

# Über die specifische Wärme und die inneren Kräfte der Flüssigkeiten

von

C. Puschl.

(Vorgelegt in der Sitzung am 24. Jänner 1889.)

§. 1. Die Wärmemenge, wodurch die Temperatur einer Flüssigkeit bei constantem Drucke um  $1^\circ$  erhöht wird, oder die specifische Wärme derselben, nimmt in den gewöhnlich beobachteten Fällen mit der Temperatur zu. Der Grund davon ist leicht ersichtlich. Die Wärme muss nämlich, indem sie die Temperatur  $t$  um  $dt$  erhöht, bei der Vergrösserung des Volumens  $v$  um  $dv$ , abgesehen von der bezüglichen inneren Arbeit, durch Fortschiebung des Druckes  $p$  eine äussere Arbeit  $= p dv$  verrichten; da nun der Ausdehnungscoëfficient

$$a = \frac{1}{v} \cdot \frac{dv}{dt}$$

bei Flüssigkeiten, welche von ihrer kritischen Temperatur nicht allzu weit entfernt sind, durch Erwärmung mit rasch wachsender Geschwindigkeit zunimmt und im kritischen Punkte sogar unendlich gross wird, so ist klar, dass für den Gang der specifischen Wärme bei hinreichend hohen Temperaturen der Gang des Ausdehnungscoëfficienten massgebend sein muss.

Im kritischen Zustande wird zugleich mit  $a$  auch die specifische Wärme (bei constantem Drucke), welche  $S$  heisse, unendlich gross und ein Maximum. Ist der Druck etwas höher als der kritische, so hat das von  $S$  erreichte Maximum einen endlichen Werth und fällt auf eine höhere Temperatur. Bevor dasselbe eintritt, muss die Geschwindigkeit der Zunahme von  $S$  oder der

Quotient  $\frac{dS}{dt}$  einen grössten Werth, also  $S$  einen Wendepunkt erreichen, wobei

$$\frac{d^2S}{dt^2} = 0$$

ist. Auf einen solchen Wendepunkt von  $S$  sei eine Flüssigkeit gebracht; lässt man dann bei veränderlicher Temperatur den Druck so wachsen, dass  $S$  immer in seinem bezüglichen Wendepunkte und somit die vorstehende Bedingung erfüllt bleibt, so nähert sich der dabei abnehmende maximale Werth von  $\frac{dS}{dt}$  mehr und mehr der Nulle, und man wird bei hinreichender Compression einen Zustand erzielen, wobei

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d^2S}{dt^2} = 0$$

wird. Dies ist für  $S$  ein Halt- und Wendepunkt, wo dessen Maximum mit einem Minimum zusammentrifft.

Lässt man von diesem Punkte aus den Druck, welcher hier viel grösser als der kritische ist, abnehmen, so rückt das Maximum von  $S$  auf höhere Temperaturen fort. Da dieses Maximum aber vom kritischen Punkte aus, wie schon erwähnt wurde, umgekehrt bei wachsendem Drucke höher rückt, so muss es eine höchste Temperatur geben, auf welche dasselbe fallen kann und wo also eine Umkehrung seines Ganges eintritt. Bei dieser Temperatur wird der Quotient  $\frac{d^2S}{dp dt} = 0$ , während er für grössere Drucke negativ und für kleinere positiv ist.

Andererseits geht vom genannten Halt- und Wendepunkte aus das dort mit dem Maximum zusammenfallende Minimum von  $S$  bei Abnahme des den kritischen anfangs weit übertreffenden Druckes auf tiefere Temperaturen herab<sup>1</sup> und wird, sobald der Druck dem kritischen gleich ist, auf eine Temperatur mehr oder

---

<sup>1</sup> Falls dabei wieder irgendwo  $\frac{d^2S}{dp dt} = 0$  wird, dann ist die entsprechende Temperatur die niedrigste, für welche die Bedingung  $\frac{dS}{dt} = 0$  erfüllt sein kann.

minder tief unter der kritischen fallen. Für eine von ihrem kritischen Zustande aus erkaltende Flüssigkeit nimmt also die spezifische Wärme zuerst ab, erreicht aber endlich ein Minimum und nimmt dann zu. Gleiches gilt, wenn man die Flüssigkeit von irgend einem hinreichend hohen Siedepunkte an erkalten lässt. Da aber die Temperatur des Siedens mit dem Drucke sich rasch erniedrigt, so kann es vorkommen, dass sie bei einem gewöhnlichen Drucke niedriger ist als diejenige des Minimums von  $S$ ; in diesem Falle nimmt die spezifische Wärme schon vom Siedepunkte an durch Erkalten zu.

Vor Kurzem hat Naccari<sup>1</sup> (wie schon früher Winkelmann für ein kleineres Temperaturintervall) gefunden, dass die spezifische Wärme des Quecksilbers beim Erwärmen von  $0^\circ$  bis  $250^\circ$  immer kleiner wird. Nach dem Vorigen kann ein Resultat dieser Art für eine von ihrem kritischen Zustande sehr weit entfernte Flüssigkeit nicht überraschen. Ob die Abnahme der spezifischen Wärme des Quecksilbers bis zum gewöhnlichen Siedepunkte anhält oder ob früher das Minimum eintritt, über dessen Existenz kein Zweifel sein dürfte, kann nur durch wirkliche Versuche entschieden werden.

Wenn für eine Flüssigkeit der Erstarrungspunkt höher liegt, als das Minimum der spezifischen Wärme, so muss diese für den flüssigen Zustand von seinem Anfange an bis zum Siedepunkte fortwährend, und zwar mit wachsender Geschwindigkeit zunehmen. Dies ist, wie es scheint, gewöhnlich der Fall, und es ist also vielleicht die genannte Voraussetzung in der Regel erfüllt. Dagegen wird man bei den festen Körpern im Allgemeinen ein in niedriger Temperatur eintretendes Minimum der spezifischen Wärme wirklich erwarten müssen, welches bei manchen derselben vielleicht ohne allzu grosse Schwierigkeit erreichbar sein dürfte.

§. 2. Eine besondere Betrachtung erheischt der Gang der spezifischen Wärme des Wassers, indem dieselbe zwei sicher constatirte Minima (ein oberes nach Velten etwa bei  $40^\circ$ , ein unteres nach Cardani und Tomasini zwischen  $0^\circ$  und  $-6^\circ$ ) und ein mittleres Maximum (nach Velten zwischen  $15^\circ$  und  $20^\circ$ ) zeigt. Man kann daraus zunächst, wie ich in meiner vorigen

---

<sup>1</sup> Sklarek's Naturw. Rundschau III. Jahrg., S. 552.

Abhandlung<sup>1</sup> ausgeführt habe, den Schluss ziehen, dass, wenn  $s$  die spezifische Wärme bei constantem Volumen bedeutet, für das Wasser  $\frac{ds}{dv}$  negativ ist und also  $s$  durch Verminderung des Volumens zunimmt.

Demnach müsste, wenn  $s$  von der Temperatur nicht unmittelbar abhänge und eine Function des Volumens allein wäre, auf den Punkt der grössten Dichte ein Maximum von  $s$  und daher auch von  $S$  treffen. Wenn  $s$  zugleich eine unmittelbare Function der Temperatur ist und mit dieser zunimmt, so verschiebt sich zwar sowohl das Maximum von  $s$ , als auch dasjenige von  $S$  auf eine entsprechend höhere Temperatur, immer aber bleibt das Eine wie das Andere durch den nahen Zeichenwechsel von  $\alpha$  bedingt und muss daher verschwinden, wenn unter veränderten Bedingungen ein solcher Zeichenwechsel einzutreten aufhört. In der That lässt sich zeigen, dass derselbe nicht mehr eintritt, sobald der Druck eine gewisse Höhe erreicht.

Da für alle Flüssigkeiten und namentlich für das Wasser, wie Amagat's Versuche lehren, der gewöhnlich positive Werth von  $\frac{da}{dt}$  durch wachsenden Druck fortwährend abnimmt, so wird dieser Quotient, wenn man die Compression weit genug fortsetzt, endlich für alle Temperaturen negativ werden. Bei so comprimirtem Wasser kann dann ein Dichtenmaximum, weil für ein solches (während  $a = 0$ )  $\frac{da}{dt}$  positiv ist, nicht mehr eintreten, und es muss sonach einen Druck geben, welcher der grösste ist, wobei noch  $a = 0$  werden kann. Für diesen grössten Druck ist in der Gleichung

$$\frac{da}{dp} dp + \frac{da}{dt} dt = 0,$$

welche bei Veränderung des Druckes und der Temperatur unter der Bedingung, dass  $a = 0$  bleibe, erfüllt sein muss, das Differential  $dp = 0$  und daher auch  $\frac{da}{dt} = 0$ . Es ist dann der Bedeutung von  $a$  gemäss

---

<sup>1</sup> Diese Berichte Bd. XCVII, October 1888.

$$\frac{dv}{dt} = \frac{d^2v}{dt^2} = 0,$$

d. h. das Volumen  $v$  steht in einem Halt- und Wendepunkte oder es fällt das Maximum der Dichte mit einem Minimum derselben zusammen. Verstärkt man hier den Druck, so wird  $a > 0$ , folglich ist in diesem Punkte  $\frac{da}{dp}$  positiv und der Nullwerth von  $a$  ist für constanten Druck ein Minimum. Bei Abnahme des Druckes rückt von hier aus das Maximum der Dichte auf höhere und das Minimum auf tiefere Temperaturen fort, so dass zwischen beiden bei jedem Drucke ein negatives Minimum von  $a$  liegt.<sup>1</sup>

Beim Drucke des hiemit für das Wasser nachgewiesenen Halt- und Wendepunktes seiner Dichte fällt das sonst einem negativen  $a$  entsprechende untere Minimum von  $S$  mit dem Nullwerthe von  $a$  zusammen, für welchen also  $\frac{dS}{dt} = 0$  ist; weil aber jetzt mit dem Zeichenwechsel von  $a$  zugleich das Maximum von  $s$  und somit auch dasjenige von  $S$  verschwindet, so müssen die zwei Minima von  $S$  zusammenfallen, und es ist daher gleichzeitig

$$\frac{dS}{dt} = \frac{d^2S}{dt^2} = \frac{d^3S}{dt^3} = 0,$$

während  $\frac{d^4S}{dt^4}$  positiv und  $S$  ein Minimum ist.

Die zwei Minima und das Maximum, welche  $S$  bei Wasser unter gewöhnlichem Drucke zeigt, werden durch Compression, einander näher rückend, auf immer tiefere Temperaturen verschoben. Demgemäss ist  $\frac{d^2S}{dp dt}$  für das Maximum negativ, für die Minima positiv; da nun diese drei Punkte schliesslich zusammenfallen, muss für den bezüglichen Zustand

---

<sup>1</sup> Das Verhalten des Kautschuks beweist, dass der zum Halt- und Wendepunkte des Volumens oder der Dichte gehörige Druck auch negativ sein kann. Feste oder flüssige Körper, bei welchen dies der Fall ist, erreichen bei keiner Temperatur ein Maximum ihrer Dichte; ein solches kann dann nur bei mechanischer Dehnung eintreten und ist bei einigen festen Körpern, wenn auch nur als einseitig, wirklich erzielbar. Es scheint, dass die meisten Substanzen zu dieser Classe gehören.

$$\frac{d^2S}{dp dt} = 0$$

sein. Hieraus folgt, dass die entsprechende Temperatur die niedrigste ist, wobei  $\frac{dS}{dt} = 0$  werden kann. Von hier aus geht nämlich diese Bedingung sowohl bei Abnahme, als auch bei Zunahme des Druckes auf höhere Temperaturen über, mit dem Unterschiede jedoch, dass sie im ersten Falle für drei auseinander gehende Punkte (zwei Minima und ein mittleres Maximum), im zweiten Falle aber nur für einen einzigen Punkt (ein Minimum) zutrifft. Indem dieses Minimum bei wachsendem Drucke auf höhere Temperaturen fortrückt, fällt es endlich bei schon sehr starker Compression und hoher Temperatur mit dem entgegenkommenden Maximum zusammen. Unter einem entsprechenden Drucke würde daher auch das Wasser nur ein einfaches Minimum seiner specifischen Wärme zeigen.

Der Druck des Halt- und Wendepunktes der Dichte hängt von der Beschaffenheit der bezüglichen Flüssigkeit ab und kann daher auch kleiner sein, als jeder positive Druck; in diesem Falle bleibt  $a$  schon bei dem gewöhnlichen Drucke immer positiv und  $S$  kann nur ein einfaches Minimum haben. Das Quecksilber ist ohne Zweifel eine solche Substanz. Es scheint mir in dieser Hinsicht die folgende Überlegung beachtenswerth. Da für das Quecksilber der Quotient  $\frac{dv}{dt}$  bei niedriger Temperatur so gut wie constant ist, nimmt der Werth von  $a$  mit steigender Temperatur nicht (wie gewöhnlich bei anderen Flüssigkeiten) zu, sondern ab und nähert sich auf solche Weise offenbar, wie die specifische Wärme  $S$ , einem Minimum. Denkt man sich einen negativen Druck ausgeübt, so verschiebt sich sowohl das Minimum von  $S$ , als auch dasjenige von  $a$  auf eine tiefere Temperatur. Indem der gedachte Druck zugleich jene Temperatur, bei welcher der für gewöhnlich negative Quotient  $\frac{da}{dp}$  sein Vorzeichen wechselt, erhöht, macht er denselben für die tieferen Temperaturen, und daher, wenn stark genug, auch für das Minimum von  $a$  positiv, welches folglich dann durch weiteren negativen Druck abnimmt und durch solchen

von hinreichender Stärke auf Null gebracht wird; hiemit ist der Halt- und Wendepunkt der Dichte erreicht, wobei das Minimum von  $S$  mit dem von  $a$  zusammenfällt. Zugleich mit  $a$  ist dann auch  $\frac{dv}{dt} = 0$  geworden; der constante Werth, welchen dieser Bruch bei gewöhnlichem Drucke und niedriger Temperatur zeigt, ist hienach eben nichts Anderes, als das demjenigen von  $a$  entsprechende und nothwendig tiefer liegende Minimum desselben, welches durch negativen Druck ebenfalls auf tiefere Temperaturen fortrückt, dabei von einem gewissen Punkte an abnimmt und endlich, mit dem schneller fortrückenden Minimum von  $a$  zusammenfallend, Null wird.

Feste Körper betreffend, deren Wärmeausdehnung unter dem gewöhnlichen Drucke immer positiv bleibt, möge hier die Bemerkung gestattet sein, dass bei denselben die Grösse  $a$  und, aber jedenfalls bei einer viel tieferen Temperatur, auch  $\frac{dv}{dt}$  ein Minimum haben muss. Eine hinreichend starke (der Einfachheit wegen allseitig gedachte) Dehnung wird den Bruch  $\frac{da}{dp}$ , indem sie die Temperatur seines Zeichenwechsels erhöht, positiv machen; dann nimmt  $a$  durch Dehnung ab und kann daher Null werden, wobei auch  $\frac{dv}{dt}$  verschwindet. Liesse man bei wachsender Dehnung die Temperatur so abnehmen, dass  $a$  immer in seinem Minimum bliebe, so würde man auf den Halt- und Wendepunkt der Dichte treffen, wobei das Minimum der specifischen Wärme mit dem dann nullgleichen Minimum der zwei Grössen  $a$  und  $\frac{dv}{dt}$  zusammenfielen.

Man sieht, dass hienach das thermische Verhalten des gespannten Kautschuks keine Anomalie ist, sondern bei jedem eine hinreichend starke Dehnung gestattenden Körper erzeugt werden kann. Sehr dehbare Metalldrähte werden sich einem solchen Verhalten wahrscheinlich bis zu einem gewissen Grade nahe bringen lassen.

§. 3. Zwischen den zwei specifischen Wärmen  $S$  und  $s$  besteht die Beziehung

$$S = s + \frac{a^2 v T}{Ac},$$

wo  $T$  die absolute Temperatur,  $A$  das Arbeitsäquivalent der Wärmeeinheit und  $c$  die Zusammendrückbarkeit bedeutet. Dieser Gleichung zu Folge wird die Differenz  $S-s$  für das Maximum und das Minimum der Dichte ein Minimum und zwischen beiden ein Maximum. Da diese Zustände im Halt- und Wendepunkte der Dichte zusammenfallen, ist für denselben

$$\frac{d(S-s)}{dt} = \frac{d^2(S-s)}{dt^2} = \frac{d^3(S-s)}{dt^3} = 0.$$

Mit Rücksicht auf das Obige erhält man hieraus für den genannten Punkt

$$\frac{ds}{dt} = \frac{d^2s}{dt^2} = \frac{d^3s}{dt^3} = 0;$$

es zeigt sich somit, dass auch  $s$  für kleinere Drucke zwei Minima und ein Maximum hat, welche durch Compression schliesslich zusammenfallen.

Für das Wasser unter dem gewöhnlichen Drucke tritt das Maximum von  $s$  offenbar nicht weit ober  $4^\circ$  ein; indem diese Grösse von hier aus sowohl bei sinkender wie bei steigender Temperatur abnimmt, muss sie in beiden Fällen ein Minimum erreichen und dann zunehmen. In hinreichend hohen Temperaturen nimmt folglich für das Wasser nicht nur  $S$ , sondern auch  $s$  mit der Wärme zu, was für andere flüssige Substanzen schon unter den gewöhnlichen Umständen der Fall ist und man sieht also, dass das Verhalten des Wassers bei hohen Temperaturen auch in dieser Hinsicht mit dem gewöhnlichen Verhalten anderer Flüssigkeiten übereinstimmend wird.

Bei dem Quecksilber wird nach dem Gesagten auch  $s$  ein Minimum haben. In Wirklichkeit muss hier  $s$  noch etwas rascher mit steigender Temperatur abnehmen als  $S$  und dürfte bis zum gewöhnlichen Siedepunkte abzunehmen fortfahren.

§. 4. In meiner schon erwähnten Abhandlung fand ich, dass es zwischen dem unteren Minimum und dem Maximum der specifischen Wärme  $S$  des Wassers eine Temperatur geben muss, für welche die Gleichung



$$\frac{ds}{dv} + 2F \frac{da}{dt} + a \frac{dF}{dt} + a^2 F = 0,$$

wo  $F = \frac{T}{Ac}$  ist, genau zutrifft. Da nun jene zwei Zustände im Halt- und Wendepunkte der Dichte, wo  $a = \frac{da}{dt} = 0$  ist, zusammenfallen, so folgt hiefür aus obiger Gleichung

$$\frac{ds}{dv} = 0,$$

während dieser Quotient für kleinere Drucke negativ wird; im genannten Punkte ist sonach  $s$  (und zugleich  $S$ ) durch Druck ein **Maximum**.<sup>1</sup>

Für denselben Punkt ist, wenn  $w$  die Wärmemenge der Gewichtseinheit bedeutet,

$$\frac{ds}{dt} = \frac{d^2 w}{dt^2} = 0$$

und hieraus erhält man durch Integration, weil  $w$  und  $T$  miteinander verschwinden müssen,

$$w = Ts;$$

es ist folglich bei Veränderung des Druckes:

$$\frac{dw}{dv} = T \frac{ds}{dv} = 0,$$

d. h. im Halt- und Wendepunkte der Dichte ist mit der specifischen Wärme auch der wirkliche Wärmeinhalt durch Druck ein **Maximum**. Die Wärmemenge eines Körpers kann also durch Verdichtung zu- oder abnehmen. Letzteres scheint bei den festen Körpern der gewöhnliche Fall zu sein.

§. 5. Bedeutet  $r = p + q$  die ausdehnende Kraft, mit welcher die Wärme eines flüssigen Körpers dem äusseren Drucke  $p$  und der inneren zusammenziehenden Kraft  $q$  das Gleichgewicht hält, so ist nach meiner bezüglichen Ausführung

---

<sup>1</sup> Im analogen, dem Experimente vielleicht zugänglichen Punkte des Kautschuks wird hienach die specifische Wärme bei veränderlicher Dehnung ein Maximum sein.

$$r + A \frac{dv}{dv} = \frac{aT}{c}$$

wobei  $r$  für eine unter dem gewöhnlichen äusseren Drucke stehende Flüssigkeit im Allgemeinen sehr viel grösser als letzterer sein dürfte. Für ein Maximum der Dichte, d. h. für  $a = 0$ , folgt aus dieser Gleichung

$$r + A \frac{dv}{dv} = 0.$$

Mit Zunahme des Druckes, während  $a = 0$  bleibe, nähert sich der negative Werth von  $\frac{dv}{dv}$  der Nulle und  $r$  nimmt ab, bis im Halt- und Wendpunkte der Dichte, wo jener Quotient verschwindet,

$$r = 0$$

wird; die Wärme hat dann eine ausdehnende Kraft zu sein aufgehört. Die Resultante  $r$  verschwindet aber offenbar nur, weil die Componenten derselben unter den obwaltenden Bedingungen sich gegenseitig aufheben.

Indem  $r$  bei maximal bleibender Dichte abnimmt, während  $p$  wächst, muss  $q$  noch schneller als  $r$  abnehmen, und sobald  $r = p$  wird, ist  $q = 0$ . Auch diese Resultante kann also durch gegenseitige Aufhebung ihrer Componenten verschwinden. Im Halt- und Wendpunkte der Dichte wird  $q = -p$ ; aus einer bei gewöhnlicher Dichte zusammenziehenden Kraft geht  $q$  auf solche Weise durch Verdichtung in eine ausdehnende Kraft über.

Aus der allgemeinen Formel für  $r$  erhält man durch Differentiation,  $a = 0$  setzend,

$$\frac{dr}{dt} + A \frac{ds}{dv} = \frac{T}{c} \frac{da}{dt},$$

woraus für  $\frac{dr}{dt}$  ein positiver Werth folgt, welcher für höhere Drucke und entsprechend tiefere Temperaturen sich der Nulle nähert. Da gleichzeitig immer

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dq}{dt},$$

bleibt, so sieht man, dass die Kräfte  $r$  und  $q$  in einem gewöhnlichen Dichtenmaximum mit der Temperatur zunehmen. Im Halt- und Wendepunkte der Dichte aber wird

$$\frac{dr}{dt} = \frac{dq}{dt} = 0;$$

die Kräfte  $r$  und  $q$  sind hier bei veränderlicher Temperatur stationär.

Durch eine zweite Differentiation der obigen Formel ergibt sich für den Halt- und Wendepunkt der Dichte, weil dann nach dem Vorigen auch  $\frac{d^2 s}{dv dt}$  verschwindet,

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{T}{c} \frac{d^2 a}{dt^2};$$

demnach ist hier  $\frac{d^2 r}{dt^2}$  positiv und  $r$  ein Minimum. Da gleichzeitig

$$\frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{d^2 q}{dt^2}$$

ist, hat in demselben Punkte auch die Kraft  $q$  als Function der Temperatur ein Minimum.

Bezeichnet  $\frac{dr}{dt}$  das Verhältniss der gleichzeitigen Veränderungen von  $r$  und  $t$  bei constantem Drucke für ein Dichtenmaximum, also für  $a = 0$ , so ist allgemein, wenn diese Bedingung immer erfüllt bleibt:

$$\frac{d \frac{dr}{dt}}{dt} = \frac{d^2 r}{dt^2} + \frac{d^2 r}{dp dt} \cdot \frac{dp}{dt};$$

für den Halt- und Wendepunkt der Dichte, wo  $p$  einen grössten Werth erreicht und  $\frac{dp}{dt}$  verschwindet, hat man demnach:

$$\frac{d \frac{dr}{dt}}{dt} = \frac{d^2 r}{dt^2} = \frac{T}{c} \frac{d^2 a}{dt^2},$$

welcher Werth positiv ist. Es zeigt sich also, dass der Quotient  $\frac{dr}{dt}$  von diesem Punkte aus, wo er verschwindet, für höhere, der obigen Bedingung entsprechende Temperaturen, d. h. für die Maxima der Dichte, positiv, hingegen für tiefere, der nämlichen Bedingung entsprechende Temperaturen, d. h. für die Minima der Dichte, negativ wird. Beim Erkalten von einem Maximum der Dichte bis zu dem bei gleichem Drucke eintretenden Minimum nimmt folglich  $r$  zuerst bis zu einem Minimum ab und dann zu. Gleichzeitig mit  $r$  wird auch  $q$  ein Minimum. Durch Compression rücken die zwei Nullwerthe von  $a$  einander und dem zwischen ihnen eintretenden Minimum von  $r$  und  $q$  immer näher, bis diese drei Zustände endlich im Halt- und Wendepunkte der Dichte, wo  $r = 0$  und  $q = -p$  wird, zusammenfallen.

Indem die Kraft  $r$  für den genannten Punkt bei veränderlicher Temperatur ein Minimum ist, nimmt sie von hier aus bei constantem Drucke mit sinkender wie mit steigender Temperatur zu. Durch Compression wird dieses Minimum negativ; aus einer für gewöhnlich ausdehnenden Kraft geht die Wärme hier durch Verdichtung in eine zusammenziehende Kraft über. Je grösser im gedachten Falle der Druck wird, desto stärker negativ wird das Minimum von  $r$  und desto mehr erweitert sich nach beiden Seiten das Temperaturintervall, innerhalb dessen diese Kraft negativ bleibt. Wie schon erwähnt wurde, ist der zum Halt- und Wendepunkte der Dichte gehörige Druck wahrscheinlich in den meisten Fällen negativ; für Substanzen dieser Art muss  $r$  schon unter dem gewöhnlichen Drucke innerhalb eines gewissen, mehr oder weniger weit sich erstreckenden Temperaturintervalles negativ sein. Mit Hilfe von Versuchen über specifische Wärme dürfte sich das Vorkommen negativer Werthe von  $r$  der oben angeführten Formel gemäss wirklich nachweisen lassen. In den Fällen, wo solches zu erwarten ist, muss eine Verdichtung die specifische Wärme vermindern.

Man stellt sich gewöhnlich vor, dass die Kräfte  $r$  und  $q$  bei Verdichtung eines flüssigen oder festen Körpers wachsen, und zwar  $r$  schneller als  $q$ . Nach dem Vorigen findet das gerade Gegentheil statt, d. h. beide Kräfte nehmen im algebraischen Sinne durch Verdichtung ab, und zwar  $q$  schneller als  $r$ . Drückt

man eine Flüssigkeit, wo beide Kräfte für gewöhnlich stark positiv sind, immer mehr zusammen, so wechselt zuerst  $q$  und später auch  $r$  das Vorzeichen, so dass bei hinreichender Compression schliesslich beide negativ und nun in diesem Sinne sehr intensiv sind. Da die Kraft  $r$  bei Verdichtung eines Dampfes bis zu dessen Sättigung wächst, in der erzeugten Flüssigkeit aber bei weiterer Verdichtung abnimmt, so muss sie während des Überganges ein Maximum überschritten haben. Gleiches gilt von der Kraft  $q$ . Im kritischen Punkte fallen die Maxima von  $r$  und  $q$  zusammen; bei Compression eines permanenten Gases erreicht zuerst  $q$  und dann  $r$  sein Maximum. Bei allseitig gleicher Dehnung eines festen Körpers nehmen beide Kräfte zu, und zwar  $q$  schneller als  $r$ ; eine absolute Gleichartigkeit der Theile des Körpers vorausgesetzt, träte die Zerreissung ein, sobald die Geschwindigkeit der Zunahme von  $q$ , durch Annäherung an dessen Maximum sich ermässigend, derjenigen von  $r$  gleich würde. Es ist klar, dass, wenn die Componenten von  $r$  und  $q$  bei Ausdehnung an Intensität abnehmen, ihre Resultanten, wenn sie dabei an Intensität wachsen, jedenfalls endlich einen Absturz erfahren müssen, welcher desto steiler sein wird, je schneller die Componenten wirklich abnehmen.

Die hier entwickelten Folgerungen bestätigen ihrerseits den in meiner vorigen Abhandlung begründeten Schluss, dass die zwei auf das Volumen der Körper influirenden inneren Kraftarten ihrem Wesen nach in Wirklichkeit etwas ganz Anderes sein müssen, als bisher angenommen wurde. Der Umstand, dass die zwei bezüglichen Resultanten mit dem Volumen oder der Dichte auf ganz ähnliche Weise an Intensität und Richtung wechseln, legt die Vermuthung nahe, dass beide einen ähnlichen Ursprung haben. Resultirt die Kraft  $r$ , wie ich glaube, aus den in jedem Körper durch Diffusion zwischen seinen Atomen bis zu einem entsprechend hohen Betrage angesammelten Wärmestrahlen, so dürfte die Kraft  $q$  von zwischen den Atomen ähnlich diffundirten longitudinalen Ätherwellen erzeugt sein. Auf dem für die kinetische Wärmetheorie entbehrlichen Äther würde nach dieser Vorstellung der Aufbau der Körper beruhen.

# ZOBODAT - [www.zobodat.at](http://www.zobodat.at)

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1889

Band/Volume: [98\\_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Puschl C.

Artikel/Article: [Über die spezifische Wärme und die inneren Kräfte der Flüssigkeiten 173-185](#)