О ВЛИЯНИИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО И МАГНИТНОГО ПОЛЕЙ НА СВОЙСТВА ГАЗОВ

А. А. Зайцев, Москва

Известно, что исследование теплопроводности газа является чувствительным средством для того, чтобы обнаружить малейшие изменения в его состоянии. В ряде случаев бывает интересно знать, зависит ли теплопроводность газа от тех изменений в его состоянии, которые происходят, когда газ подвергается действию внешнего электрического или магнитного поля. В настоящее время благодаря работам ряда авторов, в первую очередь Зенфтлебена[1], можно считать точно установленным, что поток тепла через газ от нагретого тела к холодному в сильной мере зависит от действия на газ электрического или магнитного поля. Однако, как показывают опыты, действия электрического и магнитного поля — различной природы. Магнитное поле влияет на теплопроводность газов, уменьшая ее значение. До сих пор опыты велись, главным образом, с газами O_2 и NO потому, что здесь эффект достигает значительной величины. Электрическое поле, наоборот, вызывает увеличение молекулярного теплопереноса, но его действие связано с возможностью образования в газе конвекционных потоков и при отсутствии их не обнаруживается. Зенфтлебену и Питцнеру[2] также удалось показать, исходя из экспериментов, что относительное изменение теплопроводности в измеренных пределах является функцией аргумента $\frac{H\sqrt{T}}{P}$. Если давление P и температуру газа T выразить через молекулярные константы, то аргумент примет вид $\frac{H\cdot\bar{l}\,\delta^2}{\bar{c}}$. Здесь $\bar{c}$ — средняя скорость, $\bar{l}$ — средний свободный путь, δ — диаметр молекулы и H — напряжение магнитного поля. Такой вид аргумента может быть истолкован предположением, что действие магнитного поля состоит в изменении среднего свободного пробега и эффективного сечения молекулы. Если это так, то на основании классической кинетической теории можно ожидать влияния магнитного поля также и на внутреннее трение газа. Опыты Энгельгардта и Зака[3], имевшие целью проверить это предположение, показали, что такое влияние действительно существует. Правда, опыты такого рода проделаны только с O_2 и NO, но и эти немногочисленные опыты

позволяют быть уверенным в том, что влияние магнитного поля на внутреннее трение, по крайней мере парамагнитных газов, налицо. Закономерность, которой следует зависимость электрического эффекта от внешних условий и, в частности, эта зависимость от температуры газа, выражающаяся экспоненциальной функцией, заставляет думать, что в основе этого явления лежит определенный вид газовой реакции, усиливающийся при введении газа в электрическое поле. Настоящая статья ставит своей целью дать возможно полный обзор работ, имеющих отношение к затронутым здесь вопросам.

§ 1. Экспериментальные данные

а) Влияние магнитного поля на теплопроводность парамагнитных газов.

Во всех опытах измерялось относительное уменьшение теплопроводности газа в магнитном поле, т. е. величина $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}=\frac{\lambda_H-\lambda_0}{\lambda_0}$, где λ_H—теплопроводность газа в магнитном поле, λ_0—теплопроводность в отсутствии поля. В дальнейшем величину $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ будем называть сокращенно эффектом и будем обозначать через ε_1. Как уже сказано, газы O_2 и NO дают значительное уменьшение теплопроводности в магнитном поле. Поэтому точные количественные измерения эффекта производились именно с этими газами. Техника эксперимента была в данном случае очень проста. Измерения производились в трубке, по оси которой была натянута нить, нагреваемая во время опыта электрическим током. Совершенно однородное магнитное поле до 300 гаусс получалось при помощи соленоида, надеваемого на измерительную трубку. Большие поля до 12000 гаусс получались с помощью магнитов с наконечниками полушаровой формы. На рис. 1 приведены кривые, выражающие зависимость эффекта от силы поля H при температуре газа в 293°. Здесь по оси ординат отложена величина $\varepsilon_1\cdot 10^4$, а по оси абсцисс сила поля в гауссах. Из рисунка видно, что при малых полях эффект растет с полем сильнее, потом по мере увеличения силы поля этот рост

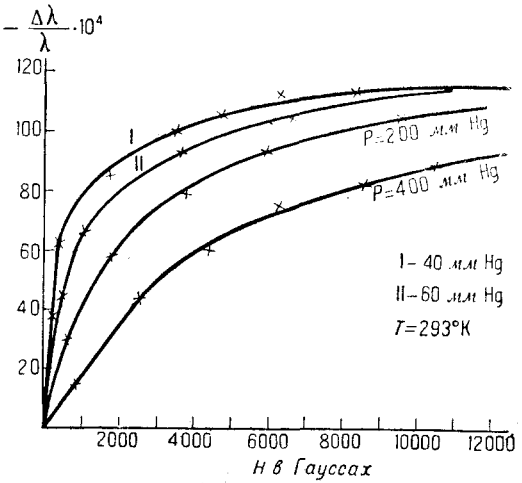

Рис. 1.

уменьшается. Верхняя кривая, снятая при давлении $P=40$ *мм* Hg, переходит при силе поля в 11 000 гаусс в прямую, параллельную оси абсцисс. Это показывает, что при этом значении силы поля эффект достигает наибольшего значения и при дальнейшем возрастании поля не меняет своей величины,— наступает насыщение. Остальные кривые, соответствующие более высоким давлениям газа, при силе поля 11 000 гаусс продолжают показывать рост эффекта, причем по ходу этих кривых можно заключить, что они при достаточно высоких полях сольются с верхней кривой и так же, как и эта последняя, пойдут параллельно оси абсцисс. Все приведенные кривые имеют общую форму. Давление газа влияет только на абсолютную величину эффекта: с увеличением давления, при одной и той же силе поля и температуре газа эффект падает. Из этого следует, что при одной и той же силе поля и постоянной температуре газа с уменьшением давления величина эффекта должна расти и при достаточно малом давлении достигнуть наибольшей своей величины. При дальнейшем уменьшении давления эффект не будет возрастать. Он сохраняет свое постоянное значение, соответствующее насыщению. Более детальное рассмотрение экспериментальных данных позволяет количественно выразить зависимость эффекта от давления газа и силы поля и дать эмпирическую формулу. Оказывается, при малых полях в известном интервале давления эффект растет прямо пропорционально квадрату силы поля и обратно пропорционально квадрату давления, т. е. $-\frac{\Delta\lambda}{\lambda} \cong \text{const}\frac{H^2}{P^2}$.

В области действия этого закона эффект является, таким образом, функцией аргумента $\frac{H}{P}$. Зависимость эффекта от $\frac{H}{P}$ можно проверить следующим образом. При давлении P, равном, например, 40 *мм*, и при силе поля 400 гаусс отношение $\frac{H}{P}=10$ и, как показывают опыты, соответствующее ему значение $\varepsilon_1 \cdot 10^4$ будет равно 3. Если эффект действительно является функцией аргумента $\frac{H}{P}$, то для $P=60$ *мм* и $H=600$ гаусс, $P=70$ *мм* и $H=700$ гаусс эффект должен иметь ту же самую величину, что и для первого примера. Из табл. 1, где приведены значения $\varepsilon_1 \cdot 10^4$ для аргументов 1, 3, 5, 10, 15, 20, 50 видно, что это требование закона для малых аргументов в пределах ошибки измерения вообще выполняется.

При больших аргументах эта закономерность соблюдается до давления 300 — 400 *мм*, выше которого начинаются отклонения: эффект имеет значение меньшее, чем это следовало бы из закономерности. Хотя эти отклонения небольшие, но совершенно систематические. Они не могут быть объяснены ошибками эксперимента.

Одновременно с этим было установлено, что температура также влияет на эффект, но в гораздо меньшей степени, чем давление и сила поля. Эффект растет при постоянном давлении и силе поля с ростом температуры газа. При достижении определенной тем-

пературы, разной для разных P и H, наступает насыщение. В этом смысле существует полная аналогия между зависимостью эффекта от P и H, с одной стороны, и зависимостью эффекта от температуры газа T, с другой. Но поскольку изменение теплопроводности газа в магнитном поле зависит, кроме давления P и силы поля H, еще от температуры T, то аргумент функции, выражающий связь эффекта от давления и поля и имеющий, по крайней мере в первом приближении, вид $\frac{H}{P}$, должен быть дополнен введением в него температуры. Данные опытов показывают, что таким аргументом должно быть выражение $\frac{H\sqrt{T}}{P}$. Применимость этого вывода, однако, ограничена. При очень низких температурах требуется положить показатель степени при T большим, чем $^1/_2$, а при высоких температурах, наоборот, меньшим, чем $^1/_2$.

ТАБЛИЦА 1

P в *мм*	$\frac{H}{P}=1$	3	5	10	15	20	50
40	3,0	19,5	37,0	61/5	71,0	76,0	88,5
60	3,0	19,5	37,5	62,0	71,8	76,5	92,0
80	3,3	19,0	37,5	62,2	72,0	78,0	95.0
200	3,5	21,0	38,0	62,5	72,3	81,5	105,0
300	3,5	19,7	35,3	59,4	70,7	80,5	—
400	3,2	19,0	34,5	58,3	71,0	79,3	—
600	3,3	19,3	33,7	54,5	66,0	74,0	—
700	3,0	18,5	32,5	52,3	62,7	—	—

Наряду с исследованиями парамагнитных газов O_2 и NO ставились опыты с парами воды и с газами: H_2, He, Ar, Ne с целью изучить влияние магнитного поля на их теплопроводность. Оказывается, что эти газы либо вовсе не дают эффекта, либо дают, но такой незначительной величины, что пока трудно решить, относится этот эффект к самим исследуемым газам или к O_2, которым газы могли быть загрязнены.

В настоящее время не существует теоретического представления, позволяющего рассчитать величину эффекта в каждом случае. Поэтому было желательно отыскать возможно простую функцию, дающую зависимость эффекта от силы поля, давления газа и его температуры. Таковой может быть функция

$$-\frac{\Delta\lambda}{\lambda}=\varepsilon_1=\frac{ax^2}{1+bx+cx^2},$$

где $x=\frac{H}{P}\sqrt{T}$. Интервал температуры, в котором применима эта

функция, расширяется, если вместо $T^{1/2}$ поставить T^n, причем n изменяется от $1/2$ до 1. Конечно, справедливость применения этой функции идет параллельно с выполнением условия, что при постоянной температуре эффект есть функция аргумента $\frac{H}{P}$. При малых значениях $\frac{H}{P}$ формула с большой точностью воспроизводит экспериментальные данные, а при больших — начинаются отклонения формулы от экспериментов. Это показывает, что приводимая эмпирическая формула является лишь первым приближением к истине.

б) Влияние магнитного поля на внутреннее трение парамагнитных газов.

Опыты производились аэродинамическим мостиком Уитстона. В этом последнем неизвестному сопротивлению в обычном мостике Уитстона соответствует сопротивление капилляра, которое он оказывает проходящему по нему исследуемому газу под разностью давлений ΔP. Энгельгардт и Зак наблюдали, что количество газа, протекающего по капилляру, помещенного в электрическом поле, больше, чем вне поля. Но так как это количество находится в обратной зависимости от коэфициента внутреннего трения газа η, то в возрастании μ выражается уменьшение коэфициента η. Пока опыты делались только с газами NO и O_2. Сравнивая результаты опытов Энгельгардта и Зака с данными своих опытов по изучению влияния поля на теплопроводность, Зенфтлебен[4] показывает, что при равных давлениях и силе поля относительное изменение теплопроводности в магнитном поле больше, нежели относительное изменение внутреннего трения. В табл. 2 приведены зна-

ТАБЛИЦА 2

H	ε_2	ε_1	$\varepsilon_1 : \varepsilon_2$
500	$5 \cdot 10^{-4}$	$35 \cdot 10^{-4}$	7
1 000	$15{,}5 \cdot 10^{-4}$	$60 \cdot 10^{-4}$	3,9
1 500	$31 \cdot 10^{-4}$	$71 \cdot 10^{-4}$	2,3
2 000	$41 \cdot 10^{-4}$	$77{,}5 \cdot 10^{-4}$	1,9

чения $\varepsilon_1 = \frac{\Delta\lambda}{\lambda}$ и $\varepsilon_2 = \frac{\Delta\eta}{\eta}$ при разных полях и, кроме того, в последнем столбце даны значения отношения $\varepsilon_1 : \varepsilon_2$.

Из таблицы ясно видно, что с возрастанием поля отношение $\varepsilon_1 : \varepsilon_2$ падает.

Дальнейшее сравнение показывает, что кривая $\varepsilon_1 = f(H)$, снятая при давлении P_1 может быть приведена в совпадение с кривой $\varepsilon_2 = f(H)$, если для этой последней подобрать соответствующее давление P_2 меньше, чем P_1. На рис. 2 сплошная кривая выражает

$\varepsilon_2 = f(H)$ при давлении $P_2 = 110$ *мм* Hg, а отдельные точки, в точности лежащие на этой кривой, соответствуют $\varepsilon_1 = f(H)$ при $P_1 = 360$ *мм* Hg. Такое же совпадение кривых получится, если для кривой ε_2 выберем давление $P_2^1 = 64$ *мм*, а для $\varepsilon_1 - P_1^1 = 278$ *мм* Hg. Легко видеть, что $\frac{P_2}{P_2^1} = 1{,}72$, $\frac{P_1}{P_1^1} = 1{,}29$.

Но 1,29 есть примерно $\sqrt{1{,}79}$. Поэтому мы можем написать

$$P_1 = \text{const}\sqrt{P_2}.$$

Так как $\varepsilon_1 = f\left(\frac{H^2}{P^2}\right)$ и зависимость ε_1 и ε_2 от силы поля одинакова, то

$$\varepsilon_2 = f\left(\frac{H^2}{P}\right).$$

Если при равных P, T и H относительное изменение теплопроводности ε_1 больше, нежели изменение внутреннего трения ε_2, то

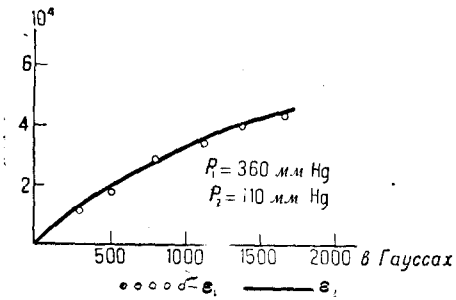

Рис. 2.

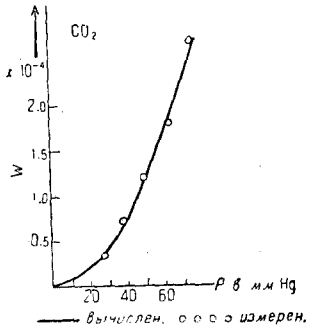

Рис. 3.

отношение $\lambda : \eta$, равное без поля KCv, в магнитном поле должно изменяться.

в) Влияние электрического поля на теплоперенос в газах.

Измерительным сосудом служила цилиндрическая металлическая трубка. Между нитью, проходящей по оси цилиндра, и цилиндром накладывалась разность потенциалов, так что в трубке возникало вблизи нити неоднородное, но сильное радиальное поле. Когда в газе имеется возможность для возникновения конвекционнных потоков, при одинаковой величине подводимой к нити электрической энергии, температура нити в электрическом поле оказывается, как показывают опыты Зенфтлебена[5], ниже чем без поля. Таким образом в электрическом поле происходит увеличение теплопереноса от нити к стенке, и за счет этого происходит добавочное охлаждение нити. Здесь также измерялось относительное изменение теплопереноса в электрическом поле. Измерения показывают, что

эффект растет пропорционально квадрату давления при постоянном поле E и температуре T, пропорционально квадрату силы поля при постоянном P и T. При постоянном P и E зависимость эффекта от температуры может быть выражена экспоненциальной функцией. На рис. 3 кривая показывает ход изменения вычисленных значений эффекта в предположении, что эффект растет пропорционально квадрату давления, а отдельные точки, лежащие точно на полученной кривой, изображают измеренное значение эффекта в зависимости от давления. Измерения производились с CO_2

§ 2. Теоретические представления

Как было сказано вначале, зависимость влияния электрического поля на теплоперенос газа от внешних условий указывает на то, что это явление связано с определенным видом газовой реакции. Ту же самую закономерность, которой следует эта зависимость, показывает химическая реакция вида $A + A = A_2$. В чистом газе этой реакции соответствует образование сложной молекулы из более простых. Рост эффекта пропорционально квадрату давления, сильное уменьшение его значения с ростом температуры, которое может быть представлено экспоненциальной кривой, становятся понятными, если предположить, что в основе действия электрического поля на газ лежит реакция указанного типа. Дальнейшее указание в пользу такого представления дают результаты исследований о влиянии на эффект примесей посторонних газов. Если смешать газ, показывающий особенно сильный эффект, например, ацетон с воздухом, в котором эффект несравненно меньше, то эффект в ацетоне не изменяется. Так и должно быть, если образование двойных молекул происходит в ацетоне. Зенфтлебен[6] вначале признал эти данные достаточными для того, чтобы толкование эффекта вести на основе гипотезы о том, что в электрическом поле происходит ассоциация газовых молекул и теплота ассоциации обусловливает наблюдаемый эффект. Если это так, если в электрическом поле наступает ассоциация молекул, то на основании закона действующих масс можно написать

$$\frac{p}{(P-p)^{\nu}} = \text{const}, \tag{1}$$

где p — парциальное давление ν-кратной молекулы и P — общее давление. При слабых реакциях ν можно положить равным двум. Так как тогда p очень мало по сравнению с P, то соотношение первое может быть переписано в виде

$$\frac{p}{P^2} = K.$$

Если постоянную равновесия K выразить через теплоту реакции Q, то для числа двойных молекул n в единице объема получим

$$n = \text{const}\frac{P^2}{T} e^{\frac{Q_2}{kT}} \quad (k \text{ — постоянная Больцмана}).$$

В газах с готовыми диполями теплота реакции, по крайней мере, отчасти, сводится к взаимодействию диполей. Поэтому

$$Q = Q_0 + Q_1,$$

причем Q_1 определяется моментом диполей μ. Кроме того, в каждом газе, под влиянием внешнего электрического поля, возникают индуцированные диполи, которые также оказывают заметное влияние на теплоту реакции Q. Если часть теплоты реакции Q_2, обусловливаемую этими индуцированными диполями, положить пропорциональной квадрату силы поля E, то получим

$$Q = Q_0 + Q_1(\mu) + aE^2.$$

На дипольные молекулы газа действует сила в направлении электрического поля. Поэтому число столкновений молекул, при которых электрические моменты параллельны, увеличивается. Если принять все это во внимание и положить действие поля пропорциональным квадрату силы поля, то для увеличения числа двойных молекул Δn получим

$$\Delta n = \text{const}\frac{P^2}{T}\cdot E^2\cdot e^{\frac{Q_1}{kT}} \quad \text{(для газов без диполей)}$$

$$\Delta n = \text{const}\frac{P^2}{T}\cdot b\cdot E^2\cdot e^{\frac{Q_1}{kT}} \quad \text{(для газов с жесткими диполями).}$$

Здесь предполагается, что сила поля возрастает от O до E. Постоянная b зависит от μ и должна быть различной для различных газов. Тепло, которое выделяется при образовании двойных молекул, будет равно $\Delta n\, Q$. Таким образом для количества тепла, освобождающегося в единице объема газа с жестким диполем в электрическом поле, получим

$$q = \text{const}\, E^2\cdot\frac{P^2}{T}\, Q_1 e^{\frac{Q_1}{kT}}. \tag{2}$$

Точно такую же зависимость выделяющегося тепла q от поля давления и температуры газа дает, как показал Дебай [7], термодинамический расчет электрокалорического эффекта, который возникает каждый раз, когда в электрическое поле вводится диэлектрик, электрическая проницаемость которого будет зависеть от температуры. На основе термодинамических соображений получается соотношение

$$q = T\left(\frac{\partial\chi}{\partial T}\right)\cdot\frac{E^2}{2},$$

где χ означает электрическую проницаемость и q — количество тепла, которое возникает в единице объема, когда поле растет от 0 до E. Если использовать связь, которая существует между проницаемостью и поляризацией молекул, а для последней использо-

вать выражение, которое действительно для случая молекул с жесткими диполями, то для q будем иметь соотношение

$$\frac{\pi}{54}\cdot\frac{\delta^{12}}{\mu^4 K}E^2\cdot\frac{P^2}{T}\cdot\frac{2\mu^2}{\delta^3}e^{\frac{2\mu^2}{\delta^3 kT}},$$

где δ диаметр молекул. Введя сокращение

$$\frac{\pi}{54}\cdot\frac{\delta^{12}}{\mu^4 K}=\text{const и }\frac{2\mu^2}{\delta^3}=Q_1,$$

имеем окончательно

$$q=\text{const}\cdot E^2\cdot\frac{P^2}{T}Q_1\cdot e^{\frac{Q_1}{kT}},$$

т. е. мы получим таким образом то же выражение, что и 2.

Это показывает, что предположение об образовании в газе двойных молекул под действием электрического поля, по крайней мере для газов с жесткими диполями, может быть признано правильным. Итак, процесс возникновения эффекта может быть представлен следующим образом. В газе, находящемся в электрическом поле, происходит образование двойных молекул. Благодаря наличию конвекции эти ассоциированные молекулы в большом количестве двигаются к нагретой нити и, подходя близко к ней, диссоциируются. Энергия диссоциации берется от нити, которая испытывает при этом добавочное охлаждение. Если это так, то зависимость эффекта охлаждения нити от давления P, температуры T и силы поля E должна следовать той же самой закономерности, которая дается для величины q ф-лой (2). Ниже приводится табл. 3, из

ТАБЛИЦА 3

E — в вольтах	Увеличение теплового эффекта в ваттах·10^4					
	A_r		N_2		C_2H_6O	
	измер.	вычисл.	измер.	вычисл.	измер.	вычисл.
37 500	0,186	0,186	0,925	0,925	20	20
50 000	0,337	0,337	1,64	1,64	37	35,6
62 500	0,522	0,518	2,59	2,57	60	55,7

которой легко видеть, что вычисленное по формуле значение эффекта достаточно хорошо согласуется с экспериментальными данными.

Вычисленные значения соответствуют квадратичной зависимости эффекта, согласно ф-ле (2). Что касается влияния температуры на эффект, то здесь точно так же результат измерения укладывается в рамки формулы. Из измерений электрического эффекта при раз-

ных температурах можно вычислить по ф-ле (2) теплоту ассоциации или, что то же самое, теплоту диссоциации. Если полученные, таким образом, результаты окажутся в согласии с измерениями, выполненными другими методами, то это также будет свидетельствовать о том, что изложенные здесь соображения верны. Чтобы провести такое сравнение, был проделан ряд измерений с NO_2. Вообще говоря к NO_2 ф-ла (2) не применима. Этот газ при комнатной температуре содержит значительный процент двойных молекул, но при выводе формулы для q было предположено, что степень ассоциации так мала, что можно величиной p пренебрегать по сравнению с P. Оказалось, что теплота ассоциации Q тем меньше, чем больше давление газа. При уменьшении давления от 670 до 260 *мм* значение Q возрастает от 8 300 до 11 100 *кал*. Термические измерения дают для того же газа значение Q, равное 12 700. С уменьшением давления уменьшается степень диссоциации молекул. Поэтому, применяя ф-лу (2) к NO_2 при достаточно малых значениях давления, мы совершаем малую ошибку. Но при малых давлениях величина Q, вычисленная из измерений электрического эффекта, стремится к 12 700 *кал*, которая получается из термических измерений. Такова была первая попытка Зенфтлебена истолковать теоретически результаты первых экспериментальных исследований о влиянии электрического поля на теплоперенос в газах. Однако последние наиболее совершенные опыты в том же направлении показывают, что эффект поля при известных обстоятельствах может принять такое большое значение, что теплоперенос при этом удваивается. Такое явление не может основываться только лишь на одном новообразовании двойных молекул. Поэтому Зенфтлебен в своей второй работе, посвященной тем же вопросам [8] теоретического истолкования измеренного эффекта, высказывает второе предположение, на основании которого можно было бы, по его мнению, построить теоретическое истолкование явления. Он говорит, что возникновение эффекта определяется, повидимому, наличием двойных молекул в газе еще до включения электрического поля. Уже Нернст [9] показал, что в газах, которые содержат двойные молекулы, молекулярный теплоперенос имеет бо́льшую величину, чем это следует из обычной теплопроводности газа: к обычной теплопроводности прибавляется перенос энергии диссоциации. Но без поля диссоциация происходит в таком малом размере, что изменение теплопереноса, ею обусловливаемое, очень незначительно. Рост эффекта в электрическом поле можно объяснить тем, что оно вызывает увеличение числа двойных молекул, попадающих на нить под действием сил неоднородного поля, где происходит диссоциация. Без поля таким фактором, вызывающим движение газовых частиц к нити, выступает единственно диффузия.

§ 3. Заключение

Из изложенного видно, что при известных обстоятельствах влияние магнитного и электрического полей на свойства некоторых газов

действительно обнаруживается. Также видно, что ввиду отсутствия строгой теории, объясняющей наблюдаемые в опытах закономерности, в настоящее время приходится пользоваться в нужных случаях эмпирическими формулами. Что природа влияния электрического поля на свойства газов отлична от влияния магнитного поля ясно следует из различия закономерностей, которым следуют изменения эффектов от внешних условий. Для более полного выяснения вопроса о влиянии внешних полей на свойства газов необходимо производить опыты с возможно большим числом газов. Для построения теории вопроса немалое значение должно иметь знание зависимости эффекта от угла между направлением теплового потока и направлением поля. Зенфтлебен указывает, что абсолютная величина эффекта, вызываемого действием магнитного поля на теплопроводность газов, зависит от этого угла.

ЛИТЕРАТУРА

1. H. Senftleben, Physik. Z. **31**, 961; 1930; **32**, 550, 1931; Z. Physik **74**, 757, 1932.
2. H. Senftleben u. Pietzner, Ann. d. Phys., **16**, 907, 1933.
3. H. Engelhardt u. H. Sack, Physik. Z. **33**, 724, 1932.
4. H. Senftleben, Physik. Z. **34**, 141, 1932.
5. H. Senftleben, Physik. Z **34**, 230, 1933.
6. H. Senftleben, Physik. Z. **33**, 947, 1932.
7. P. Debye, Hadbuch d. Radiologie, VI, 637, 1925.
8. H. Senftleben, Physik. Z. **16**, 661, 1934.
9. W. Nernst, Ann. d. Phys. 1904: Boltzmann-Festschrift, S. 907.