

Ueber das Gefrieren gefärbter Flüssigkeiten;

von

J. Fritzsche in St. Petersburg *).

(Mit 2 Tafeln.)

Im Anfange des vergangenen Jahres hatte ich eine gelbe wässrige Flüssigkeit eine Nacht hindurch einer Kälte von mehreren Graden ausgesetzt, und fand sie am nächsten Morgen in der Weise gefroren, dass klares, vollkommen farbloses Eis von allen Seiten einen mit gelber Flüssigkeit erfüllten Raum umschloss. Die Ausscheidung farblosen Eises aus einer gefärbten Flüssigkeit ist nun zwar eine gang natürliche Erscheinung, allein sowohl die scharfe Trennung des Eises von der Flüssigkeit, als auch hauptsächlich die Art und Weise, wie die in der Flüssigkeit aufgelöst gewesene Luft sich ausgeschieden hatte, boten ein besonderes Interesse dar, und veranlassten mich, den Gegenstand weiter zu verfolgen. Die Resultate meiner damaligen Beobachtungen habe ich bereits im vorigen Jahre sowohl meinen hiesigen Freunden als auch mehreren deutschen und französischen Physikern mitgetheilt, erst jetzt aber, nachdem ich im vergangenen Winter noch zahlreiche weitere Versuche angestellt habe, schreite ich zu ihrer Bekanntmachung, ohne sie jedoch als abgeschlossen zu betrachten und mir ihre weitere Fortsetzung vorbehaltend.

Den Ausgangspunct meiner Versuche bildete eine Flüssigkeit, welche durch Auskochen von bis auf $+ 180^{\circ}$ C. erhitzt gewesenem chlorwasserstoffsauren Nitroharmin mit Wasser erhalten worden war. Aus ihr hatten sich beim Erkalten bis zur Zimmertemperatur orangegelbe Nadeln eines neuen, bald zu beschreibenden Alkaloides abgesetzt, und die von ihnen abfiltrirte Flüssigkeit stellte ich in einem mit einer Glasplatte bedeckten Becherglase in die

*) Vom Herrn Verfasser in Stettin bei der Versammlung der Naturforscher und Aerzte mitgetheilte Separatabdruck aus dem *Bulletin de l'Acad. impér. des Sciences de St. Petersbourg.*

Kälte, in der Hoffnung noch mehr von dem neuen Alkaloid zu erhalten. Am nächsten Morgen nun fand ich das Glas in dem durch Fig. 1. Taf. I. dargestellten Zustande. In seiner Mitte gränzte sich scharf ein gelber Raum von Zwiebelform ab, welcher mit klarem flüssigen Inhalte erfüllt und ringsum von klarem, farblosen Eise umgeben war; in dem oberen, stumpf abgerundeten Theile dieses Raumes befanden sich einige wenige Luftblasen am Eise festsetzend und eine in dasselbe bereits grösstentheils eingefrorene; von der Mitte der Basis dieses Raumes aber gingen nach dem Boden des Glases zu strahlenförmig divergirende, hohle, mit Luft erfüllte langgestreckte Räume, welche auf den ersten Blick den Wurzelfasern einer Zwiebel nicht unähnlich waren. Zwischen diesen Räumen lagen in dem Eise orangegelbe Flocken unregelmässig vertheilt, an denen ich selbst bei sehr starker Vergrösserung keine krystallinische Structur wahrnehmen konnte, welche aber bei der chemischen Untersuchung aus dem obengenannten neuen Alkaloid bestehend sich erwiesen.

Nachdem von diesem Zustande eine genaue Zeichnung angefertigt worden war, wurde das Glas mit seinem Inhalte der weiteren Einwirkung der Kälte ausgesetzt, und zeigte sich nun am nächsten Morgen in dem durch Fig. 2. dargestellten Zustande*). Das Gefrieren der gelben Flüssigkeit war bedeutend weiter fortgeschritten, und es war nur noch ein kleiner, rundlicher, mit Flüssigkeit von viel dunkler gelber Farbe als in Fig. 1. erfüllter Raum vorhanden, an dessen unterem Ende sich eine zweite Ausscheidung des obenerwähnten flockigen orangefarbenen Körpers vorfand. Das den unteren Raum des früheren zwiebelförmigen Raumes jetzt einnehmende Eis

*) Diese Figur ist von einer anderen Seite und aus einer anderen Richtung aufgenommen als Fig. 1, und dadurch so wie durch ein theilweises Aufthauen beim Bringen ins Zimmer und nachheriges Wiedergefrieren sind die Verschiedenheiten entstanden, welche die beiden Figuren in ihren Dimensionen darbieten.

erschien jedoch nicht vollkommen farblos, sondern besass eine sehr helle, gelbe Farbe, welche weiter nach oben zu allmählig verschwand; diese Färbung war aber nur auf eine dünne schalenförmige Eisschicht beschränkt, und wahrscheinlich dadurch entstanden, dass das vollkommene Zurückweichen der gelben Flüssigkeit durch Bewegung bei wiederholtem Bringen ins Zimmer gestört worden war. Bei diesem weiteren Gefrieren war auch wieder viel Luft ausgeschieden worden, und zwar oberhalb des noch flüssigen Theiles in runden Blasen, unterhalb desselben aber fast ausschliesslich in Form langgestreckter Canäle, mit welchen der untere Theil des Flüssigkeitsraumes gleichsam bespickt erschien. Mehrere von diesen Luftcanälen sah ich sowohl in diesem als in anderen Fällen bis zur Flüssigkeitsgrenze sich erstrecken, und dort mit der Flüssigkeit noch in unmittelbarer Berührung stehend; daraus folgt aber, dass sie aus Blasen entstanden sind, welche, vom Eise festgehalten, auf die neu sich ausscheidenden Luftmoleküle eine Anziehung ähnlicher Art ausgeübt haben, wie dies bereits gebildete Krystalle in einer krystallisirenden Flüssigkeit auf neu sich ausscheidende Krystallmoleküle thun.

Die oben beschriebene Form des Raumes, in welchen die gefärbte Flüssigkeit beim Gefrieren sich gleichsam zurückzieht, ist nur als eine zufällige zu betrachten, und ich habe sowohl bei dieser Flüssigkeit als auch bei anderen verschiedene Formen beobachtet, welche jedoch sämmtlich darin übereinstimmten, dass sie alle mehr oder weniger im Centrum des Eises sich befanden. Davon bietet sogleich Fig. 3. ein Beispiel dar, bei welcher ausserdem auch die Anordnung der Luftcanäle eine andere ist. Es war hier dieselbe Flüssigkeit wie zu Fig. 1. angewendet worden, allein sie hatte längere Zeit an der Luft gestanden und war deshalb luftreicher geworden; die Luft war auch hier vorzugsweise in Form von Canälen ausgeschieden, mit welchen der Flüssigkeitsraum an seiner ganzen Peripherie gleichmässig bespickt erschien, und

zwischen welchen sich nur hier und da vereinzelte runde Blasen vorfanden. Beim weiteren Gefrieren verschwand hier die gelbe Flüssigkeit allmählig gänzlich und nach dem vollständigen Erstarren fanden sich an ihrer Stelle nur noch weitere orangegelbe Flocken; dabei war aber in dem früheren Flüssigkeitsraume das Eis von einer Menge unregelmässiger Spalten durchsetzt, deren einige sich bis zur Peripherie erstreckten. Das Auftreten solcher Spalten, welche alle möglichen Richtungen und Formen annehmen können, findet zuweilen auch schon dann statt, wenn noch viel Flüssigkeit in Centrum des Eises vorhanden ist, und dann erfüllen sie sich sogleich mit gefärbter Flüssigkeit, wodurch die Deutlichkeit des Bildes bedeutend beeinträchtigt wird.

Ganz ähnlich wie die eben beschriebene Flüssigkeit verhalten sich auch andere gefärbte wässrige Flüssigkeiten beim Gefrieren, z. B. eine sehr verdünnte Auflösung von käuflichem Indigcarmin, mit welcher die auf Taf. II. dargestellten Figuren erhalten worden sind. Zu Fig. 4. war eine ausgekochte Flüssigkeit angewendet worden, welche noch sehr heiss in ein Medicinglas gegossen und dann der Kälte ausgesetzt worden war; die Mündung des Glases wurde mit einer Glasplatte leicht bedeckt. Hier war nun ein Theil der Oberfläche der Flüssigkeit ungefroren geblieben, oder doch nur mit einer sehr dünnen Eisschicht bedeckt, ein Umstand, den ich auch zuweilen in Gefässen beobachtete, bei welchen die hier obwaltende Verschiedenheit zwischen der Grösse der Oberfläche der Flüssigkeit und der der Oeffnung des Gefässes nicht statt fand, so dass ich es dahingestellt sein lassen muss, ob und welchen Antheil die verschiedene Höhe der über der Flüssigkeit befindlichen Luftschicht an diesem unregelmässigen Gefrieren gehabt hat. Noch ein anderer, viel bemerkenswertherer Umstand ergibt sich aber aus dieser Figur, dass nämlich die Luftausscheidung nur auf dem Boden stattgefunden hat, wie dies übrigens auch schon bei Fig. 1. der Fall war, wo die oberen Luftblasen jedenfalls auf

dem Boden des Flüssigkeitsraumes entstanden und von dort in die Höhe gestiegen waren. Dies scheint mir nur durch die Annahme zu erklären, dass Wasser durch Absorption von Luft specifisch schwerer werde, und dass bei ruhiger Absorption von der Oberfläche aus das schwerere lufthaltige Wasser in dem luftfreien eben so zu Boden sinke, wie dies z. B. bei der Absorption von chlorwasserstoffsäurem Gase durch Wasser auf eine sehr in die Augen fallende Weise statt findet. Ein solches Verhalten, welches, so viel ich weiss, noch nirgends erwähnt ist, würde aber eine grosse Bedeutung in dem Haushalte der Natur für das Leben der Fische haben, und seine Bestätigung auf experimentellem Wege würde daher von grossem Interesse sein.

Bei einer anderen Menge einer gleichen Flüssigkeit habe ich noch eine andere Art der Anordnung der beim Gefrieren sich ausscheidenden Luftblasen beobachtet, welche in Fig. 5. dargestellt ist. Hier war gewöhnliches lufthaltiges Wasser zur Auflösung angewendet worden, und beim Gefrieren hatten sich nun zuerst an der ganzen Peripherie eine unzählige Menge von Luftcanälen von verschiedener Länge gebildet, welche aber einen viel geringeren Durchmesser hatten als die bereits beschriebenen. In der obern Hälfte des Glases hatte nun die weitere Fortbildung dieser Canäle in einem gewissen Zeitpunkte aufgehört, dagegen aber war der Raum, welchen die blaue Flüssigkeit zu verschiedenen Zeiten eingenommen hatte, dadurch sichtbar geblieben, dass von Zeit zu Zeit seine obere gewölbte Hälfte mit einer Schicht höchst kleiner Luftblasen und dazwischen gestreuter blauer Punkte von ganz erstarrter blauer Flüssigkeit gleichsam austapezirt worden war, wodurch der obere Theil des Eises das Ansehen erhalten hatte, als sei er aus übereindergestülpten hohlen Halbkugeln von farblosem Eise gebildet. In jeder dieser schalenförmigen Eisschichten befand sich im höchsten Punkte ihrer Wölbung eine grosse Luftblase eingeschlossen. Der gefärbt gebliebene innere Raum war hier nicht mehr flüssig,

sondern gänzlich zu einem feinkörnigen Gemenge von farblosen Eiskrystallen und blauer Substanz, wahrscheinlich Indigcarminkrystallen, erstarrt; ein solches Erstarren aber stellte sich bei dieser Auflösung in der Regel ein, und zwar früher oder später, je nach der Menge des aufgelösten Indigcarmins, und wahrscheinlich hervorgerufen durch die bei einer gewissen Concentration der Auflösung eintretende Krystallisation desselben. Die Zeichnung dieses Zustandes stellt einen Durchschnitt der so gefrorenen Flüssigkeit dar, welcher ein treues Bild der beobachteten Erscheinungen giebt; eine perspectivische Zeichnung würde der Deutlichkeit geschadet haben.

In Fig. 6. endlich ist noch eine ähnlich gefrorene Flüssigkeit dargestellt, zu welcher eine Mischung lufthaltigen Wassers mit ausgekochtem angewendet worden war. Während nach der Mitte zu wieder die eben beschriebene kugelsegmentartige Anordnung von Luftblasen aufgetreten, und auch der innere Raum in oben erwähnter Weise gänzlich erstarrt war, hatten sich hier auch in dem oberen Theile des Eises strahlenförmig divergirende Luftcanäle gebildet. Diese letztere Modification beobachtete ich zuweilen auch bei Flüssigkeiten mit sehr geringem Luftgehalte, wo in dem klaren Eise nur garbenförmig angeordnete feine Striche sichtbar waren, welche wahrscheinlich ebenfalls einer Ausscheidung von Luft ihre Entstehung verdankten.

Ausser den beiden genannten Flüssigkeiten habe ich meine Versuche noch auf mehrere andere ausgedehnt, aber dabei im Allgemeinen nur die beschriebenen Erscheinungen beobachtet. Sehr verdünnte Auflösungen von Carmin in Ammoniak, von Chromsäure und von Eisenchlorid verhielten sich der gelben Flüssigkeit vollkommen gleich; bei saurem chromsauren Kali und Rosanilinsalzen aber schien es mir, als ob die leichte Krystallisirbarkeit dieser Salze keinen so regelmässigen Verlauf des Gefrierens gestattete. Bei ihnen beobachtete ich auch zuweilen anfänglich die Bildung von Eiskrystallen an den Wänden

des Glases, und bei schon weit fortgeschrittenem Gefrieren auf der innern Wand des Eises an der Flüssigkeitsgrenze eine krystallinische Structur, während ich sonst alle Eisflächen ganz glatt und ohne alle Spuren von Krystallisation fand.

Zusatz.

Eine ähnliche Beobachtung über Ausscheidung fester gelöster Substanzen und absorbirter Luft aus wässerigen Lösungen beim Gefrieren derselben machte der Unterzeichnete im Winter 1846 auf 1847.

Bei einer Temperatur von -6° Cels. waren die wässerigen Lösungen folgender Reagentien im Auditorium des chemisch-pharmaceutischen Instituts gefroren:

1) zu durchsichtigem Eis: Schwefelwasserstoffwasser, Kalkwasser, Barytwasser, chromsaures Kali;

2) zu durchscheinendem Eis: Chlorbaryumlösung, wässerige schweflige Säure;

3) zu undurchsichtigem Eis: Oxalsäure (milchweiss undurchsichtig krystallinisch), Alaun, Glaubersalz, Kupfervitriol, Quecksilberchlorid, phosphorsaures Natron, essigsaures Bleioxyd (weiss undurchsichtig).

4) Noch nicht gefroren, aber beim Schütteln erstarrten zu Eis die Lösungen von schwefelsaurem Kali, Kaliumeisencyanür und der Bleiessig.

5) Das ursprünglich bräunlich gefärbte Jodwasser war zu farblosem Eise erstarrt und in der Mitte des Eises befand sich ein gelber Punct, von welchem aus strahlenförmig nach unten Luftbläschen ausgingen, an



deren Eisbegrenzungen sich hier und da braunrothes festes Jod abgeschieden hatte.

Folgende Reagentienlösungen waren nicht gefroren: die wässerigen Lösungen von kohlensaurem Natron

(sie hatte aber viele Krystalle am Boden der Aufbewahrungsflasche abgesetzt), Salmiak, schwefelsaures Kali, Eisenchlorid, essigsaures Kali, Chlorcalcium, oxalsaures Kali, Weinsäure, Jodkalium, Schwefelcyankalium, Essigsäure, Bittersalz, Kalisalpeter, Kochsalz, verdünnte Salzsäure, verdünnte Salpetersäure, verdünnte Schwefelsäure, Kalilauge, kohlenaures Kali, Schwefelammonium, Zinnchlorür, salpetersaures Quecksilberoxydul- und -oxyd, Aetzammoniak, Silbersalpeter und Gerbsäure.

Die Erklärung der sonderbaren Ausscheidung der Luftblasen nach unten in dem nur wenig lösliche Substanz enthaltenden Jodwasser (1 Theil Jod löst sich in 7000 Th. Wasser nach Gay-Lussac) suche ich darin, dass das dem Gefrieren nahe Wasser specifisch leichter ist als Wasser von 40 C. Das Gefrieren beginnt sonach in den obersten Schichten der Lösungen zuerst; die dabei abgeschiedene Luft wird anfangs von den tieferen Flüssigkeitsschichten wieder absorbiert. Beim Gefrieren der mittleren Schicht scheiden sich zahlreiche vereinzelt Luftbläschen aus, die nun durch das weiter nach unten fortschreitend gebildete Eis vor sich hergetrieben werden, wobei sich immer neue Luft ihnen zugesellt, so dass zuletzt der unterste Theil des lufthaltigen Hohlraumes den kugligen Kopf des Luftfadens darstellt. Die strahlenförmige Anordnung der Luftfäden ist dann eine Folge der Ausdehnung des Wassers beim Uebergang in Eis und des Bestrebens der Luftblasen, zu steigen.

Eine überraschend schöne Erscheinung dieser Ausdehnung wurde mir vor längerer Zeit bei einem mit Wasser völlig gefüllten und mit seinem Glasstöpsel verschlossenen Probegläschen zu specifischen Gewichtsbestimmungen, das zufällig bei Winterkälte gefüllt stehen geblieben war. Als ich dasselbe berührte, begann das noch flüssige Wasser zu gefrieren, und es erhob sich mit frappirender Schnelligkeit aus dem Halse des Fläschchens ein Eiscylinder, der den Glasstöpsel vor sich hertrieb. Dass mit Wasser gefüllte Flaschen beim Gefrieren des Inhalts zerplatzen, beobachtet man zu seinem Leidwesen

nur zu häufig; aber eine solche *Demonstratio ad oculos* der Ausdehnung des Wassers beim Gefrieren bei unversehrten bleibenden Gefässen wohl nur selten. H. Ludwig.

Ueber den Meteorstein von Parnallee bei Madura in Ostindien *);

von

Wilhelm Haidinger,
wirklichem Mitgliede der kaiserl. Akademie der Wissenschaften.
(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Mai 1863.)

Zweimal schon hatte ich Veranlassung der hochverehrten mathematisch-naturwissenschaftlichen Classe über die Meteorsteine aus dem Falle von Parnallee bei Madura in Ostindien, am 28. Februar 1857, Mittheilungen vorzulegen, nämlich am 7. Februar **) und am 4. Juli 1861 ***). Die nachstehende Analyse des Herrn E. Pfeiffer erheischt eine Erläuterung und verpflichtet mich so ein drittes Mal das Wort mir zu erbitten, wohl der Natur der Sache nach für den gegenwärtigen Meteoriten zu den Schlussbemerkungen von meiner Seite, denn mit dem, was die früheren Mittheilungen enthalten, was jetzt in der Analyse gegeben ist und was ich noch hinzufügen kann, ist so ziemlich der Kreis des Wichtigsten, was ich vorzulegen erwarten könnte, geschlossen.

Bereits in jener Mittheilung am 4. Juni hatte ich angezeigt, dass ich eines der von Hrn. Professor Charles A. Young in *Western Reserve College, Hudson, Ohio*, als freundliches Geschenk erhaltenen Stücke nebst den kleineren Abfällen an Herrn Professor Wöhler nach

*) Sonderabdruck aus dem XLVII. Bande der Sitzungsberichte der kaiserl. Akademie der Wissenschaften, dem Unterzeichneten durch Hrn. Dr. E. Pfeiffer gütigst mitgetheilt. H. Ludwig.

**) Der Meteorsteinfall von Parnallee bei Madura in Hindostan. Sitzungsberichte XLIII.

***) Der Meteorit von Parnallee bei Madura im k. k. Hof-Mineralienkabinet. Sitzungsberichte XLIV.