

**IX. Ueber das specifische Gewicht und die
Schmelzwärme des Eises; von J. v. Zakrzewski.**

(Vorgelegt der Academie der Wissenschaften in Krakau.)

Führt man dem Eis calorimeter von Bunsen eine bestimmte Wärmemenge W zu, so bewirkt diese eine Volumveränderung des Inhaltes des Apparates, welche, durch das Gewicht G_q des eingesaugten Quecksilbers gemessen, sich aus der Formel ergibt:

$$(1) \quad G_q = \frac{W}{C_e} \left(\frac{S_q}{S_e} - \frac{S_q}{S_r} \right),$$

worin S_q , S_e und S_r die specifischen Gewichte des Quecksilbers, Eises und Wassers bei 0° C., C_e die Schmelzwärme des Eises bedeuten.

Nimmt man W gleich der Wärmeeinheit und sind die übrigen Grössen auf der rechten Seite der Gleichung bekannt, dann ergibt sich der entsprechende Werth von $G_q = \mu$, welchen wir das calorimetrische Quecksilberäquivalent dieser Wärmeeinheit nennen wollen, als eine ein- für allemal constante Grösse, vorausgesetzt, dass das specifische Gewicht des Eises im Eis-calorimeter, wie auch seine Schmelzwärme wirklich in jedem Apparate und im Laufe der Zeit constant und unveränderlich bleiben. Zu der Zeit, als Bunsen¹⁾ sein Instrument construirt hat, war weder das specifische Gewicht des Eises, noch seine Schmelzwärme mit genügender Schärfe bestimmt; beide Zahlen verdanken wir erst diesem Experimentator. Zur Bestimmung des specifischen Gewichtes des Eises erdachte er ein neues, sehr sinnreiches und äusserster Genauigkeit fähiges Verfahren, welches die Zahl 0,91674 für diese Grösse bei 0° C. lieferte, die Schmelzwärme aber berechnete er aus der oben angeführten Formel, indem er in das Calorimeter eine bekannte Wärmemenge W brachte und das dadurch hervorgerufene G_q beobachtete.

1) Bunsen, Pogg. Ann. **141**. p. 1. 1871.

Die so gefundene Zahl ist 80,025, ausgedrückt in mittleren Grammc calorien.¹⁾

Setzt man diese beiden Zahlen, wie auch $S_r = 0,99987$, $S_q = 13,5953$, $W = 1$ in (1) ein, so bekommen wir $\mu = 15,41$ mgr.

Man erhält natürlich μ direct bei jeder Aichung eines Eiscalorimeters, indem man das Gewicht des eingesaugten Quecksilbers durch die vorher bekannte zugeführte Wärmemenge dividirt. Die auf diesem Wege von verschiedenen Forschern erhaltenen Zahlen stimmen aber keineswegs mit der oben angeführten Zahl überein, wie es folgende kurze Zusammenstellung beweist: Schuller und Wartha²⁾ finden 15,44 mgr, Than³⁾ beobachtet 15,42; Velten⁴⁾ 15,45 bis 15,50; ich⁵⁾ fand 15,57 (als Mittelwerth von 15,56 bis 15,58), Staub⁶⁾ endlich gibt sogar 15,26 an.

Diese Zahlen gehen zu stark auseinander, und ich glaube es für ausgeschlossen halten zu dürfen, die ganze Divergenz der immer doch sorgfältig angestellten Versuche nur auf zufällige oder gar Beobachtungsfehler zurückzuführen. Es erscheint vielmehr wahrscheinlicher, dass die Annahme der Constanz und Unveränderlichkeit der Schmelzwärme, oder des specifischen Gewichtes, oder auch beider dieser Grössen nicht zutreffend ist. Wir wissen, dass die Schmelzwärme des Eises mit dem Drucke, unter welchem das Schmelzen vor sich geht, sich ändern muss,

1) Ich will hier nicht unerwähnt lassen, dass in der Definition der Wärmeeinheit ein Missverständniss in Bunsen's oben citirter Abhandlung vorkommt. Er sagt nämlich ausdrücklich (p. 2) „... in Calorien, als deren Einheit im Folgenden stets die Wärmemenge angenommen ist, welche 1 gr Wasser von 0° C. aufnimmt, um sich auf 1° C. zu erhitzen ...“ und weiter (p. 191) „... um die specifische Wärme einer Substanz zu ermitteln, ist es am einfachsten, die Wärmemenge in Scalentheilen ein- für allemal zu bestimmen, welche 1 gr Wasser bei seiner Abkühlung von 1° C. auf 0° C. abgibt. ...“ Aus den Versuchen (p. 23) ersieht man aber, dass er sich eigentlich der mittleren Grammc calorie bedient.

2) Schuller und Wartha, Wied. Ann. **2.** p. 359. 1877.

3) Than, Wied. Ann. **13.** p. 84. u. **14.** p. 393. 1881.

4) Velten, Wied. Ann. **21.** p. 31. 1881.

5) Zakrzewski, Bull. de l'Acad. des Sciences de Cracovie. April 1891. Es soll hier bemerkt werden, dass in meinem Apparate auf dem Eise ein Druck von etwa 60 cm Quecksilber lastete.

6) Staub, Inaug.-Dissert. Zürich. 1890.

diese Aenderung ist aber, der Theorie zufolge, so klein, dass sie bei den hier möglicherweise vorkommenden Druckdifferenzen verschwindend klein und unbestimmbare bleiben müsste. Es ist aber wohl denkbar, dass sie auch von der Dichte oder krystallinischen Structur des Eises abhängig sein kann. Was nun das specificsche Gewicht anbetrifft, so scheinen schon Bunsen's Bestimmungen desselben darauf hinzudeuten, dass es von der Temperatur, bei welcher das Wasser zum Gefrieren kam, abhängig ist; wir sehen dort nämlich, dass dies specificsche Gewicht um so grösser wird, je tiefere Temperatur beim Gefrieren des Wassers herrschte, obwohl das Eis nachher viele (bis 12) Stunden in der Temperatur Null verblieb. Hierbei wäre vielleicht auch die eigenthümliche Veränderung zu berücksichtigen, die mit dem Eise im Calorimeter im Laufe der Zeit vor sich geht und die von allen Beobachtern bemerkt wurde. Nach den Untersuchungen von R. Emden¹⁾ unterliegt es keinem Zweifel, dass dabei eine Umlagerung der Moleküle des Eises, eine spontane Umkrystallisirung desselben stattfindet. Ob dieselben von Aenderungen des specificschen Gewichtes begleitet werden, darüber können nur eigens zu diesem Zwecke angestellte Versuche entscheiden. Vor allen Dingen beeinflusst aber die Veränderlichkeit des specificschen Gewichtes des Eises im Calorimeter bedeutend, und zwar viel mehr, als eine etwaige procentisch gleiche Veränderung der Schmelzwärme, das calorimetrische Quecksilberäquivalent, was die beiden Differentialquotienten beweisen:

$$(2) \quad \frac{\partial \mu}{\partial C_e} = -\frac{1}{C_e^2} \left(\frac{S_q}{S_e} - \frac{S_q}{S_r} \right) = -0,000193$$

$$(3) \quad \frac{\partial \mu}{\partial S_e} = -\frac{1}{C_e} \frac{S_q}{S_e^2} = -0,202.$$

An der Hand dieser Formeln ersieht man, dass die Genauigkeit, welche Bunsen bei seiner Bestimmung des specificschen Gewichtes des Eises erreicht hat, noch zu klein ist, um μ mit genügender Schärfe berechnen zu können²⁾; die

1) R. Emden, Ueber das Gletscherkorn. Denkschr. der Schweiz. Naturforscher-Ges. 33. 1892.

2) Hier wäre zu bemerken, dass die Berechnung von μ an sich keine praktische Bedeutung hat, das vielmehr, wie oben angegeben, Bunsen selbst aus μ und S_e C_e berechnet.

Abweichungen der einzelnen Beobachtungen betragen nämlich bei ihm bis 0,00015, was in μ schon eine Differenz von 0,03 mg bewirkt.

Im Folgenden will ich nun einige Bestimmungen des spezifischen Gewichtes des Eises beschreiben, bei denen ich die Methode derart verfeinert habe, dass die Ergebnisse der Messungen die gewünschte Präcision völlig erreicht haben. Die Vorzüge der Form, welche ich dem Apparate gegeben habe, gegenüber der ursprünglichen Gestalt bei Bunsen, bestehen in Folgendem: Erstens ist das Gewicht sowohl des Glases wie auch des Sperrquecksilbers bedeutend geringer,

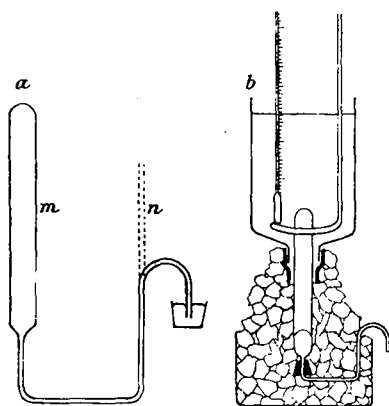


Fig. 1.

also auch die Gewichtsbestimmung des zu gefrierenden Wassers mit grösserer Genauigkeit ausführbar; zweitens vermeidet man die Verwendung eines immer unsicheren Absperrens des Quecksilbers durch einen Korkstöpsel und eines Gummischlauches beim Auskochen des Wassers, der durch längeres Verweilen in siedendem Wasser dessen Reinheit beeinflussen kann; drittens endlich wird die Temperatur

während der ganzen Zeit des Gefrierens regulirbar und genau angebar.

Der Apparat selbst ist in Fig. 1 *a* und *b* abgebildet. Eine dünnwandige Glasröhre *m* von 14 cm Höhe und 1,5 bis 1,8 cm Durchmesser ist an eine 1 mm weite Capillare angeschmolzen, die anfänglich zweimal unter rechtem Winkel gebogen ist, wie in der Zeichnung durch punktirte Linien angedeutet. In diese werden einige Kubikcentimeter Quecksilber und etwa ein Drittel des Volumens destillirtes Wasser eingesaugt, sodann wird sie vertical mit der Spitze *n* nach unten aufgestellt, die Spitze in kochendes destillirtes Wasser getaucht und das Wasser in *m* in heftiges Sieden versetzt. Nachdem fast alles Wasser verdampft ist, wird die Flamme abgestellt und nun füllt sich das

Gefäß mit ausgekochtem Wasser. Zeigten sich noch Spuren von Luft in der Capillare, so wurde das Kochen wiederholt, dann das Wasser in *m* um einige Grade unter die Zimmertemperatur abgekühlt und der Apparat in die Stellung Fig. 1a gebracht. Das Quecksilber sperrt jetzt eine Quantität luftfreien Wassers gänzlich ab; durch gelindes Erwärmen wird das in der Capillare unter dem Quecksilber überbleibende Wasser ausgetrieben, die Capillare getrocknet und ihr offenes Ende in der aus der Figur ersichtlichen Weise nach unten gebogen. Dreimalige Wägung: zuerst des leeren Gefäßes, nachher mit Quecksilber und endlich nach der Füllung mit Wasser lieferte das Gewicht des zu gefrierenden Wassers und des Sperrquecksilbers. Jetzt erwärmte man das Wasser soweit, bis das Quecksilber aus der Spitze *n* herausragte, worauf sie in ein abgewogenes Quecksilbernäpfchen eingetaucht wurde. Nun wurde das Ganze mit reinem, fein gestossenem Eise umgeben und zur Abkühlung etwa eine Stunde stehen gelassen; durch abermalige Gewichtsbestimmung des Quecksilbernäpfchens habe ich mich überzeugt, dass die Volumänderung des Inhaltes des Apparates schon nach einer halben Stunde ganz unmerklich bleibt.¹⁾

Bekanntlich unterliegt gut ausgekochtes und in reinem Glasgefäß fast unbeweglich eingeschlossenes Wasser sehr starker Unterkühlung; um es dennoch bei einer dem Gefrierpunkte möglichst nahen Temperatur zum Gefrieren zu bringen, musste man den Erstarrungsprocess durch Erzeugen eines kleinen Eisklumpchens im oberen Theile der Röhre *m* einleiten. Dies wurde dadurch erreicht, dass man an das genannte Ende eine kurze, etwas weitere Glasröhre mittels Gummiringes aufsetzte, in dasselbe etwas Aether goss und nun die Temperatur desselben durch Einwerfen kleiner Stückchen fester Kohlensäure solange herabsetzte, bis das Wasser in *m* zu gefrieren anfang. Dann wurde die Röhre mit Aether entfernt, das erzeugte Eis soweit abgeschmolzen, bis nur ein ganz kleines Körnchen verblieb und endlich dieser Theil der Röhre 2—3 cm tief in den Thermostat Fig. 1b geschoben.

1) Natürlich wird das jetzt eingesaugte Quecksilber bei der p. 160 erwähnten Correction mit berücksichtigt.

Es ist dies eine etwa 1,5 l fassende Glasflasche mit abgesprengtem Boden und ziemlich weitem, ganz kurz abgeschnittenem Halse. Auf den Hals ist ein kurzes Stück eines Gummischlauches aufgeschoben, der so weit ist, dass ihn die Röhre *m* wasserdicht schliesst, während er doch mit sanfter Reibung verschiebbar bleibt.

In diesem Thermostaten befindet sich die Kältemischung aus Wasser, Kochsalz und fein gestossenem Eise, ein Rührer, der durch einen Wassermotor etwa 30mal in der Minute bewegt wird und ein Thermometer nach Beckmann mit einer Theilung in $0,01^{\circ}$ C., dessen Nullpunkt vor dem Versuche sorgfältig bestimmt wurde. Bei einiger Uebung und genügender Sorgfalt lässt sich die Temperatur der Mischung durch allmähliches Zusetzen von Eis und Salz stundenlang fast ganz constant erhalten. In einem Versuche z. B., in welchem etwa 23,8 g Wasser bei $-0,7^{\circ}$ C. zum Gefrieren gebracht werden sollten, betrugen die Schwankungen derselben während über 7 Stunden höchstens $0,01^{\circ}$ C.

Das Gefrieren ging sehr langsam, aber regelmässig vor sich, von den Wänden der Röhre aus gegen die Axe derselben, um welche sich ein mehr oder weniger stumpfer, mit der Spitze nach aufwärts gerichteter Conus bildete. Stufenweise wurde die Röhre immer tiefer in den Thermostaten geschoben, wobei ihr unteres Ende immer mit Eis umhüllt blieb, bis endlich alles Wasser gefroren war und einen wasserhellen Eiscylinder bildete. Das Ende des Gefrierens wurde auf die Weise beobachtet, dass das Quecksilbernäpfchen etwas tiefer gestellt wurde, sodass die Spitze der Capillare neben dem Niveau des Quecksilbers stand; bemerkte man nun, dass das Ausfliessen des Quecksilbers gänzlich aufhörte, so wurde die Temperatur noch eine halbe Stunde constant erhalten, nachher das Näpfchen durch ein anderes, ebenfalls gewogenes ersetzt, der Apparat aus der Kältemischung herausgenommen, das Eis durch Strahlung einer Gasflamme geschmolzen und endlich das Ganze wiederum mit Eis umgeben und durch eine Stunde stehen gelassen. Der Gewichtszuwachs des ersten und die Gewichtsverminderung des zweiten Näpfchens differirte gewöhnlich nur um wenige Milligramme; zur Berechnung wurde der Mittelwerth genommen, dem noch eine kleine Correction

wegen Volumveränderung des Glasgefässes und überbleibenden Sperrquecksilbers bei der beobachteten Temperatur angebracht werden musste.

Das specificsche Gewicht des Eises bei der beobachteten Temperatur ergab sich aus der Formel

$$(4) \quad S_e = \frac{G_r S_r S_q}{S_q G_r + G_q S_r},$$

in welcher G_r und G_q das Gewicht des zu gefrierenden Wassers und ausgestossenen, bez. eingesaugten Quecksilbers, S_r und S_q die oben angegebenen Zahlen bedeuten. Alle Wägungen wurden mit Normalgewichten ausgeführt und auf den leeren Raum reducirt.

Die Ergebnisse der Messungen sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Nr.	G_r	G_q	T	S_e
1	23,81562 g	29,37579 g	− 0,705° C.	0,916710
2	13,57495 „	16,74360 „	− 0,700° „	0,916713
3	15,00401 „	18,51421 „	− 0,699° „	0,916708
4	15,00401 „	18,44422 „	− 4,720° „	0,916995

Der Mittelwerth aus den Messungen 1 bis 3 ergibt für das specificsche Gewicht des Eises bei − 0,701° C. : 0,916710. Aus dieser Zahl und dem Ergebnisse des Versuches 4 berechnet sich der kubische Ausdehnungscoefficient des Eises zu 0,000077 und damit das specificsche Gewicht des Eises bei 0° C. zu:

$$0,916660.$$

Der hier gefundene Ausdehnungscoefficient ist bedeutend kleiner als die gewöhnlich angeführten. Berücksichtigt man aber einerseits die Empfindlichkeit und Zuverlässigkeit der angewandten Methode im Gegensatze zu den so ziemlich rohen Bestimmungen von Brunner¹⁾ und Struve²⁾, andererseits aber den sehr geringen Einfluss dieser Zahl auf die zu bestimmende Grösse, so wird man kaum Anstand nehmen, die oben angegebene Zahl für das specificsche Gewicht des Eises bei 0° C. als die zuverlässigste zu betrachten.

1) Brunner, Pogg. Ann. **64**. p. 113. 1845.

2) Struve, Pogg. Ann. **66**. p. 298. 1845.

Weitere Untersuchung über den Einfluss, welchen äussere Umstände, wie Druck oder niedrigere Temperatur beim Gefrieren, wie auch längeres Verbleiben des frisch entstandenen Eises in der Temperatur Null Grad, auf das specifische Gewicht desselben ausüben können, muss ich mir für spätere Zeit vorbehalten. Auf Grund der angeführten Versuche lässt sich mit ziemlicher Sicherheit hoffen, dass selbst sehr kleine Veränderungen, wenn solche überhaupt existiren, sich mittels der beschriebenen Methode nachweisen lassen werden.

Zum Schlusse will ich noch die Bemerkung machen, dass es keineswegs angezeigt erscheint, bei Anwendung des Eis-calorimeters von Bunsen ein anscheinend zuverlässigstes, fremden Beobachtungen entnommenes calorimetrisches Quecksilberäquivalent der mittleren Grammcalore anzunehmen, dass man sich vielmehr der Mühe der experimentellen Bestimmung desselben von neuem unterziehen sollte.

Berlin, Physikal. Institut der Univ., Juni 1892.
