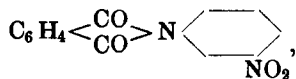
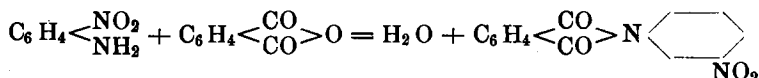


Somit ist dieser zweite Körper das Metanitrophtalanil, $C_{14}H_8N_2O_4$ von der Constitution:



welches bereits früher von Gabriel¹⁾ durch Zusammenschmelzen von Metanitrilanilin mit Phthalsäureanhydrid erhalten wurde:



und welches dieselben Eigenschaften hat, wie der von mir dargestellte Körper.

Auf Grund der beobachteten Einwirkung von Phthalylchlorid auf Dinitrodiazoamidobenzole lässt sich vermuthen, dass Phthalylchlorid mit Nitranilinen ebenfalls dieselben Nitrophtalanile liefern wird. Der Versuch bestätigt vollkommen, wie ich in Kurzem zeigen werde, diese meine Vermuthung.

Lemberg, November 1894. K. K. Technische Hochschule.

634. A. C. Christomanos: Ueber künstliches Eis.

(Eingegangen am 1. December.)

Das künstliche Eis ist heutzutage ein wichtiger Handelsartikel geworden, ganz besonders aber kann es in heissen Ländern, denen es an natürlichem Eise fehlt, als unentbehrlich angesehen werden, da seine Anwendung zum Kühlen des Trinkwassers und zur Conservirung von Getränken und Speisen etc. immer allgemeiner wird. Nach Erledigung der Frage, nach welcher Methode erzeugtes künstliches Eis wohl das vom hygienischen Standpunkte empfehlenswertheste sei, beschäftigte die Hygieniker die Reinheit des Eises und dessen Bakterienreichthum. Nach Tellier's System mittels Dimethyläther oder Methylchlorid erzeugt, wird das Eis zu kostspielig und haftet demselben oft ein widerlicher Geruch infolge der Diffusion durch die Wandungen der Gefrierkammern an; die Methode durch flüssige Kohlensäure ist nicht überall durchführbar und Carré's Eismaschine mit der Luftpumpe und der Absorption der Wasserdämpfe durch Schwefelsäure taugt nicht für den Grossbetrieb; demnach kann man Carré's Ammoniak-Eismaschine als die am meisten gebrauchte betrachten. So wie diese Maschinen heutzutage hergestellt werden, ist an eine Verunreinigung der Gefrierflüssigkeit durch Ammoniak

¹⁾ Diese Berichte 11, 2260.

und der Gefrierkammern durch diese nicht mehr zu denken. — Weiterhin handelte es sich darum, ob es gerathen sei, die Temperatur des Trinkwassers, Bieres oder Weines durch Einlegen von Stücken künstlichen Eises zu erniedrigen, oder ob die Kühlung sich blos auf das Einstellen von Gefässen mit diesen Flüssigkeiten in Eisschränken zu beschränken habe.

Waren schon Beanstandungen des directen Gebrauches von reinem Natureis vorgekommen, so musste die Verwendung des künstlichen Eises zu diesem Zwecke um so mehr Zweifel hervorrufen, als dessen Gesundheitszuträglichkeit in erster Linie mit der Reinheit des zur Eiszeugung verwendeten Wassers zusammenhängt.

Die Bakteriologen erforschten die Uebertragung der Mikroben aus dem Wasser in das Eis und fanden, dass weder die Temperaturerniedrigung die Anzahl der Bakteriencolonien vermindert, noch auch das Gefrieren des Wassers deren Existenz Einhalt thut¹⁾. Es ist im Gegentheil nur bestätigt worden, dass bakterienreiches Wasser auch ein bakterienführendes Eis giebt, wenn auch andererseits²⁾ nachgewiesen wurde, dass beim Gefrieren des Wassers und der darüber hinausgehenden Abkühlung des Eises ein grosser, oder richtiger gesagt, der grösste Theil (90 pCt.) der Bakterien zu Grunde gehen. Berliner Wasser, von dem 1 ccm 25000 Bakterien enthielt, zeigte nach der Verwandlung in Eis von -10° nur mehr 2300³⁾ solche Colonien und nach einer 10stündigen Unterhaltung dieser niedrigen Temperatur enthält ein derartiges Eis kaum mehr als 400, aus welchen, nach dem Wiederschmelzen und Stehenlassen des resultirenden Wassers an der Luft, sich neuerdings eine grosse Anzahl von Bakteriencolonien herantreibt.

Ferner ist es eine bekannte Thatsache, dass auch reines Natureis niemals ganz bakterienfrei befunden wurde. Im Eise des Wassers vom Spree-Flusse oberhalb Berlin wurden 1887 in 1 ccm 1700 Colonien gezählt; das Natureis des Wassers vom Genfer See bei Lausanne hatte deren 210 und in 1 ccm Wasser aus frisch gefallenem Hagel fanden sich⁴⁾ 72 Colonien.

Daraus folgt nothwendig, dass reines und hygienisch unbeanstandetes Wasser in Eis verwandelt ein Eis liefern muss, das reiner und gesundheitszuträglicher ist als das Natureis. Man kann also das bakteriologische Axiom, »Eis aus unreinem Wasser kann niemals

¹⁾ Prudden T. Mitchell, über die Bakterien des New Yorker Eises, in P. Baumgarten's Jahresber. üb. d. Fortschritte der Lehre der pathogenen Organismen. III. Jahrg. 1887, S. 424.

²⁾ Bordoni Uffreduzzi, über biologische Untersuchung des Turiner Eises, Centralbl. f. Bakteriologie u. Parasitenkunde 1887, Bd. II, S. 489.

³⁾ C. Fränkel, Zeitschrift f. Hygiene 1886, S. 302.

⁴⁾ W. M. Fontin, Zeitschr. f. Mikroskopie 1890, S. 248.

rein sein« umkehren und sagen »Eis aus reinem Wasser ist absolut rein«. Finden sich aber im Eise Bakterien, so stammen sie aus dem ursprünglichen Wasser, sind aber stets weniger als die des Wassers, woraus das Eis erzeugt wurde. Merkwürdigerweise zeigen auch die im Wasser aufgelösten Körper die Tendenz, sich mit der Temperaturerniedrigung und Eisbildung auszuscheiden, und dies zu beweisen ist der Zweck der hier mitgetheilten Beobachtung.

Nach A. Heyroth¹⁾ zeigte künstliches Eis aus Berlin im Winter 1887 in jedem Cubikcentimeter 0—1610 Mikrobenkeime und ergaben die Analysen des Wassers sowohl, wie auch des daraus erhaltenen Eises folgende Resultate:

Bestandtheile 1 Liters in Milligrammen	Wasser	Eis
Summe der festen Bestandtheile (Verdampfungsrückstand)	365.0	285.0
Glühverlust dieses Rückstandes	92.5	142.5
Oxydirbarkeit durch Chamäleonlösung (organische Substanzen)		25.9
Chlor	2.4	68.0
Salpetersäure	38.0	—
Salpetrige Säure	Spur	—
Ammoniak	—	0.7
Kalk	133.7	55.1

Aus diesen Ergebnissen wurde gefolgert, dass bei der Umwandlung von Wasser in Eis zwar die meisten der festen Bestandtheile des Wassers ausgeschieden werden, sodass nur $\frac{1}{3}$ oder $\frac{1}{10}$ der ursprünglichen Quantität derselben im Eise zurückbleibt, während die organischen Substanzen und das Ammoniak viel spärlicher abgeschieden werden als die Kalksalze des Wassers. Ohne im Geringsten diese Zahlen angreifen zu wollen, bin ich der Meinung, dass obige Schlussfolgerung modificirt werden könnte, wenn es sich herausstellte, dass das Eis höchstens von der Eismaschine Ammoniak angezogen habe, indem sonst anzunehmen wäre, dass beim Gefrieren des Wassers Ammoniak erzeugt worden sei, da doch das Wasser vor dem Gefrieren kein Ammoniak enthielt.

Immerhin ist die gleichzeitig gemachte Beobachtung von Interesse, dass besonders dann das Eis viele Bakterien enthielt, wenn es auch einen grossen Gehalt von Ammoniak und organischen Substanzen aufzuweisen hatte, obgleich diese Bemerkung richtiger auf Wasser als auf Eis zu beziehen wäre und auch die Anwesenheit von salpetriger Säure nicht unerwähnt hätte bleiben sollen.

Noch beredter demonstrirt sich die Eigenschaft des gefrierenden Wassers, Chloride und Kalksalze, sowie den grössten Theil der darin enthaltenen organischen Stoffe abzuscheiden, aus einer anderen Ver-

¹⁾ Mittheilungen des Kaiserl. Deutschen Gesundheitsamtes, Berlin 1888.

suchsreihe des Kaiserl. Deutschen Gesundheitsamtes mit zwei Proben von Spreewasser aus den Jahren 1885 (A) und 1886 (B):

Bestandtheile 1 Liters	A		B	
	Wasser	Eis	Wasser	Eis
Verdampfungsrückstand	185.1	15.3	198.7	20.5
Glühverlust desselben	80.0	6.0	74.6	11.5
Chlor	19.8	1.6	22.9	—
Kalk	50.1	—	57.5	—
Ammoniak	0.16	0.65	0.1	0.21
Organische Substanz (Oxydirbarkeit)	20.4	2.7	16.8	4.37

Auch hier ist es schwer zu begreifen, wie Kunsteis aus Wasser mit weniger Ammoniak, das doch den hauptsächlichsten Index für eine Infection abgibt, durch das blosse Gefrieren eine Anreicherung von Ammoniak aufweist. Wurde dagegen mit der Entnahme der Wasserprobe auch ein auf dem Wasser schwimmendes Eisstück aus der Spree geschöpft, so können die eben verglichenen Zahlen keinen Beweis für das Gesagte abgeben, da möglicherweise das Eisstück aus einer anderen, vielleicht mehr inficirten Flussstelle herstammte.

Die angeführten Beobachtungsfälle der Erscheinung einer Abscheidung von in Wasser gelösten Substanzen durch künstliches Gefrieren sind die einzigen, die ich in der mir zu Gebote stehenden Literatur auffinden konnte, ausser wenn man dieselben durch die seit Jahrhunderten bekannte Thatsache vervollständigen wollte, dass die Schiffsfahrer nordischer Meere bei Trinkwassermangel Wasser trinken, das sie sich selbst durch Schmelzen von herumschwimmenden Blöcken klaren Eises bereiten, eine Thatsache, deren erste Erwähnung, wenn ich nicht irre, Aristoteles, dem grössten Naturforscher des Alterthums, zuzuschreiben ist.

Die Unzulänglichkeit des Trinkwassers in Athen aus der Wasserleitung Kaiser Hadrians, das kaum 40 Liter täglich pro Einwohner beträgt, die grosse Ausdehnung der Stadt, derzufolge ihre Umgebung nicht in den Complex der Wasserleitungsröhren inbegriffen ist, und die Installation der Eisfabriken in dieser Umgebung, woselbst dieselben zur Eisbereitung auf das Brunnenwasser angewiesen sind, erheischen grosse Vorsicht beim Gebrauch des Athener künstlichen Eises. Infolge einer Meinungsverschiedenheit über die Gesundheitszuträglichkeit des künstlichen Eises aus einer Vorstadt Athens unternahm ich die Untersuchung dieses Eises, deren Resultate wegen der daraus hervorgehenden Schlüsse nicht uninteressant sein dürften.

Auf meine Veranlassung wurden sämmtliche Gefrierzellen mit Wasser aus der Athener Wasserleitung gefüllt, die Gefrierung schroff eingeleitet und lange andauern gelassen, sodass das erzeugte Eis eine Temperatur von -12° C. zeigte. Die herausgenommenen Eisplatten erwiesen sich dann aus zwei verschiedenen und wohl zu unterschei-

denden Schichten zusammengesetzt: aus einem inneren, weisslich trüben und leichtbröckligen Kern (Trübeis) und aus einer diesen Kern vollkommen einschliessenden Schicht ganz farblosen und durchsichtigen, harten und schwer spaltbaren Eises (Klareis). Die Temperatur beider Schichten war nahezu die gleiche, — 10 bis — 12°. Statt, wie gewöhnlich, zur Probenahme die Eisplatten quer zu durchsägen und dann schmelzen zu lassen, wurden ungesäumt beide Schichten mittels Stemmeisens von einander getrennt und so aus einer Platte von 24 kg Gewicht 18 kg äusseres Klareis und 6 kg inneres Trübeis gewonnen. Nach dem Schmelzen der beiden Eisformen wurde zur Analyse des Athener Trinkwassers sowohl, als auch des aus jeder Eisart erhaltenen Wassers geschritten.

Bestandtheile 1 L in Milligrammen.	24 kg Athener Trinwasser		
	Mai 1893.	18 kg Klareis.	6 kg Trübeis.
Verdampfungsrückstand bei 160°	362.2	31.0	1355.8
Ammoniak	—	—	—
Salpetrige Säure	—	—	—
Salpetersäure	4.0	2.2	10.0
Chlor ¹⁾	55.6	—	222.6
Schwefelsäure (SO ₂)	15.9	—	63.6
Kalk	118.3	9.0	449.3
Magnesia	23.1	1.5	92.4
Org. Substanzen (Albuminöidammoniak) . .	—	—	—
» » N frei (Oxydirbarkeit) . .	30.0	2.8	105.5
Totale Härte	15°	1.5°	37.0°
Chlornatrium ¹⁾	75.0	—	355.5

Ist an und für sich die Herabminderung der Bestandtheile des Klareises erstaunlich, so frappirt geradezu die mit mathematischer Genauigkeit vollzogene Concentration der vom Klareis ausgeschiedenen Bestandtheile des ursprünglichen Wassers im Trübeise. Schon Prudden (l. c.) erklärt die von ihm beobachtete Anhäufung von Bakterien im trüben Eise, indem er annimmt, dass die Bakterien sich zu den die Trübung des Eises hervorrufenden Luftblasen hingezogen fühlen (!), und so auf eine Differenz zwischen Klareis und Trübeis hindeutet.

Noch beredter war eine zweite Versuchsreihe mit künstlichem Eise aus dem Brunnenwasser der Eisfabrik. Auch hier bildete das Eis die beiden im vorigen Versuche erwähnten Schichten, mit dem einzigen Unterschiede, dass die Temperatur des Eises fast — 9° C. betrug und dass der innere, schneeige Kern aus Trübeis noch stets

¹⁾ Ueber den auffallenden Chlorgehalt des Athener Wassers werde ich in einem nächsten Aufsatz berichten.

eine gewisse Quantität Wasser enthielt, das dem Erstarren entgangen war. Es wurde demnach beim Zertheilen der Eisplatte auch das nicht gefrorene Wasser eigens aufgefangen und für sich analysirt, wobei es sich zeigte, dass gerade dieses Wasser der Träger des grössten Theiles der Bestandtheile des ursprünglichen Wassers geworden war:

Bestandtheile 1 L	Brunnen-			Wasser aus Trübeis	Nicht gefrorenes Wasser
	Athener Wasser Mai 1892	wasser der Eisfabrik	Wasser aus Klareis		
Summe der festen Bestandtheile	366.0	640.0	5.5	202.0	8680.0
Kalk	118.0	190.0	—	405.0	4605.0
Chlor	72.4	78.1	—	309.2	215.5
Organische Substanzen Nfrei	12.0	14.0	—	30.0	275.0
Ammoniak	—	—	—	—	—
Salpetrige Säure	—	—	—	—	—
Salpetersäure	2.0	4.0	—	Spuren	35.0

Eine 25 kg wiegende Eisplatte, auf die oben angeführte Weise zerlegt, ergab:

Klareis	18.55 kg
Trübeis	6.00 »
Ungefrorenes Wasser	0.45 »

Der Gesamtchlorgehalt der ganzen Eisplatte bestand aus 25×0.0781 (Chlorgehalt im Liter Brunnenwassers) = 1.953 g. Dieselben vertheilten sich nun in der Eisplatte wie folgt:

18.55 kg Klareis enthielten an Chlor	0.000 g
6.00 » Trübeis zu 0.3092 pro Liter	1.856 »
0.45 » Wasser » 0.2155 » »	0.097 »
Gramm Chlor 1.953 g	

Aus dem Gesagten geht hervor, dass vom hygienischen Standpunkte das glasartige, durchsichtige Klareis viel reiner und der Gesundheit zuträglicher ist, als das undurchsichtige Trübeis. Wird nun überdies das käufliche Eis aus gutem und reinem Trinkwasser einer erprobten Wasserleitung hergestellt, so giebt es keinen Grund, den directen innerlichen Gebrauch eines solchen klaren Kunsteises und dessen Vermischung mit zu kühlenden Getränken zu beanstanden.

Nach Feststellung der Existenz und der Eigenschaften zweier wesentlich verschiedener künstlicher Eissorten ist es nicht mehr gerecht, von dieser Differenz nicht auch auf dem Markte Notiz zu nehmen. Wenn man für Klareis verhältnissmässig hohe Preise zahlt, so muss für das höchstens zum äusseren Gebrauch dienende Trübeis entschieden eine Preisreduction stattfinden.

Schliesslich möchte ich noch auf eine mögliche Nutzenanwendung meiner Beobachtung aufmerksam machen. Bei der bakteriologischen

Wasseranalyse ist es oft schwer, vereinzelte pathogene Bakterien aus Wasser mit in die Culturen zu bringen, und eine Concentration der Bakterien wäre oft wünschenswerth. Durch plötzliches Gefrierenlassen bis auf eine tiefe Temperatur könnte das zu untersuchende Wasser bis auf einen kleinen Rest in Klareis verwandelt werden, worauf in diesem kleinen Wasserrest die sporadisch vorkommenden Bakterien jedenfalls dichter auftreten würden, wodurch sicher auch in die Probetropfen noch Repräsentanten gelangen müssten. Es wäre leicht, passende kleine Gefrierapparate zu diesem Behufe zu construiren. Bei der conservirenden Wirkung des Eises wäre auch keine die Untersuchung störende Veränderung der Bakterien während des Gefrierens zu befürchten.

Athen, Universitätslaboratorium, November 1894.

635. Robert Schiff und N. Tarugi: Ausschluss des Schwefelwasserstoffstroms aus der qualitativen Analyse. Dessen Ersatz durch Thioessigsäure.

(Eingegangen am 19. December.)

Alle Lehrenden und Lernenden der analytischen Chemie kennen die vielfachen Unannehmlichkeiten, welche die Anwendung des Schwefelwasserstoffs in den Unterrichtslaboratorien mit sich bringt, und wie viele haben schon den Wunsch geäußert, sich von diesem unbeliebten Reagens befreien zu können, ohne jedoch die allgemeinen analytischen Methoden hierdurch zu beeinträchtigen oder zu compliciren.

Durch die in den folgenden Zeilen beschriebene Methode, welche weit davon entfernt zu compliciren, die qualitative Untersuchung vielmehr vereinfacht und abkürzt, glauben wir das Problem gelöst zu haben.

Fügt man zu einer salzsauren Lösung der Metalle der zweiten Gruppe eine schwach ammoniakalische Lösung von thioessigsäurem Ammoniak und erwärmt bis nahe zum Siedepunkt, so werden die Metalle augenblicklich als Schwefelmetalle ausgeschieden, während ein nur ganz schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff auftritt. Nach Abkühlung und Filtration findet sich im Filtrate keine Spur von Metallen und zwar selbst, wenn anfänglich Arseniate vorhanden waren, welche, wie alle wissen, mit den bisherigen Methoden sehr schwer vollständig niederzuschlagen sind.

Das Gemisch der Schwefelmetalle wird nach den gewohnten Methoden weiter getrennt und das Filtrat, nachdem es einige Minuten gesiedet hat, wird wie gewöhnlich zum Aufsuchen der dritten und