fehler liegen. Abweichend von dem Verhalten der festen Körper zeigt sich demnach bei den Gemischen aus Essigsäure und Wasser im allgemeinen mit der Dichtigkeitszunahme eine dieser proportionale Zunahme der specifischen Wärmen.

In wie weit sich diese Beziehung bei andern Mischungen zeigt, müssen weitere Untersuchungen ergeben, ich bemerke nur, dass die specifischen Wärmen der Alkoholwassermischungen eine sehr viel erheblichere Vergrößerung der specifischen Wärmen zeigen, dass indess, worauf schon Schüler hingewiesen hat, das Maximum der Vergrößerung in der Nähe des Maximums der Contraction liegt.

Physikalisches Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen, April 1880.

VII. *Ueber eine veränderte Form meines Beweises für das Maxwell'sche Gesetz der Energievertheilung; von Oskar Emil Meyer.*

Auf die Erläuterungen, welche ich zu meinem Beweise¹⁾ des Maxwell'schen Gesetzes für die Vertheilung der Energie auf eine Schar von Gastheilchen gegeben habe²⁾, um ihn gegen die Angriffe des Hrn. Boltzmann³⁾ zu vertheidigen, hat derselbe mit neuen Bemerkungen⁴⁾ geantwortet, welche ich nicht unerwidert lassen will. Ehe ich jedoch auf dieselben im einzelnen eingehe, halte ich es für nöthig, den Kernpunkt des Streites nochmals hervorzuheben. Denselben bildet die von mir behauptete Eigenschaft der Maxwell'schen Function, dass bei einer endlichen Anzahl von Theilchen das Vorkommen solcher Werthe der Geschwindigkeiten, welche in Uebereinstimmung mit dem Gesetze die gegebenen Mittel-

1) Meyer, Kinetische Theorie der Gase. p. 259 ff. Breslau 1877.

2) Meyer, Wied. Ann. 7. p. 317. 1879.

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

4) Boltzmann, Wied. Ann. 8. p. 653. 1879.

werthe der Geschwindigkeit und der Energie liefern, ein Maximum der Wahrscheinlichkeit besitze. Hr. Boltzmann bestreitet nicht allein die Richtigkeit dieser Auffassung, sondern erklärt es auch für nicht zulässig und für unmöglich, aus der Voraussetzung jener Eigenschaft den Beweis des Maxwell'schen Gesetzes zu führen. Ich will deshalb zunächst eine neue Form dieses Beweises mittheilen, welche auf einem etwas andern, von den Einwendungen des Hrn. Boltzmann unberührten Wege zum Ziele führt; doch ist die Grundlage, auf welcher der Beweis beruht, dieselbe geblieben; nur zeigt sich der Unterschied, dass es jetzt nicht nöthig erscheint, die Voraussetzung in derselben Allgemeinheit wie früher einzuführen, sondern dass es möglich wird, die Hypothese einigermaßen einzuschränken.

Nach Mittheilung dieses veränderten Beweises werde ich dann auf die Einwendungen, welche Hr. Boltzmann erhoben hat, näher eingehen.

Es sei eine unbegrenzte Schar von Gastheilchen gegeben, in welcher der Gleichgewichtszustand der Energievertheilung bereits eingetreten ist. Derselbe sei so beschaffen, dass der mittlere Werth der kinetischen Energie eines Theilchens der gegebenen Grösse E gleich komme; ferner seien a, b, c die Componenten der Geschwindigkeit, mit welcher das Gas als Ganzes sich fortbewegt, oder mit anderen Worten, es seien a, b, c die gegebenen Mittelwerthe der Componenten u, v, w der molecularen Geschwindigkeit. Aus dieser Schar werde eine Anzahl von N Theilchen, eins nach dem andern, herausgegriffen. Wir bezeichnen die Wahrscheinlichkeit, bei einem dieser Griffe ein Theilchen mit den Werthen u, v, w der Geschwindigkeiten zu erhaschen, mit $F(u, v, w)$. Nennen wir nun die Componenten des zuerst gegriffenen Theilchens u_1, v_1, w_1 , die des zweiten u_2, v_2, w_2 u. s. f., so erhalten wir als Ausdruck der Wahrscheinlichkeit dafür, dass wir gerade diese Werthe in dieser Reihenfolge treffen, das Product:

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

Ueber dieses Product mache ich eine der früheren ähnliche Voraussetzung, welche ich zur Grundlage meines Beweises wähle. Ich habe früher angenommen, dass das Product ein Maximum seines Werthes erreiche, wenn die ange- troffenen Werthe der Componenten den vier Bedingungs- gleichungen:

$$NE = \frac{1}{2} \sum m (u_n^2 + v_n^2 + w_n^2) \\ Na = \sum u_n, \quad Nb = \sum v_n, \quad Nc = \sum w_n$$

genügen, wo m die Masse eines Theilchens bedeutet; ich habe also angenommen, dass unter allen denkbaren Mög- lichkeiten die grösste Wahrscheinlichkeit demjenigen, Falle oder auch denjenigen Fällen zukomme, bei welchen die Werthe so zusammentreffen, dass in dem herausgegriffenen Theile des Gases derselbe mittlere Zustand der Bewegung und der Energie gefunden wird, wie er in der gesamten Masse bestand. Statt dieser sehr allgemein gehaltenen Hypo- these will ich nun, um jedem Einwande zu begegnen, die Annahme dahin beschränken, dass ich dem soeben charak- terisirten besonderen Falle nicht mehr die grösste Wahr- scheinlichkeit unter allen Möglichkeiten zuschreibe; sondern ich will nur voraussetzen, dass die Wahrscheinlichkeit eines solchen Falles grösser sei als die eines Falles, in welchem alle N Theilchen eine Vermehrung oder Verminderung ihrer Bewegung um eine Geschwindigkeit von gleicher Grösse und gleicher Richtung erfahren haben. Meine jetzige Annahme besteht demnach darin, dass das Product P in dem Falle, dass die 3 N Grössen u_n , v_n , w_n den obigen vier Bedin- gungsgleichungen genügen, einen grössern Werth besitzen solle, als wenn alle u_n um den gleichen Betrag vermehrt oder vermindert werden; ebenso, wenn alle v_n , oder wenn alle w_n um gleiche Grössen vergrössert oder verkleinert werden. Es wird also, wenn wir den constanten Zuwachs als Differential auffassen, gefordert, dass:

$$F(u_1 + du, v_1, w_1) \dots F(u_N + du, v_N, w_N) < F(u_1, v_1, w_1) \dots F(u_N, v_N, w_N)$$

$$F(u_1, v_1 + dv, w_1) \dots F(u_N, v_N + dv, w_N) < F(u_1, v_1, w_1) \dots F(u_N, v_N, w_N)$$

$$F(u_1, v_1, w_1 + dw) \dots F(u_N, v_N, w_N + dw) < F(u_1, v_1, w_1) \dots F(u_N, v_N, w_N)$$

sein solle; hieraus folgt, dass:

$$0 = \sum \frac{d \log F(u_n, v_n, w_n)}{d u_n}, \quad 0 = \sum \frac{d \log F(u_n, v_n, w_n)}{d v_n},$$

$$0 = \sum \frac{d \log F(u_n, v_n, w_n)}{d w_n}$$

sein muss, wenn in diesen Gleichungen den variablen Grössen nacheinander die Werthe $u_1, v_1, w_1, \dots u_N, v_N, w_N$, welche zusammen die vier Bedingungsgleichungen erfüllen, ertheilt werden, und darauf die N Differentialquotienten addirt werden.

Nun aber gibt es unendlich viele verschiedene Systeme von Werthen, durch welche die vier Bedingungsgleichungen aufgelöst werden; denn wir können bei ganz beliebiger Verfügung über die Werthe von $3N-4$ der $3N$ Grössen u_n, v_n, w_n immer noch den vier Gleichungen durch zweckmässige Bestimmung der Werthe der vier letzten Grössen genügen. Jedes dieser unendlich vielen Werthsysteme muss auch die Summe der logarithmischen Differentialquotienten von F verschwinden machen, ohne dass es nöthig wäre, über den Werth einer weiteren der $3N$ Grössen zu verfügen.

Es ist nur eine Wiederholung desselben Gedankens, wenn ich sage, dass wir $3N-4$ der Grössen u_n, v_n, w_n als willkürlich veränderlich und die vier übrigen als Functionen der anderen ansehen dürfen; werden diese vier Grössen nach den vier Bedingungsgleichungen bestimmt, so hat die Function F immer die Eigenschaft, dass die Summen der Werthe ihres logarithmischen Differentialquotienten $= 0$ werden.

Demnach darf das Verfahren der Variation angewandt werden. Es ist auch:

$$0 = \sum \frac{d \log F(u_n + \delta u_n, v_n + \delta v_n, w_n + \delta w_n)}{d u_n} \quad \text{u. s. w.,}$$

wenn ebenfalls:

$$NE = \frac{1}{2} \sum m [(u_n + \delta u_n)^2 + (v_n + \delta v_n)^2 + (w_n + \delta w_n)^2]$$

$$Nu = \sum (u_n + \delta u_n); \quad Nb = \sum (v_n + \delta v_n); \quad Nc = \sum (w_n + \delta w_n)$$

gemacht wird. Hieraus ergibt sich, dass die Variation:

$$0 = \sum \left\{ \frac{d^2 \log F}{d u_n^2} \delta u_n + \frac{d^2 \log F}{d u_n d v_n} \delta v_n + \frac{d \log F}{d u_n d w_n} \delta w_n \right\}$$

nebst zwei ähnlichen verschwindet, wenn die 3 N Variationen δu_n , δv_n , δw_n an die vier Bedingungen gebunden sind:

$$0 = \sum m (u_n \delta u_n + v_n \delta v_n + w_n \delta w_n) \\ 0 = \sum \delta u_n, \quad 0 = \sum \delta v_n, \quad 0 = \sum \delta w_n.$$

Eliminiren wir mittelst der letzten vier Gleichungen vier der 3 N Variationen aus der vorhergehenden Gleichung, so enthält dieselbe nur die 3 $N-4$ übrig bleibenden, welche wir als vollkommen willkürliche Grössen ansehen dürfen. Die Gleichung zerfällt demnach in 3 $N-4$ unabhängige Gleichungen.

Um diese Elimination auszuführen, addire ich die vier letzten Gleichungen zur Hauptgleichung, nachdem ich sie multiplicirt habe mit den Factoren A , α , α_1 , α_2 , welche ich so bestimme, dass aus der Summe vier der Variationen fortfallen. Der Rest liefert dann 3 $N-4$ Gleichungen, welche mit den vier die Constanten A , α , α_1 , α_2 bestimmenden Relationen zusammen 3 N Gleichungen von der Form:

$$0 = \frac{d^2 \log F}{du_n^2} + A m u_n + \alpha \\ 0 = \frac{d^2 \log F}{du_n dv_n} + A m v_n + \alpha_1 \\ 0 = \frac{d^2 \log F}{du_n dw_n} + A m w_n + \alpha_2$$

darstellen. Entsprechende Gleichungen erhalten wir durch gleiche Behandlung des zweiten und dritten Differentialquotienten:

$$0 = \frac{d^2 \log F}{dv_n du_n} + B m u_n + \beta \text{ u. s. f.,}$$

in denen B , β u. s. w. wie A und die α constant sind. Doch können diese Gleichungen nur dann nebeneinander bestehen, wenn die durch grosse Buchstaben bezeichneten Constanten A , B ... verschwinden. Somit ergibt sich, dass die zweiten Differentialquotienten von $\log F$ sämmtlich constante Grössen sind; und zwar gilt diese Bemerkung wegen der Willkürlichkeit der u_n , v_n , w_n allgemein für jeden Werth der Argumente.

Die ersten Differentialquotienten derselben Grösse sind

also lineare Functionen, und zwar müssen wir diese nach dem Schema:

$$\frac{d \log F}{d u_n} = -\alpha(u_n - a) - \alpha_1(v_n - b) - \alpha_2(w_n - c),$$

wo a, b, c wie früher die Mittelwerthe bedeuten, ansetzen, weil die Summe die Eigenschaft haben muss, zu verschwinden, wenn die obigen Bedingungsgleichungen erfüllt sind. Diese Gleichungen gelten, wie die früheren, identisch für jeden beliebigen Werth der u_n, v_n, w_n ; wir können also die Indices fortlassen. Ferner erkennt man, dass die Coëfficiënten, weil die Coordinatenrichtungen in Bezug auf die nach Abzug der allgemeinen fortschreitenden Bewegungen a, b, c übrig bleibenden calorischen Molecularbewegungen $u - a, v - b, w - c$ unterschiedslos sind, in folgender Beziehung zu einander stehen müssen:

$$\frac{d \log F}{d u} = -2km(u - a) - lm(v - b) - lm(w - c)$$

$$\frac{d \log F}{d v} = -lm(u - a) - 2km(v - b) - lm(w - c)$$

$$\frac{d \log F}{d w} = -lm(u - a) - lm(v - b) - 2km(w - c),$$

wo k und l zwei neue Constanten sind.

Aus diesen Differentialgleichungen folgt durch Integration sofort das Maxwell'sche Gesetz, und zwar zunächst in der Form:

$$\begin{aligned} \log F(u, v, w) &= \varepsilon - km[(u - a)^2 + (v - b)^2 + (w - c)^2] \\ &\quad - lm[(u - a)(v - b) + (v - b)(w - c) + (w - c)(u - a)], \end{aligned}$$

wo ε eine Constante ist. Da jedoch die Function F , als Ausdruck einer Wahrscheinlichkeit, nur Werthe zwischen 0 und 1 annehmen kann, ihr Logarithmus also stets für jeden Werth der Variablen negativ sein muss, so erkennt man sofort, dass die Constante $l = 0$ sein muss. Schliesslich erscheint also das Gesetz Maxwell's in der Form:

$$F(u, v, w) = C e^{-km[(u - a)^2 + (v - b)^2 + (w - c)^2]},$$

wo C eine Constante ist, welche durch k und mit dieser Grösse aus dem Mittelwerthe E der Energie zu bestimmen ist.

Der Beweis dieses Gesetzes ist somit geführt auf Grund der Annahme, dass das Gesetz, welches für eine unendliche Zahl von Theilchen in unbedingter Strenge gültig ist, bei einer endlichen Anzahl das wahrscheinlichste unter anderen möglichen sei.

Da Hr. Boltzmann eine Rechnung mittheilt, welche zu beweisen scheint, dass die gefundene Function gar kein Maximum darstellt, so wird es nicht überflüssig sein, zu prüfen, ob unsere Lösung der Aufgabe die verlangte Bedingung, dass das Product P ein Maximum werde, auch wirklich erfüllt. Wir bilden deshalb aus dem gefundenen Werthe der Function F den Ausdruck des Productes:

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

Man erkennt sofort, dass diese Grösse für die Werthe der Argumente, welche den Gleichungen:

$$0 = \Sigma (u_n - a), \quad 0 = \Sigma (v_n - b), \quad 0 = \Sigma (w_n - c), \\ 0 = \Sigma [\tfrac{1}{2} m (u_n^2 + v_n^2 + w_n^2) - E]$$

genügen, ein Maximum erreicht, weil sie grösser wird, als der Werth:

$$P' = C^N e^{-k m \Sigma [(u_n + h - a)^2 + (v_n - b)^2 + (w_n - c)^2]},$$

den ich für dieselbe Function erhalte, wenn ich in derselben z. B. alle u_n um dieselbe constante Grösse h von positivem oder negativem Werthe vermehre; es ist nämlich:

$$P' = P e^{-k m N h^2},$$

also $P' < P$, was zu beweisen war.

Hr. Boltzmann beweist dagegen, dass nach seinem Verfahren die Function P nicht den Charakter eines Maximums erkennen lasse, sondern dass sie eine andere ebenfalls durch das Verschwinden des ersten Differentialquotienten angezeigte Eigenschaft besitze, nämlich die Eigenschaft, dass sie sich nicht ändere, wenn von einem Werthsysteme der Variablen, welches den vier Bedingungsgleichungen genügt, zu einem andern übergegangen werde. Diese Bemerkung ist ganz richtig; und ebenso ist es richtig, dass ich früher in

meinem Beweise die letztere Eigenschaft benutzt habe, ohne hervorzuheben, dass dieselbe im streng mathematischen Sinne nicht mehr als Maximum zu bezeichnen ist. Diese Ungenauigkeit habe ich jetzt in meiner neuen Darstellung beseitigt, indem ich die beiden Arten, in welchen die Veränderung der Function P vor sich gehen kann, durch die Bezeichnungen der Variations- und der Differentialrechnung unterschieden habe. Ich habe jedoch auch früher damit keineswegs einen Fehler begangen, schon deshalb nicht, weil ich die Bedingung, dass der zweite Differentialquotient negativ sein solle, gar nicht, vielmehr nur die andere Eigenschaft benutzt habe, dass der erste Differentialquotient verschwinde.

Aber auch mein formell ungenauer Ausdruck ist sachlich zu rechtfertigen. Mein Verfahren bestand nicht darin, die einzelnen Punkte, an denen ein Maximum eintritt, aufzusuchen, sondern die vorgenommene Variation hatte, um mich eines geometrischen Ausdruckes zu bedienen, die Bedeutung, dass längs einer Maximumlinie fortgeschritten wurde. Der Streit über das Maximum, welcher sich zwischen Hrn. Boltzmann und mir erhoben hat, lässt sich hiernach nicht treffender charakterisiren als durch ein Gleichniss. Ein Wanderer gehe längs der Kammhöhe eines Gebirgszuges, welcher von keinem hervorragenden Gipfel unterbrochen wird; es ist unbestreitbar mathematisch richtig, dass die horizontale geradlinige Bahn kein Maximum besitzt; und doch befindet sich der Mann stets auf der höchsten Höhe des Gebirges.

Hr. Boltzmann wirft mir ferner vor, dass ich den mathematischen Ausdruck der Wahrscheinlichkeit für das Zusammentreffen zweier oder mehrerer Werthe der molecularen Geschwindigkeit bei den herausgegriffenen Theilchen unrichtig gebildet haben soll. Auf die neue Darstellung passt dieser Tadel gewiss nicht mehr; ich hoffe vielmehr, dass aus derselben zu erkennen sein wird, dass meinen Formeln nicht derjenige Sinn unterzulegen ist, welchen Hr. Boltzmann in ihnen sucht. Sein Missverständniss meiner Absicht ist daraus entstanden, dass ich an einer

Stelle des Textes meines Buches, und zwar auf p. 262, Ausdrücke gebraucht habe, welche falsch aufgefasst werden können. Wenn dort von einem und dem anderen Theilchen die Rede ist, so ist dies strenger so zu verstehen, als sei von dem ersten und dem zweiten gesprochen. In die Formeln ist diese Ungenauigkeit nicht übergegangen. Nachsichtige Leser werden dieselbe hoffentlich gern entschuldigen; denn, wenn auf p. 260 ganz unten bestimmt wird, dass die Geschwindigkeitscomponenten des n ten Theilchens u_n, v_n, w_n seien, so wird es kaum als unerlässlich nothwendig gefordert werden, anderthalb Seiten weiter die Möglichkeit des Falles auszuschliessen, dass das erste Theilchen die Componenten u_2, v_2, w_2 besitze, während das zweite die Geschwindigkeiten u_1, v_1, w_1 habe.

Breslau, Februar 1880.

VIII. *Untersuchungen über die Wärmeleitung in Flüssigkeiten; von H. F. Weber.*

(Fortsetzung von p. 129.)

II. Resultate der benutzten Versuchsmethode.

1. Nachdem der Werth dieser Hülfsgrösse h_1 ermittelt worden war, konnte zur Bestimmung des innern Wärmeleitungsvermögens der verschiedenen Flüssigkeiten geschritten werden. Die Herstellung der Flüssigkeitslamelle, deren Wärmeleitung untersucht werden sollte, geschah in folgender Weise. Auf die genau horizontal gestellte, gut plan abgeschliffene untere Kupferplatte von 16,03 cm Durchmesser und ca. 0,5 cm Dicke wurden drei genau gleich dicke, 0,231 cm dicke, Glasstückchen von 2 mm Breite und 3 mm Länge gelegt; auf diese drei Glasstückchen wurde die obere, auf ihrer untern Fläche möglichst plan geschliffene Kupferplatte von genau demselben Durchmesser, 16,03 cm, aufgesetzt. In der Mitte der obern Kupferplatte war eine etwa 1 mm weite, nach oben etwas erweiterte Durchbohrung an-