

2.205 mg Sbst.: 5.790 mg CO₂, 0.940 mg H₂O.

C₂₄H₁₈O₆. Ber. C 71.63, H 4.51. Gef. C 71.61, H 4.77.

Konz. Schwefelsäure löst carminrot, beim Erwärmen blaßgelb. In wäßr. Alkali unlöslich, mit methylalkohol. Kali beim Erwärmen rote Lösung, die sich nach längerem Stehen wie bei den Diaroylhydrochinonen entfärbt.

Zur Benzoylierung des 2.5-Diphenyl-3.4-chino-furans wurden 100 mg in einer Mischung von Benzoylchlorid und Pyridin (1:1) erwärmt wobei die Lösung rotbraun wird. Nach einigem Stehenlassen wurde mit Alkohol versetzt, die ausgefallenen fast weißen Krystalle in Benzol gelöst und mit der doppelten Menge Alkohol versetzt. Farblose, rechteckige und schräg abgeschnittene Stäbchen vom Schmp. 225° (korr.). Konz. Schwefelsäure löst zuerst gelb, allmählich carminrot, beim Kochen mit methylalkohol. Kali tiefrote Lösung.

5.286 mg Sbst.: 15.035 mg CO₂, 2.000 mg H₂O.

C₃₄H₂₂O₆. Ber. C 77.55, H 4.21. Gef. C 77.58, H 4.24.

269. Arnold Sommerfeld: Die Quantenstatistik und das Problem des Heliums II.

(Aus München eingegangen am 14. November 1942.)

1) Einleitung.

Der Chemiker kennt gut die klassische Statistik: die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung in der Gastheorie, den sie verallgemeinernden Boltzmann-Faktor und als Krönung des ganzen die Boltzmannsche Entropie-Wahrscheinlichkeits-Definition. Von der Quantenstatistik pflegt man dem Chemiker nur schüchterne Anfänge zuzumuten¹⁾, z. B. die diskreten Energie-Niveaus des oszillierenden und rotierenden Moleküls beim Problem der spezifischen Wärme, die nach Nernst und Eucken zur Entartung der Oszillations- und Rotations-Freiheitsgrade bei tiefsten Temperaturen führen. Lediglich wenn der Chemiker sich mit der modernen Theorie des metallischen Zustandes beschäftigt, muß er von der wirklichen Quantenstatistik Kenntnis nehmen, nämlich von der sogen. Fermi-Statistik. (Man sagt auch: Fermi-Dirac-Statistik und könnte auch Pauli-Statistik sagen, weil das Paulische Ausschließungs-Prinzip ihr unterscheidendes Merkmal ist.) Daneben gibt es aber als gleichberechtigtes Gegenstück dazu die Bose-Statistik. (Man sagt auch Bose-Einstein-Statistik, weil der Inder S. N. Bose im Jahre 1924 ihre Anwendung auf die Lichtquanten beschränkt und Einstein sie unmittelbar darauf auf materielle Partikeln ausgedehnt hat.) Gemeinsam ist der Fermi- und Bose-Statistik, daß sie nicht Partikeln abzählen, wie die Boltzmann-Statistik (die Partikeln sind in der Quantentheorie nicht individualisierbar), sondern Zustände des Systems von Partikeln. Unterscheidend für sie ist, daß die Fermi-Statistik höchstens eine Partikel in jeder Zelle zuläßt (entsprechend dem Pauli-Prinzip), daß dagegen die

¹⁾ Vergl. z. B. A. Sommerfeld u. L. Waldmann, Die Boltzmannsche Statistik und ihre Modifikation durch die Quantentheorie, Hand- und Jahrbuch der Chem. Physik, Bd. III, Tl. 2, S. 1.

Bose-Statistik grundsätzlich eine beliebige Anzahl von Partikeln in jeder Zelle unterzubringen gestattet. Die Fermi-Statistik beherrscht die Elementarteilchen Elektron, Proton, Neutron sowie allgemein die Kerne von ungerader Atomgewichtszahl, die Bose-Statistik andererseits erstreckt sich auf die Kerne von gerader Atomzahl, insbesondere auf das α -Teilchen, das Deuteron, den Stickstoffkern; das Helium-Atom im Grundzustand (α -Teilchen + 2 Elektronen entgegengesetzten Spins) genügt ebenfalls der Bose-Statistik. Wir wollen im letzteren Falle (Atomzahl gerade) von „Bose-Teilchen“, in ersterem (Atomzahl ungerade) von „Fermi-Teilchen“ sprechen. Die Wellenmechanik führt dazu, den Gegensatz zwischen beiden Teilchenarten in den fundamentalen Satz zusammenzufassen: Die Wellenfunktion irgendeiner Gesamtheit von Fermi-Teilchen hat ungeraden, von Bose-Teilchen geraden Charakter. Das will sagen: Vertauscht man im ersten Falle zwei Teilchen miteinander, so ändert sich das Vorzeichen der Wellenfunktion; im zweiten Falle bleibt das Vorzeichen erhalten. In diesem Satz ist zugleich die wellenmechanische Formulierung des Pauli-Prinzips enthalten.

2) Die intermediäre Statistik von Giovanni Gentile jr.

Der kürzlich in jungen Jahren verstorbene, vielversprechende italienische Gelehrte G. Gentile hat eine Statistik vorgeschlagen²⁾, die in der Mitte steht zwischen der Fermischen und Boseschen Statistik. Sie ist dadurch charakterisiert, daß die Anzahl der Teilchen, die bei ihrer zufallsmäßigen Verteilung über den Phasenraum auf die einzelne Zelle desselben kommt, höchstens gleich einer vorgegebenen Zahl d sein solle. Unter „Phasenraum“ versteht man dabei die sechsdimensionale Mannigfaltigkeit der Lagen- und Impulskoordinaten eines der Teilchen, unter dem schon oben gebrauchten Wort „Zelle“ ein durch die Plancksche Konstante h abgegrenztes Elementargebiet dieses Raumes. Indem Gentile die von der Bose- und Fermi-Verteilung her bekannten Abzählungsmethoden auf den vorliegenden Fall erweitert, findet er als mittlere Zahl von Teilchen der Energie ϵ im Zustande größter Wahrscheinlichkeit.

$$f(x) = \frac{1}{e^{x+a}-1} - \frac{d+1}{e^{(d+1)(x+a)}-1}. \quad (1)$$

Hier ist gesetzt

$$x = \frac{\epsilon}{kT}, \quad (2)$$

(T = absolute Temperatur, k = Boltzmannsche Konstante = Gaskonstante/Loschmidtzahl). α bedeutet einen Parameter, auf den wir sogleich zu sprechen kommen; er bestimmt den Entartungsgrad, d. h. das Maß der Abweichung von der klassischen Statistik.

Wir betrachten zunächst die beiden Grenzfälle $d = 1$ (Fermi) und $d = \infty$ (Bose). Für $d = 1$ erhält man aus (1)

$$f(x) = \frac{1}{e^{x+a}-1} - \frac{2}{e^{2(x+a)}-1} = \frac{1}{e^{x+a}-1} \left(1 - \frac{2}{e^{x+a}+1} \right).$$

²⁾ Nuovo Cimento **17**, 493 [1940]; Ric. Scient e fiche **12**, 341 [1941]; Rend. Seminar. Matematico e Fisico di Milano **15**, 1 [1941].

Wenn man hier die Klammer auf gleichen Nenner bringt, hebt sich

$$e^{\mathbf{x} + \alpha} - 1$$

heraus, und man erhält

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{e^{\mathbf{x} + \alpha} + 1} \quad (3)$$

Andererseits ergibt sich für $d = \infty$ aus (1), da dann der Zähler des zweiten Gliedes der rechten Seite gegen den Nenner verschwindet:

$$f(\mathbf{x}) = \frac{1}{e^{\mathbf{x} + \alpha} - 1} \quad (4)$$

(3) und (4) sind die bekannten Verteilungsfunktionen der Fermi- und Bose-Statistik. Indem sich unsere Verteilung (1) zwischen beide einordnet, erweist sie sich in der Tat als „intermediäre Statistik“.

Was den Parameter α betrifft, so ist dieser durch die Bedingung bestimmt, daß die Gesamtzahl der zur Verteilung kommenden Teilchen gegeben, sagen wir gleich N sei. Durch eine Betrachtung im Phasenraum erhält man daraus (abgesehen von einem u. U. hinzuzufügenden Spinfaktor):

$$N = \frac{V}{h^3} (2\pi m kT)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^{1/2} f(\mathbf{x}) d\mathbf{x}. \quad (5)$$

V ist das gesamte Gasvolumen, m die Molekülmasse, f wird je nach der zugrunde gelegten Statistik durch (1), (3) oder (4) gegeben. α kommt hier *implicite* in f vor und hängt, außer von dem Molekularvolumen V/N , wesentlich von T ab: Für hohe Temperaturen strebt α nach $+\infty$, für tiefste Temperaturen nach $-\infty$.

Bei hinreichend hohen Werten von \mathbf{x} (also nach (2) bei großer Energie ϵ) gehen die Gleichungen (1), (3) und (4) in die gemeinsame Form über

$$f(\mathbf{x}) = e^{-(\mathbf{x} + \alpha)}; \quad (6)$$

dafür können wir wegen (2) mit der Abkürzung $A = e^{-\alpha}$ schreiben

$$f(\mathbf{x}) = A e^{-\epsilon/kT}.$$

Dies ist die Maxwellsche Geschwindigkeitsverteilung. Die klassische Statistik ergibt sich also stets als Grenzfall bei hoher Energie, welche Quanten-Statistik man auch ursprünglich zugrunde gelegt hat.

3) Die vermeintliche Singularität der Bose-Statistik.

Ein Blick auf die Verteilungsfunktion (4) der Bose-Statistik läßt erkennen, daß für $\mathbf{x} = -\alpha$ eine Singularität auftritt, indem hier $f(\mathbf{x})$ unendlich wird. Eine genauere Untersuchung der Definitionsgleichung (5) für α ergibt, wenn man f aus Gleichung (4) einsetzt: Bei gegen Null abnehmendem α und gegebenem T kann die Teilchenzahl N eine gewisse Zahl N_{\max} nicht übersteigen. Daraus zog Einstein den kühnen Schluß, daß die überschüssige Anzahl von Molekülen $N - N_{\max}$ in die Bose-Statistik nicht untergebracht werden könne und als „Bodenkörper“ ausscheiden müsse. Man kann dies noch paradoxer so ausdrücken: Bei gegen Null abnehmendem α und gegebener Teilchenzahl N kann die Temperatur eine gewisse Mindesttemperatur T_{\min}

nicht unterschreiten. Sie berechnet sich aus (5) mit den speziellen Daten³⁾ für Helium zu

$$T_{\min} = 3.09^{\circ} \text{ abs.} \quad (7)$$

Für schwerere Bose-Teilchen würde T_{\min} noch tiefer liegen.

Gegen diese Schlußfolgerungen erheben sich verschiedene Bedenken, die besonders von Uhlenbeck in seiner Dissertation diskutiert sind: Welches ist der Zustand des vermeintlichen Bodenkörpers? Was wird aus dem nicht ausfallenden Gas für $T < T_{\min}$ usw.?

F. London⁴⁾ hat auf diese Einwendungen erwidert: Die Schwierigkeiten kommen daher, daß man mit kontinuierlich ausgeglichenen Integralen (vergl. [5]) rechnet, während sich die ursprünglichen statistischen Betrachtungen auf diskrete Zustände und endliche, wenn auch große Zahlen N beziehen. Diese Ungenauigkeit wird in der Nähe von $T = T_{\min}$ verhängnisvoll. Hier müsse man mit endlichen Zustandssummen, erstreckt über die endliche Anzahl N von Molekülen rechnen. Aber eine solche Rechnung ist nicht so zwangsläufig wie die Rechnung mit kontinuierlich ausgeglichenen Zustandsfraktionen. Es ist das Verdienst von Gentile, das Problem den uns geläufigen analytischen Methoden zugänglich gemacht zu haben.

Wir setzen in Gleichung (1)

$$x + \alpha = \xi$$

und bemerken, daß sowohl das erste als auch das zweite davon abgezogene Glied der rechten Seite von (1) für $\xi = 0$ genau wie $1/\xi$ unendlich wird, so daß die Differenz beider endlich bleibt. Die Funktion $f(x) = f(\xi - \alpha)$ verhält sich für alle endlichen Werte von ξ , einschließlich $\xi = 0$, regulär; sie ist, wie man sagt, eine „ganze transcendente Funktion“.

Das gilt auch dann noch, wenn wir, wie wir es sogleich tun werden, d ungeheuer groß wählen. Nur wenn wir von vornherein $d = \infty$ machen, wo wie schon bemerkt (2) in (4) übergeht, tritt die Singularität bei $\xi = 0$ in Kraft; die Funktion $f(\xi - \alpha)$ ist dann nicht mehr eine „ganze Funktion“.

Graphisch sieht die Sache so aus: Für $\xi \rightarrow +\infty$ kann man in beiden Nennern von (1) die 1 gegen die Exponentialfunktion vernachlässigen. Das Verhalten von f wird dann durch das erste Glied rechts in (1) bestimmt; f verschwindet wie $e^{-\xi}$, da das zweite Glied von viel höherer Ordnung, nämlich wie

$$(d + 1) e^{-(d+1)\xi}$$

verschwindet. Für $\xi \rightarrow -\infty$ kann man dagegen in beiden Nennern die Exponentialfunktion gegen die 1 streichen. Man hat dann im Limes $\xi = -\infty$

$$f = -1 + d + 1 = d,$$

f wird also durch eine Stufe von der Höhe d dargestellt, vergl. Abbild. 1. Die Stufe ist um so steiler, je größer d ist. Entwickelt man beide Nenner nach Potenzen von ξ , so erhält man

³⁾ Hr. F. Sauter macht mich darauf aufmerksam, daß der Wert von T_{\min} mit dem Molvolumen 27.6 ccm der Flüssigkeit berechnet ist, während es unserem Gedankengang entsprechen würde, statt dessen das viel größere Molvolumen des damit koexistierenden gesättigten Dampfes einzusetzen. Der Wert von T_{\min} würde dadurch erheblich heruntersetzt und die Übereinstimmung mit dem Beobachtungswert T_0 (s. u.) verloren gehen.

⁴⁾ Physic. Rev. 54, 947 [1938].

$$f = \frac{1}{\xi \left(1 + \frac{\xi}{2} + \frac{\xi^2}{6} + \dots \right)} \cdot \frac{d+1}{(d+1) \xi \left(1 + \frac{d+1}{2} \xi + \frac{(d+1)^2}{6} \xi^2 + \dots \right)}$$

$$= \frac{\frac{d}{2} \xi + \frac{d^2+2d}{6} \xi^2 + \dots}{\xi \left(1 + \frac{\xi}{2} + \dots \right) \left(1 + \frac{d+1}{2} \xi + \dots \right)} = \frac{d}{2} \frac{1 + \frac{d+2}{3} \xi + \dots}{1 + \frac{d+2}{2} \xi + \dots}$$

Man kann also schreiben

$$f = \frac{d}{2} \left(1 - \frac{d+2}{6} \xi + \dots \right), \quad f' = -\frac{d(d+2)}{12} (1 + \dots) \quad (8)$$

Die punktierte Kurve in Abbild. 1 stellt bis auf das Vorzeichen die Ableitung f' dar: sie ist eine Zackenfunktion (δ = Funktion), die bei großem d nur in der Umgebung von $\xi = 0$ merklich von Null verschieden ist, dort aber sehr große Werte hat.

Zum Vergleich ist in Abbild. 2 die Verteilungsfunktion der Bose-Statistik dargestellt. Der rechte Ast derselben verläuft asymptotisch, ebenso wie in Abbild. 1, hat aber für $\xi = 0$ einen unendlich starken Anstieg. Der linke Ast ist punktiert eingezeichnet, weil er zu negativen Werten von f gehört und daher keine physikalische Bedeutung hat; asymptotisch läuft er in eine Parallele zur ξ -Achse im Abstände 1 aus. Der einfache Kunstgriff von Gentile, die maximale Besetzungszahl auf die endliche Größe d einzuschränken, hat, wie der Vergleich von Abbild. 1 und 2 zeigt, zur Folge, daß das Verteilungsgesetz auch für negative ξ physikalisch sinnvoll wird, was für seine Anwendung auf He II wesentlich sein wird. Für positive ξ gehen die Abbild. 1 und 2 bei sehr großem d offenbar ineinander über.

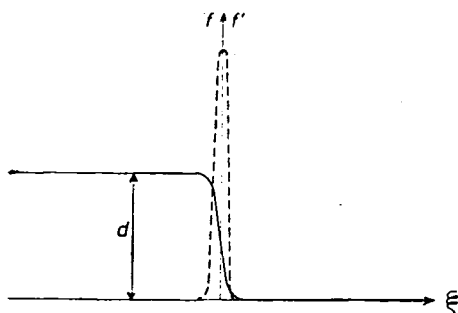


Abbildung 1. Die Verteilungsfunktion f der von Gentile modifizierten Bose-Statistik und ihre Ableitung f' (punktiert).

Abzisse $\xi = x \div \alpha$, $x = \epsilon/kT$.

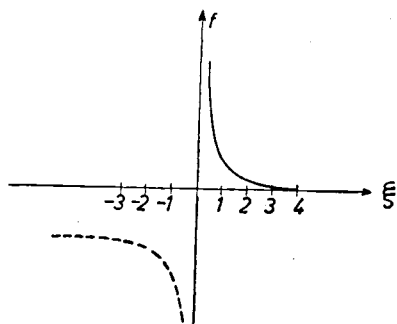


Abbildung 2. Die Verteilungsfunktion f nach der ursprünglichen Formel der Bose-Statistik.

Wir lassen es dahingestellt, ob die Annahme eines beliebigen d einen physikalischen Sinn hat. Wellenmechanisch sind jedenfalls nur die Grenzfälle, höchstens ein Teilchen bzw. beliebig viele Teilchen in der Zelle, ausgezeichnet, da nur diese dem ungeraden bzw. geraden Charakter der

Wellenfunktion entsprechen. Aber „beliebig viele Teilchen“ bedeutet keineswegs $d = \infty$, sondern vielmehr $d = N$: die Höchstzahl der in einer Zelle zuzulassenden Teilchen ist gleich der Gesamtteilchenzahl N . Deshalb erklären wir nicht die Formel (4) für den legitimen Ausdruck der Bose-Statistik, sondern vielmehr die Formel (1) mit $d = N$.

Wir werden daher in unseren weiteren Betrachtungen als Verteilungsfunktion der Bose-Statistik benutzen:

$$f(x) = \frac{1}{e^{x+\alpha}-1} - \frac{N+1}{e^{(N+1)(x+\alpha)}-1}. \quad (9)$$

Die aus Gleichung (8) gezogenen Schlüsse bleiben für die Verteilung (9) in Gültigkeit: $f(x)$ hat für $x = -\alpha$ den endlichen, wenn auch sehr großen Wert

$$f(-\alpha) = \frac{N}{2} \quad (10)$$

und die sehr steile Tangente

$$f'(-\alpha) = \frac{-N(N+2)}{12}. \quad (11)$$

4) Das Rätsel des He II.

Gewisse Unterschiede im Verhalten des flüssigen Heliums beim Vordringen zu tiefsten Helium-Temperaturen führten W. H. Keesom⁵⁾ und M. Wolfke dazu, zwei verschiedene Phasen desselben anzunehmen. Auf Anregung von Keesom untersuchte K. Clusius, damals Stipendiat am Kryogenischen Laboratorium in Leiden, die spezifische Wärme des flüssigen Heliums und stellte (Dezember 1930) fest, daß der Übergang zwischen dem gewöhnlichen He I zu der neuen Modifikation He II ohne eigentliche Umwandlungswärme, aber mit einer charakteristischen, damals sonst unbekannten Anomalie in der Kurve der spezifischen Wärmen vor sich geht. Der Umwandlungspunkt, unter dem eigenen Dampfdruck gemessen, wurde von ihm bestimmt zu $T = 2.19^\circ$. Die spezifische Wärme steigt an dieser Stelle von 0.4 cal für $T > T_0$ plötzlich auf mehr als 5 cal an, um dann bei abnehmendem T etwas langsamer abzufallen. Die Kurve der Beobachtungspunkte hat Ähnlichkeit mit einem griechischen λ ; Umwandlungspunkte dieser Art wurden daher von Ehrenfest als λ -Punkte bezeichnet und thermodynamisch studiert („Phasenübergänge zweiter Art“ im Gegensatz zu den Phasenübergängen erster Art, die mit einer endlichen Wärmetönung verbunden sind). Dem Aussehen nach unterscheidet sich He II (klare Flüssigkeit) merklich von He I (heftig brodelnde Flüssigkeit). Die Beobachtungen wurden von Keesom und Clusius in der Amsterdamer Akademie⁶⁾ sowie in den Leidener Communications veröffentlicht. Sie sind von Keesom und Schülern fortgesetzt und führten zu einer Reihe erstaunlicher Eigenschaften des Heliums II: Superfluidität (d. h. minimale Viskosität), thermische Supraleitung (d. h. extrem hohe Wärmeleitungsfähigkeit), keine Proportionalität zwischen Wärmeleitung und Temperaturgefälle usw.

⁵⁾ W. H. Keesom u. H. Wolfke, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, **36**, 1204 [1927]; Commun. Leiden Nr. 190b.

⁶⁾ W. H. Keesom u. K. Clusius, Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proceed. **35**, 307 [1932]; Commun. Leiden Nr. 219c.

Es ist das Verdienst englischer Forscher, besonders Daunt und Mendelssohn, diese Erscheinungen weiter verfolgt und geklärt zu haben. Danach scheint es, als ob das flüssige He II an den Wänden der Capillaren entlang kriecht und hierdurch den Massen- und Wärmetransport besorgt. Diese Forscher sprechen von einem „Transfer effect“. Kamerlingh Onnes⁷⁾ hatte schon viel früher gewisse Erscheinungen am flüssigen Helium beobachtet, die er auf „creeping films“ zurückführte. Beim Anheizen des He II beobachteten Allen und Jones einen „Fountain effect“.

Die nahe Übereinstimmung⁸⁾ des Wertes $T = 2.19^\circ$ mit dem aus der Bose-Statistik für He in Gleichung (7) berechneten Wert $T_{\min} = 3.09$ ist mehrfach bemerkt worden. Daß die Übereinstimmung keine vollkommene ist, braucht einen nicht zu wundern. Ist doch das theoretische T_{\min} für ein vollkommenes Gas, also unter Absehung von den van der Waalsschen Kräften berechnet. Es ist durchaus plausibel, daß letztere den Umwandlungspunkt weiter heruntersetzen können. Auch braucht man sich nicht daran zu stoßen, daß der Umwandlungspunkt im flüssigen Zustand beobachtet wird, während sich die statistische Betrachtung auf den gasförmigen Zustand bezieht. Im Gas gibt es keinen Phasensprung, vielmehr verläuft hier, wie Abbild. 1 zeigt, die den Zustand bestimmende Verteilungsfunktion f durchweg stetig und analytisch. Eine zweite gasförmige Phase, die mit den beiden flüssigen im λ -Punkt koexistierte, würde übrigens auch der Gibbsschen Phasenregel widersprechen. Das hiernach notwendige stetige Verhalten der gasförmigen Phase schließt aber, unter Mitwirkung der van der Waalsschen Kräfte, nicht eine Unstetigkeit in der mit dem Gas im Gleichgewicht befindlichen flüssigen Phase aus. Bei der großen Verschiedenheit des gasförmigen Zustands oberhalb und unterhalb T_0 (vgl. die folgende Nr.) scheint das durchaus plausibel.

5) Andeutungen über die Zustandsgleichung des Heliumgases bei tiefsten Temperaturen.

Wenn die Verteilungsfunktion f gegeben ist, läßt sich die Zustandsgleichung des Gases nach bekannten Regeln ableiten. Man berechnet zunächst die totale Energie U , indem man das Produkt ϵf über den ganzen Phasenraum integriert. Das Ergebnis ist die zu (5) analoge Formel

$$U = \frac{k T V}{h^3} (2 \pi m k T)^{3/2} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^\infty x^{3/2} f(x) dx. \quad (12)$$

Durch U und V ist auch der Druck p gegeben nach der allgemeingültigen Gleichung

$$p V = \frac{2}{3} U. \quad (13)$$

Es empfiehlt sich methodisch, zunächst den Grenzfall hoher Temperaturen zu betrachten, obwohl er uns nichts wesentlich Neues liefern kann. Bei beliebig wachsender Temperatur geht α , wie bei (3) bemerkt, gegen $+\infty$ und f nimmt die einfache Form (6) an. Mit dieser berechnen sich die beiden in (5) und (12) vorkommenden Integrale folgendermaßen:

⁷⁾ H. Kamerlingh Onnes, Trans. Faraday Soc. 18, Nr. 53 [1922]; Commun. Leiden Nr. 159.

⁸⁾ Vergl. indessen Fußn. 3.

$$\int_0^{\infty} x^{1/2} f(x) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\pi} e^{-\alpha},$$

$$\int_0^{\infty} x^{3/2} f(x) dx = \frac{3}{4} \sqrt{\pi} e^{-\alpha}, \quad (14)$$

somit nach (5) und (12)

$$N = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} e^{-\alpha}, \quad U = \frac{3}{2} \frac{k T V}{h^3} (2\pi m k T)^{3/2} e^{-\alpha}.$$

und nach (13)

$$p V = N k T. \quad (15)$$

Dies ist die Zustandsgleichung des vollkommenen Gases.

Eine zweite Näherung, bei der man f statt durch (6) durch die aus (1) folgende genauere Formel

$$f = e^{-(x+\alpha)} (1 + e^{-(x+\alpha)})$$

darzustellen hat, liefert bei entsprechend genauerer Berechnung der Integrale (14)

$$p V = N k T \left(1 - \frac{1}{2^{5/2}} \frac{N}{V} \frac{h^3}{(2\pi m k T)^{3/2}} \right). \quad (15')$$

Das hier hinzugekommene Glied deutet bereits den Quantencharakter der Bose-Statistik, aber noch nicht die Gentilesche Modifikation derselben an.

Im entgegengesetzten Grenzfall sehr tiefer Temperaturen, $\alpha \rightarrow -\infty$, befinden wir uns für $x < |\alpha|$ auf der linken Hälfte der Abbild. 1 und können daher näherungsweise f konstant, nämlich gleich d setzen; andererseits können wir entsprechend der rechten Hälfte derselben Abbild. für die extrem großen Werte $x > |\alpha|$ näherungsweise $f = 0$ annehmen. Die Integrale (14) liefern auf diese Weise

$$d \cdot \int_0^{|\alpha|} x^{1/2} dx = \frac{2d}{3} |\alpha|^{3/2} \text{ bzw. } d \cdot \int_0^{|\alpha|} x^{3/2} dx = \frac{2d}{5} |\alpha|^{5/2};$$

mit ihrer Hilfe folgt aus (5) und (12)

$$N = \frac{V}{h^3} (2\pi m k T |\alpha|)^{3/2} \frac{4d}{3\sqrt{\pi}} \quad (16)$$

$$U = \frac{V}{2\pi m h^3} (2\pi m k T |\alpha|)^{5/2} \frac{4d}{5\sqrt{\pi}} \quad (17)$$

und aus (13)

$$p = \frac{8d}{15\sqrt{\pi}} \frac{1}{2\pi m h^3} (2\pi m k T |\alpha|)^{5/2} \quad (18)$$

Eliminiert man $|\alpha|$ aus den beiden letzten Gleichungen mit Hilfe von (16), so hat man, wenn man sogleich $d = N$ setzt:

$$U = \frac{3}{10} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} N V^{-1/3}, \quad p = \frac{1}{5} \left(\frac{3}{4\pi} \right)^{2/3} \frac{h^2}{m} N V^{-5/3}. \quad (19)$$

Es gibt also eine Nullpunkts-Energie und einen Nullpunkts-Druck wie beim Fermi-Gas. Auch sonst erinnern unsere vorstehenden Angaben an die

aus der Metalltheorie wohlbekannten Verhältnisse: $f = d$ für $x < |\alpha|$ bedeutet, daß alle Zellen unterhalb einer gewissen Energie mit der vollen zugelassenen Zahl d ausgefüllt sind; $f = 0$ für $x > |\alpha|$ heißt, daß alle übrigen Zellen leer sind. Für $d = N$ ist nur die Zelle tiefster Energie angefüllt und nimmt sämtliche N Partikeln in sich auf.

Eigentlich interessiert uns aber auch dieser Grenzfall nicht, da er nur in unmittelbarer Nähe des absoluten Nullpunkts realisiert ist. Sondern uns interessiert die Umgebung des λ -Punktes, für den α nahezu den Wert 0, genauer gesagt, einen mit wachsendem N verschwindend kleinen negativen Wert hat. Die Berechnung der Zustandsgleichung wird dann ziemlich heikel und muß hier übergangen werden. Gentile findet in Übereinstimmung mit London einen Druck, der nur von der Temperatur abhängt, wie bei einem gesättigten Dampf und eine spezifische Wärme mit ausgeprägtem Maximum im λ -Punkt. Gentile macht es auch plausibel, daß unter dem Einfluß capillarer Kräfte an der Röhrenwand eine Schichtbildung des in diesem kritischen Zustand befindlichen Gases stattfindet, die zu den oben genannten Transporterscheinungen führen kann. Die Probleme der Viskosität und Wärmeleitung werden von einem Schüler Gentiles, C. Salvetti, unter Zugrundelegung der Gentileschen Statistik nach den strengen Methoden der Gastheorie behandelt⁸⁾.

Zusammenfassend möchten wir der Hoffnung Ausdruck geben, daß das Rätsel des Heliums II durch die von Gentile erfolgreich modifizierte Bose-Statistik seine endgültige Lösung finden werde. Dazu wird es allerdings nötig sein, die Wirkung der van der Waalsschen Kräfte in Rechnung zu setzen, also von dem Gentileschen Gas zur eigentlichen Flüssigkeit überzugehen.

270. Hermann Friese, Rudolf Benze, Horst Pommer und Ruth Wiebeck: Zur Kenntnis der Inhaltsstoffe der Roggenkeime.

[Aus d. Organ.-chem. Institut d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 5. Dezember 1942.)

In den letzten Jahren ist besonders den Inhaltsstoffen des Weizenkeimöls Beachtung geschenkt worden, und es gelang, aus dem unverseifbaren Anteil das Vitamin E zu isolieren. Wenn man von diesem Stoff absieht, so ist über die Chemie des Weizenkeims nicht allzuviel bekannt, auch die Phosphatidfrage ist erst in neuerer Zeit von W. Diemair¹⁾ auf eine exakte Basis gestellt worden.

Noch geringer sind unsere Kenntnisse über die Roggenkeime. So fehlt z. B. eine genaue Angabe über den Vitamin-E-Gehalt, desgleichen der Nachweis eines Phosphatids. Es gibt lediglich einige Arbeiten über die Fettsäuren der Roggenkeime²⁾ sowie ihre Bruttozusammensetzung³⁾, deren Versuchs-Unter-

⁸⁾ Die Arbeit wird in den Atti R. Accad. d'Italia, Bd. XIII, erscheinen; die Korrekturbogen sind mir vom Verf. freundlichst überlassen worden.

¹⁾ Biochem. Ztschr. **276**, 242 [1935].

²⁾ z. B. J. W. Croxford, Analyst **55**, 735 [1930]; A. W. Stout u. H. A. Schuette, Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 3298 [1932]; **56**, 210 [1934].

³⁾ z. B. S. Frankfurt, Landwirtsch. Versuchsstat. **47**, 449 [1896]; H. Kalning, Ztschr. ges. Getreidewes. **9**, 167 [1917]; F. Honkamp, Landwirtsch. Versuchsstat. **81**, 205 [1913].