indem man B mit D zusammenschmilzt. Da sich dann aber in G bei C eine kleine Erweiterung bildet, so ist die Reinigung von G nicht so gut vorzunehmen.

Zum Schlusse gebe ich einige Bestimmungen. Das Volumen A war 859 ccm, das von A_1 824 ccm (die Volumina von D etc. eingeschlossen).

Bei der ersten Beobachtung (während eines heftigen Regens) wurden aus B ausgelassen 12,1 ccm Schwefelsäure, aus B_1 auch 12,1 ccm. Bei dem folgenden Versuche (es hatte sich aufgeklärt, und das Haarhygrometer zeigte weniger Feuchtigkeit an) gab B 11,85 ccm; B_1 konnte wegen eines Versehens nicht beobachtet werden. Bei einem dritten darauf folgenden Versuche (das Haarhygrometer zeigte weitere Abnahme des Feuchtigkeitsgehaltes) gab B 11,6 ccm. Indessen war dieses etwas zu viel, da der Index schliesslich etwas zu weit nach A_1 hin stand. B_1 gab dann, nachdem durch Luftaustritt der Index wieder in die richtige Lage gebracht war, 11,4 ccm. Die Temperatur betrug 22° C.

Berlin, 12. Juni 1880..

XVI. *Erwiderung auf die Notiz des Herrn O. E. Meyer: „Ueber eine veränderte Form“ etc.¹⁾; von Ludwig Boltzmann in Graz.*

Meine ursprüngliche Behauptung²⁾ ging dahin, dass Hr. Meyer das Problem, welches er sich in seinem Buche: „Die kinetische Theorie der Gase“, pag. 259 stellte, daselbst vollkommen unrichtig aufgelöst hat. Die im Titel citirte letzte Notiz gibt dies indirect insofern zu, als sich Hr. Meyer daselbst ein vollkommen anderes Problem stellt. In allen Punkten, auf welche sich meine Einwürfe bezogen, wird das Problem jetzt geändert.

1) Anstatt der Wahrscheinlichkeit, „dass unter den herausge-

1) O. E. Meyer, Wied. Ann. **10**. p. 296. 1880.

2) Boltzmann, Wien. Ber. **76**. 2. Abth. Oct. 1877.

griffenen Theilchen die Geschwindigkeitscomponenten u_1, v_1, w_1 , dann u_2, v_2, w_2 , ferner u_3, v_3, w_3 u. s. f., endlich u_N, v_N, w_N , vertreten sein“;¹⁾ (welche ich als die Wahrscheinlichkeit mit willkürlicher Reihenfolge bezeichnen will), sucht er vielmehr jetzt die Wahrscheinlichkeit, dass das erste der herausgegriffenen Theilchen die Geschwindigkeitscomponenten u_1, v_1, w_1 , das zweite u_2, v_2, w_2 u. s. w. besitzt (Wahrscheinlichkeit mit gegebener Reihenfolge) und findet dafür natürlich den richtigen Werth:

$$(1) \quad P = F(u_1, v_1, w_1) \cdot F(u_2, v_2, w_2) \dots F(u_N, v_N, w_N).$$

Warum aber beim Beweise des Maxwell'schen Gesetzes gerade die Wahrscheinlichkeit bei gegebener, nicht vielmehr die bei willkürlicher Reihenfolge gesucht werden müsse, dafür hat er keinen andern Grund, als den, dass man nur im ersten Falle zur gewünschten Formel gelangt.

2) Die Gleichungen der Bewegung des Schwerpunkts und der lebendigen Kraft fasste er früher als Bedingungsgleichungen auf, denen die Werthe der Variabeln sowohl für den gesuchten Maximumwerth, als auch für die übrigen kleineren Werthe, die mit dem Maximumwerthe verglichen werden, genügen müssen;²⁾ ich will solche Bedingungsgleichungen künftig immer als Bedingungsgleichungen im gewöhnlichen Sinne der Maximalrechnung bezeichnen. Da ich aber nachwies, dass in diesem Falle gar kein Maximum existirt, so legt er jetzt diesen Gleichungen eine ganz andere Bedeutung bei; sie sollen blos für den Maximumwerth gelten, nicht aber für die damit verglichenen kleineren Werthe. Von Bedingungsgleichungen im oben definirten gewöhnlichen Sinne der Maximalrechnung ist also jetzt nirgends mehr eine Rede.

3) Er fordert von dem gesuchten Werthe keineswegs, dass er ein wirkliches Maximum sei, sondern blos, dass er abnehme, wenn man allen Geschwindigkeitscomponenten in

1) Wörtlich nach Meyer Buch, p. 262.

2) P. 261 seines Buches sagt er wörtlich: Dieselben Gleichungen gelten mit den gleichen Werthen der vier Constanten, ebenso wie für den gesuchten wahrscheinlichsten, auch für jeden andern möglichen Zustand der Bewegung, bei welchem jedes Theilchen veränderte Werthe der Geschwindigkeiten besitzt.

der Richtung der x -Axe gleichzeitig einen gleichen und gleichbezeichneten Zuwachs ertheilt, und dass derselbe auch für die y - und z -Axe gelte. Von der gefundenen Grösse:

$$(2) \quad P = C^N \cdot e^{-km \Sigma [(u_n - a)^2 + (v_n - b)^2 + (w_n - c)^2]}$$

beweist er auf p. 302 der im Titel citirten letzten Notiz wieder blos, dass sie diese Eigenschaft¹⁾ besitzt. Wenn er auch wieder ab und zu behauptet (p. 297, 1. und 2. Zeile und p. 302 der letzten Notiz), bewiesen zu haben, dass sie ein Maximum sei, so überzeugt man sich doch leicht vom Gegentheile. Man braucht da blos irgend einem der u einen mit solchen Vorzeichen versehenen Zuwachs zu ertheilen, dass der Zahlenwerth von $u - a$ abnimmt, während alle anderen u , v und w unverändert bleiben. Dadurch und noch in der mannigfaltigsten Weise kann sogleich der durch

1) Nicht unerwähnt kann ich lassen, dass der von Hrn. Meyer gefundene, hier im Texte mit 2) bezeichnete Ausdruck diese Eigenschaft nicht blos, wie Hr. Meyer behauptet, besitzt, wenn die Variablen den vier Bedingungsgleichungen $0 = \Sigma(u_n - a)$, $0 = \Sigma(v_n - b)$, $0 = \Sigma(w_n - c)$

$0 = \Sigma \left[\frac{m}{2} (u_n^2 + v_n^2 + w_n^2) - E \right]$ genügen, sondern auch ebenso gut,

wenn sie blos den drei ersten dieser Gleichungen, aber nicht der letzten genügen. Da aber gerade die letzte Gleichung die der Energie ist, so findet die von Hrn. Meyer geforderte Eigenschaft nicht blos statt, wenn in dem herausgegriffenen Theile des Gases derselbe mittlere Zustand der Bewegung und Energie, wie in der gesammten Gasmasse besteht, sondern auch wenn ein ganz anderer Zustand der Energie (andere mittlere lebendige Kraft eines Theilchens) herrscht, sobald nur die mittlere Geschwindigkeit in den drei Coordinateneinrichtungen dieselbe ist. In der That setzt Hr. Meyer auf p. 300 seiner letzten Notiz die Coefficienten $A, B, \dots$ nachher gleich Null, benutzt also die Gleichung der Energie gar nicht, sowie auch die Schlussformel den Werth von E gar nicht enthält.

Auch Hrn. Meyer's Schluss auf p. 301 der letzten Notiz, dass $l = 0$ sein müsse, weil der Ausdruck $-km[(u - a)^2 + (v - b)^2 + (w - c)^2] - lm[(u - a)(v - b) + (v - b)(w - c) + (w - c)(u - a)]$ für alle reellen Werthe von $u - a$, $v - b$, $w - c$ negativ sein muss, ist falsch. Nach den wohlbekannten Regeln, die z. B. auch bei Beantwortung der Frage in Anwendung kommen, welche Flächengattung eine Gleichung 2. Grades darstellt, folgt hieraus nicht $l = 0$, sondern blos, dass l zwischen $-k$ und $+2k$ liegt. Doch lege ich hierauf kein Gewicht, da man das Verschwinden von l leicht auf andere Art beweisen könnte.

die Gleichung (2) gegebene Werth der Grösse P noch weiter vergrössert werden. Da also die Grösse P noch keineswegs ein Maximum ist, so ist schwer einzusehen, welche Bedeutung die von Hrn. Meyer bewiesene Eigenschaft derselben für den Beweis des Maxwell'schen Gesetzes haben soll.

Wenn die Variabeln $u_1, v_1 \dots w_N$ gar keinen Bedingungs-
gleichungen im gewöhnlichen Sinne der Maximalrechnung unterworfen sind, wie dies bei Hrn. Meyer jetzt der Fall ist (die von ihm beliebte Aenderung, dass er alle u um dieselbe Grösse wachsen lässt, verletzt ja ebenfalls die Gleichung $\sum (u_n - a) = 0$ und die Gleichung der lebendigen Kraft), so hat vielmehr der durch die Gleichung (2) gegebene Werth von P offenbar sein Maximum, wenn sämmtliche u gleich a , sämmtliche v gleich b , sämmtlich w gleich c sind, weil dann jeder Factor des Productes (1) seinen grössten Werth hat.

Von dem von Hrn. Meyer auf p. 296 als dem Kernpunkt des Streites bezeichnetem Probleme lässt sich nun Folgendes sagen. Sei eine sehr grosse Zahl M von Theilchen gegeben, zwischen denen eine ganz beliebige Zustandsvertheilung Z besteht. Aus ihnen werde eine kleinere Anzahl N von Theilchen willkürlich herausgegriffen. Bestimmt man die Wahrscheinlichkeit ohne Rücksicht auf die Reihenfolge, so wird es immer am wahrscheinlichsten sein, dass unter den N -Theilchen wieder dieselbe Zustandsvertheilung wie unter den M besteht, dass also auch mittlere lebendige Kraft, Bewegungsgrösse nach einer Richtung etc. für die N -Theilchen denselben Werth, wie für die M -Theilchen haben. Dies ist richtig, wenn die Zustandsvertheilung Z mit dem Maxwell'schen Gesetze identisch ist; bleibt aber ebenso richtig, wenn die Zustandsvertheilung Z irgend eine andere ist,¹⁾ sodass hieraus kein Schluss auf die Richtigkeit des Maxwell'schen Gesetzes möglich ist. Bei Wahrscheinlichkeitsbestimmung mit Rücksicht auf die Reihenfolge dagegen gilt dies weder für die Maxwell'sche noch für irgend eine andere Zustands-

1) Wenn die Zustandsvertheilung Z darin bestand, dass alle M -Theilchen dieselbe Geschwindigkeit und Geschwindigkeitsrichtung besitzen, so ist sogar die Wahrscheinlichkeit, dass zwischen den N -Theilchen dieselbe Zustandsvertheilung besteht, gleich eins.

vertheilung. In diesem Falle ist vielmehr die Wahrscheinlichkeit am grössten, dass sämtliche Factoren des Productes (1) ihren grössten Werth haben, also dass jedes der N -Moleküle dieselbe Geschwindigkeit und Geschwindigkeitsrichtung (die wahrscheinlichste) hat. Da ich den ersteren Satz schon früher bewiesen habe,¹⁾ der letztere aber unmittelbar klar ist, will ich hier keine Rechnungen, sondern ein erläuterndes Beispiel geben.

Setzen wir an die Stelle der M -Theilchen eine Urne mit 100 weissen, 200 rothen und 300 schwarzen Kugeln. Aus dieser Urne sollen 6 Kugeln gezogen werden, welche den N -Theilchen entsprechen. Bestimmt man die Wahrscheinlichkeit ohne Rücksicht auf die Reihenfolge, so ist es offenbar am wahrscheinlichsten, dass unter den gezogenen Kugeln eine weisse, 2 rothe und 3 schwarze sich befinden, dass also unter ihnen dieselbe Farbenvertheilung, wie in der Urne herrsche. Es ist dies z. B. viel wahrscheinlicher, als dass man lauter schwarze Kugeln gezogen habe. Bestimmt man dagegen die Wahrscheinlichkeit mit Rücksicht auf die Reihenfolge, so ist es am wahrscheinlichsten, dass jede der gezogenen Kugeln eine schwarze sei, d. h. es ist dies wahrscheinlicher, als dass z. B. die erste weiss, die beiden darauf gezogenen roth und die 3 zuletzt gezogenen schwarz seien. Ebenso ist der Zug von 6 schwarzen Kugeln wahrscheinlicher, als dass auf den ersten und letzten Zug eine rothe, auf den dritten eine weisse und auf die übrigen Züge eine schwarze Kugel getroffen wurde u. s. w. Würde man also die Wahrscheinlichkeit mit Rücksicht auf die Reihenfolge bestimmen, so würde das Product P blos dadurch zu einem Maximum gemacht werden können, dass schon unten den M -Theilchen alle die mittlere Geschwindigkeit und Geschwindigkeitsrichtung oder möglichst wenige verschiedene Geschwindigkeitsrichtungen hätten. Denn im ersten Falle hätten im Ausdrucke (1) alle F den Werth eins; es wäre also auch $P = 1$.

1) Boltzmann, Wien. Ber. 78. 2. Abth. Juni 1878, wo übrigens statt $\frac{n}{N}$ überall einfach n stehen soll.

Ich glaube hiermit bewiesen zu haben, dass die Lösung des neuen Problems, welches Hr. Meyer in seiner letzten Notiz sich stellt, durchaus keinen Beweis des Maxwell'schen Gesetzes enthält; ja sowohl die Art der Wahrscheinlichkeitsbestimmung, als auch sämtliche übrigen Veränderungen, welche er vornimmt, scheinen mir ein bedeutender Rückschritt zu sein.

**XVII. Bemerkungen zu dem Aufsätze des
Hrn. U. Dühring: „Zum Schutze des Gesetzes der
correspondirenden Siedetemperaturen“;
von A. Winkelmann.**

Hr. Dühring¹⁾ hat kürzlich in einem Aufsätze mit dem obigen Titel das von ihm aufgestellte Gesetz der correspondirenden Siedetemperaturen gegen die von mir gemachten Einwendungen zu vertheidigen gesucht und gleichzeitig meine Arbeit einer Kritik unterzogen. Hätte Hr. Dühring sich auf eine Vertheidigung seines Gesetzes beschränkt, so läge für mich keine Veranlassung vor, etwas zu erwidern; denn die Vertheidigung hat meine Einwendungen nicht zu erschüttern vermocht. Hr. Dühring hatte nämlich auf p. 79 und 80 des Werkes seines Vaters²⁾ für 4 Flüssigkeiten: Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff und Aethyljodid, eine Zusammenstellung der beobachteten und der nach seinem Gesetze berechneten Werthe gegeben und über das Resultat dieser Zusammenstellung gesagt: „Die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Temperaturen sind, wie die Tabellen zeigen, äusserst geringfügig. Nur bei den niedrigsten Drucken werden für Alkohol und Aether die Unterschiede beachtenswerth, erklären sich aber sehr leicht aus der beträchtlichen Wirkung, die bekanntlich schon die geringste fremde Beimischung bei diesen Substanzen auf die niederen Dampfspannungen hervorbringt.“

1) U. Dühring, Wied. Ann. **11.** p. 163. 1880.

2) E. Dühring, Neue Grundgesetze zur ration. Physik u. Chemie. 1878.