zersetzt, habe ohne jede Auswahl die zwanzig Bestimmungen angeführt, und diese differiren im Maximum um 0.6 pCt. von einander (15 Bestimmungen differiren nur um 0.3 pCt.). Dem stehen acht Zersetzungen von Liebermann und Hamburger entgegen, deren Differenz im Maximum in 1.3 pCt. beträgt (6 Bestimmungen differiren nur um 0.2 pCt.). Dabei muss ich darauf hinweisen, dass Liebermann bereits Gelegenheit hatte, in Bestätigung meiner Angaben Analysendifferenzen in dieser Abhandlung zu berichtigen, welche bedeutend grösser waren als $2\frac{1}{2}$ pCt. Ausserdem

sagt Liebermann selbst¹⁾: »vermuthlich ist es indessen gerade dieser Umstand (die eminente Krystallisationsfähigkeit des Acetyl- und Bromquercetins) gewesen, welcher mich seinerzeit in der Controlle der Reinheit der von Hrn. Hamburger analysirten und auch zur Analyse präparirten Substanzen sorgloser machte.« Das Quercitrin krystallisirt nun nicht minder schön, und was in dem einen Falle möglich war, ist in einem anderen Falle nicht gerade undenkbar.

Ad 7. Die von mir citirte Formel $C_{12}H_8O_5$ ein Druckfehler, der leider aus Versehen stehen geblieben ist. Es soll heissen $C_{12}H_{10}O_5$. Uebrigens kann dieser Fehler unmöglich, wie Liebermann behauptet, mehrfach vorkommen, weil diese Formel in meiner Arbeit überhaupt nur einmal enthalten ist und zwar in der dritten Zeile vom Anfang.

Beim Quercetin, wie beim Rhamnetin giebt es zweierlei Arten von Substanzen, und zwar gefärbte und deren Acetylproducte, welche weiss sind. Die gefärbten Verbindungen zeigen alle möglichen Nuancen des Gelb, und trotzdem haben sie ihren Acetylproducten gegenüber das gemeinsame charakteristische Merkmal, dass sie gelb oder besser gesagt nicht weiss sind. Die Nuance ist für meine Schlüsse nicht maassgebend, wenn die Verbindungen nur nicht weiss sind. Der Umstand, dass ich die Bromacetylderivate des Quercetins nicht absolut weiss bekommen konnte, ist auch mit ein Grund, dass ich mich über ihre Constitution mit der nöthigen Reserve geäussert habe. Im Allgemeinen aber besitzt jedes Quercetinderivat, wenn auch nur schwach gefärbt, doch die Eigenschaft, weisse Acetylproducte zu liefern.

Ad 8. Ich habe nie behauptet, dass ich zuerst auf die nahe Beziehung zwischen Rhamnetin und Quercetin aufmerksam gemacht habe. Ich bemerke übrigens, dass es mir seither gelungen ist, das aus Kreuzbeeren dargestellte Rhamnetin in Quercetin überzuführen.

Schliesslich freut es mich, wenigstens in einer Beziehung mit Prof. Liebermann vollständig übereinstimmen zu können. Er meint nämlich, dass er in meinen Versuchsergebnissen keinen Beweis für das von mir angenommene Anhydridverhältniss beider Verbindungen finden könne. Ich kann es auch nicht! Dies geht aus folgenden zwei Stellen meiner Abhandlung hervor:

I. Seite 890 11. Zeile vom Ende: »Aber die Zusammensetzung dieser letzteren Verbindungen spricht auch gegen die Auffassung des Rhamnetins als eines Anhydrids des Quercetins.«

II. Seite 890 5. Zeile vom Ende: »Ueber die Relation des Rhamnetins und Quercetins will ich mich vorläufig nicht aussprechen.«

¹⁾ Diese Berichte XVII, 1680.

Ich weiss nicht, welcher Umstand Liebermann bewogen hat, eine Vermuthung, die sich mir beim Studium der Rhamnetin-Literatur aufdrängte, die ich aber, durch meine eigenen Versuche veranlasst, ausdrücklich fallen gelassen habe, so hinzustellen, als hätte ich sie nicht nur angenommen, sondern geradezu als durch eben diese Versuchsresultate bewiesen angesehen.

50. Clemens Winkler: Germanium, Ge, ein neues, nicht-metallisches Element.

(Eingegangen am 8. Februar: mitgeth. in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Im Sommer des Jahres 1885 zeigte sich auf »Himmelsfürst Fundgrube« bei Freiberg ein reiches Silbererz von ungewöhnlichem Ansehen, in welchem A. Weisbach eine neue Mineralspecies erkannte, die er »Argyrodit« benannte. Th. Richter unterwarf das Mineral einer vorläufigen Untersuchung vor dem Löthrohre und fand darin als Hauptbestandtheile Schwefel und Silber, ausserdem aber constatirte er das Vorhandensein einer geringen Menge Quecksilber, was insofern auffallend und interessant ist, als dieses Metall sich auf den Freiburger Erzgängen bisher noch niemals gezeigt hat.

Bei der von mir vorgenommenen Analyse des Minerals ergab sich, dass der gedachte Quecksilbergehalt nicht mehr als 0.21 pCt. beträgt; ausserdem wurden im Argyrodit, je nach der Reinheit des angewandten Materials, 73 bis 75 pCt. Silber und 17 bis 18 pCt. Schwefel, sowie sehr geringe Mengen Eisen und Spuren von Arsen gefunden. So oft und so sorgfältig aber die Analyse auch durchgeführt werden mochte, immer schloss sie mit einem etwa 6 bis 7 pCt. betragenden Verluste ab, ohne dass es nach dem üblichen Gange der qualitativen Untersuchung möglich gewesen wäre, den fehlenden Körper zu entdecken.

Nach mehrwöchentlichem, mühevolem Suchen kann ich heute mit Bestimmtheit aussprechen, dass der Argyrodit ein neues, dem Antimon sehr ähnliches, aber von diesem doch scharf unterschiedenes Element enthält, welchem der Name »Germanium« beigelegt werden möge. Die Ausfindigmachung desselben brachte nun deshalb grosse Schwierigkeiten und peinigende Zweifel mit sich, weil die den Argyrodit begleitenden Mineralien Arsen und Antimon enthielten, die bei ihrer Aehnlichkeit mit dem Germanium und beim vollständigen Mangel an scharfen Trennungsmethoden überaus störend wirkten.