HAL
open science

La mobilité des ions négatifs dans les flammes

E. Gold, M. Moulin

To cite this version:

E. Gold, M. Moulin. La mobilité des ions négatifs dans les flammes. Radium (Paris), 1907, 4 (4), pp.157-163. 10.1051/radium:0190700404015701 . jpa-00242237

HAL Id: jpa-00242237

https://hal.science/jpa-00242237

Submitted on 4 Feb 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

La mobilité des ions négatifs dans les flammes

Par E. GOLD,

[Wheastone Laboratory, King's College, Londres]

Extraits par M. MOULIN [1].

CETTE note est l'exposé d'une série d'expériences sur la conductibilité électrique d'une flamme de gaz d'éclairage, dont le but principal a été la détermination des mobilités dans la flamme des ions produits par l'ionisation des vapeurs salines ou des gaz de la flamme. Deux méthodes ont été employées, les résultats en sont concordants.

La première méthode repose sur la détermination

1. *Proc. of the Royal Soc.*, mars 1907, vol. 79 S. A. N°, A. 527, page 43.

Article published online by EDP Sciences and available at http://dx.doi.org/10.1051/radium:0190700404015701

du rapport entre le champ électrique dans la flamme à quelque distance des électrodes et le courant qui la traverse. Cette méthode a été utilisée pour déterminer la mobilité des ions dans les gaz de flamme.

La seconde méthode repose sur la recherche du champ nécessaire pour transporter d'une électrode à l'autre, à travers la flamme, les ions négatifs, produits par une vapeur saline, qui sont en même temps entraînés verticalement par le courant de gaz.

Les résultats obtenus montrent que la mobilité des ions négatifs dans la flamme est d'environ 10000 centimètres par seconde pour un champ de 1 volt par centimètre. La mobilité calculée pour un électron négatif ou corpuscule est d'environ 13000 centimètres par seconde, de sorte qu'il semble que les ions négatifs dans les flammes sont probablement des électrons.

Des déterminations de la mobilité des ions négatifs de différentes vapeurs salines dans les flammes ont déjà été faites par divers autres expérimentateurs, et tous s'accordent pour trouver une mobilité d'environ 1000 centimètres par seconde. On verra que ce désaccord est dû à ce que ces expérimentateurs ont admis que, pour de petites différences de potentiel, le champ entre les électrodes est uniforme. Les expériences qui vont être décrites montrent que l'on est très loin d'être dans ce cas, même quand la différence de potentiel entre les électrodes est une fraction de volt.

Une discussion des résultats précédemment obtenus en a été donnée dans une récente note par H. A. Wilson[1]. J. J. Thomson[2] a calculé la vitesse d'un ion dans une flamme et il suggère que les ions négatifs dans les flammes sont initialement des électrons, mais que ces électrons se chargent ultérieurement de molécules électriquement neutres. Cette idée a été aussi indiquée comme possible par H. A. Wilson et par Lenard.

Les résultats obtenus dans la présente note montrent d'une manière concluante que les ions négatifs sont des électrons et non des atomes.

Mesures directes de conductibilité.

L'appareil employé pour cette première série d'expériences était le brûleur en tube de quartz précédemment décrit par H. A. Wilson[1]. Le tube avait 25 centimètres de longueur et 2 centimètres de diamètre et était percé d'une série de 40 trous de 1,5 millimètre uniformément distribués le long d'une génératrice du tube. Le mélange de gaz et d'air provenant d'un grand brûleur Bunsen arrivait dans ce tube et brûlait à la sortie des trous. On obtenait ainsi une longue flamme bien uniforme et, le quartz isolant bien, on n'avait à craindre aucune conduction à la partie inférieure de la flamme le long du tube.

Les électrodes employées étaient deux disques de platine de 1,6 centimètre de diamètre. Ils étaient supportés dans la flamme de façon qu'ils soient éloignés des cônes verts et pouvaient être placés dans une position quelconque. La figure 1 donne le schéma de l'appareil.

Dans la plupart des expériences, l'une des électrodes était maintenue fixe au voisinage de l'extrémité de la

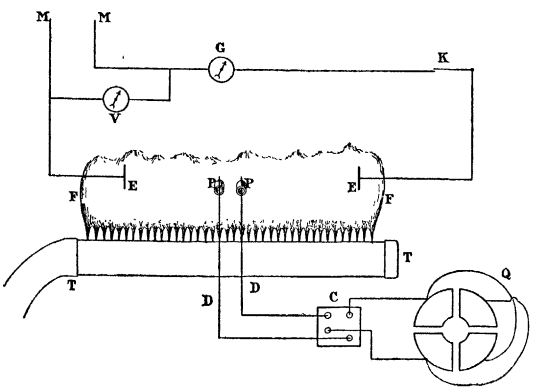

Fig. 1.

flamme et l'autre était déplacée horizontalement le long de la flamme. Le courant qui passait à travers la flamme était mesuré au moyen d'un galvanomètre à cadre mobile et la différence de potentiel entre les électrodes à l'aide d'un voltmètre électrostatique. Le champ dans la flamme était mesuré au moyen de deux fils de platine fins plongés dans la flamme et reliés aux quadrants d'un électromètre Thomson. H. A. Wilson[2] a établi que, pour de grandes distances entre les électrodes, un sel placé près de l'électrode négative a pour effet d'augmenter la conductibilité de la flamme.

Des expériences ont été faites pour vérifier cet effet et, pour des courants variant de $7{,}5 \times 10^{-6}$ à 261×10^{-6} ampère, on a trouvé qu'il n'existait pas[3].

Le tableau ci-contre contient une partie des nombres donnés par l'auteur. Les différences entre les valeurs du courant obtenues avec la même différence de potentiel et la même distance des électrodes sont dues à des changements de position de la nacelle contenant le sel, qui était placée sous la cathode.

La valeur moyenne du courant qui résulte de ces expériences est 0,7. La conductibilité de la flamme qui s'en déduit (en supposant que le courant se propage le long d'un cylindre, ce qui n'est pas très loin d'être exact parce que les régions de la flamme en dehors des électrodes étaient plus froides que celles dans laquelle le champ a été mesuré) est de $7{,}2\ 10^{-15}$ unités CGS.

1. The Velocities of the Ions of Alkali Salt at High Temperatures, *Phil. Mag.*, juin 1906.
2. *Conduction of Electricity through Gases*, page 204.

1. *Phil. Mag.*, juin 1905, page 476.
2. *Phil. Mag.*, 1905, page 476.
3. Une grande augmentation de conductibilité de la flamme entre les électrodes a été obtenue ultérieurement en mettant du sel sur les deux électrodes. Voir plus loin.

DIFFÉRENCE DE POTENTIEL entre les électrodes principales	COURANT i UNITÉ 10^{-5} ampères	DISTANCE ENTRE les électrodes principales	DISTANCE ENTRE LES FILS	CHAMP X	$\frac{X}{i}$	OBSERVATIONS ÉLECTRODES EN FORME DE DISQUE
volts		cm.	cm.	volts : cm.		
106	0,75	16,4	0,8	0,4	0,55	Pas de sel, léger dépôt.
106	0,52	16,4	0,8	0,32	0,61	Pas de sel.
106	2,64	16,4	0,8	1,55	0,59	NaCl sur la cathode.
106	4,15	16,4	0,8	3,02	0,72	KCl »
106	7,58	16,4	0,8	5,70	0,75	CO^3K^2 »
106	11,6	9	0,8	7,78	0,67	CO^3K^2 »
106	4,08	9	0,8	3,05	0,74	NaCl »
208	3,67	17	0,5	2,52	0,69	Léger dépôt.
208	6,81	17	0,5	4,18	0,61	CO^3K^2 sur la cathode.
208	11,8	9	0,5	9,32	0,79	CO^3K^2 »
208	18,5	5,5	0,5	12,42	0,67	CO^3K^2 »
208	26,1	4,5	0,5	18,8	0,72	CO^3K^2 »
16,5	5,5	9	1,1	2,76	0,79	CO^3K^2 »

D'après ce qui précède, on peut déterminer approximativement la mobilité des ions. On a en effet, en appelant e la charge d'un ion, n le nombre d'ions par centimètre cube, k_1 et k_2 les mobilités des ions positifs et négatifs,

$$i = X\,e\,n\,(k_1 + k_2)$$

et la conductibilité est :

$$n\,e\,(k_1 + k_2) = 7{,}2\ 10^{-13}.$$

Estimant la valeur de ne, d'après des résultats obtenus par le professeur Wilson et l'auteur[1], et d'après les données de ces expériences, à 2,81 unités électrostatiques, M. Gold trouve :

$$k_1 + k_2 = 8\ 10^{-5}$$

soit environ 8000 centimètres : sec. dans un champ de 1 volt par centimètre. La mobilité des ions positifs étant d'environ 60 centimètres : sec., celle des ions négatifs serait donc de 8000 approximativement. Ce résultat ne peut être regardé que comme une approximation grossière.

Conduction équilibrée par la convection.

La seconde série d'expériences a été entreprise dans le but d'obtenir la vitesse des ions négatifs en cherchant le champ électrique minimum nécessaire pour faire passer quelques-uns de ces ions d'une électrode à l'autre, en supposant que les ions ont une vitesse d'ascension égale à celle du courant gazeux. Cette méthode a été employée par H. A. Wilson[2] et G. Moreau[3]; la mobilité était déduite des observations en supposant le champ uniforme à travers la flamme. Les présentes recherches comprennent des mesures de ce champ pour des forces électromotrices appliquées sur les électrodes, de même valeur que celles qui sont nécessaires pour transporter les ions à travers la flamme.

Le dispositif suivant a été adopté : le gaz et l'air passaient dans une jarre fermée par un bouchon traversé par trois tubes égaux ; le mélange sortant de ces tubes brûlait à l'extrémité de trois petits cylindres de cuivre ajustés dans des tubes de verre mince placés verticalement au-dessus des tubes ajustés sur la jarre, auxquels ils étaient reliés par de larges tubes de caoutchouc.

Les flammes ainsi obtenues étaient tout à fait semblables et brûlaient d'une manière très stable, la hauteur des cônes verts restant constante pendant les expériences.... Les électrodes étaient des rectangles de platine de 4,7 centimètres de long et 2,1 centimètres de large, rendues rigides par de gros fils de platine soudés suivant la diagonale. La flamme et les électrodes étaient entourées d'un cylindre métallique qui protégeait la flamme contre les courants d'air. Les électrodes

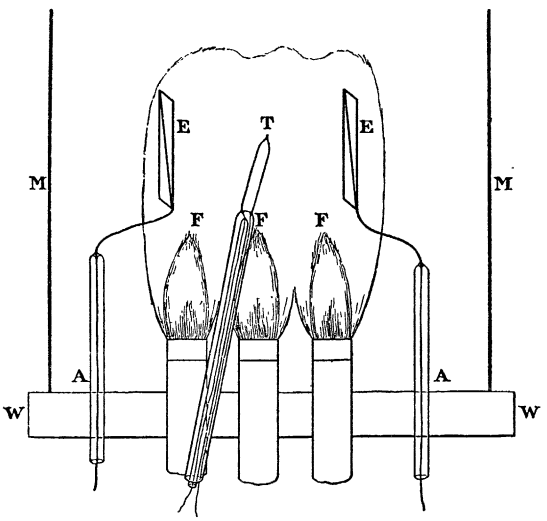

Fig. 2.

étaient reliées à un potentiomètre, à travers un galvanomètre.

La figure 2 donne le schéma de l'appareil. Pour

1. On the Electrical conductivity of flamas containing Salt Vapours for rapidly Alternating Currents, *Phil. Mag.*, avril 1906.
2. *Phil. Trans.*, A, 1899, page 499.
3. *Annales de Chim. et de Phys.*, 1905.

obtenir le champ minimum nécessaire pour transporter quelques-uns des ions à travers la flamme, les courbes du courant en fonction de la différence de potentiel ont été tracées pour la flamme pure et pour la flamme contenant un sel vaporisé au-dessous de l'électrode négative, pour différentes distances des électrodes.

La figure 3 donne ces courbes pour la distance de 3,1 centimètres.

La courbe correspondant à la flamme pure est très voisine d'une droite. Quand la perle de sel est placée

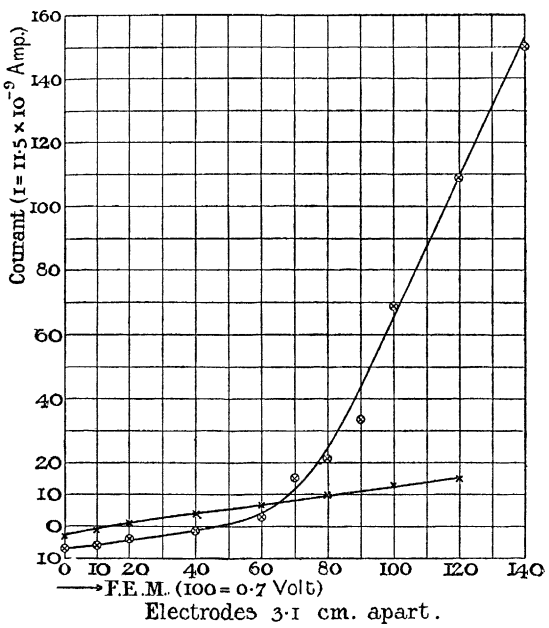

Fig. 3

dans la flamme, sous l'électrode négative, la courbe reste encore voisine d'une droite de même direction pour les petites différences de potentiel, mais elle s'incurve graduellement vers le haut, puis l'augmentation devient plus rapide et la courbe redevient approximativement une droite mais de beaucoup plus grande inclinaison. On admet que cette dernière période est atteinte quand la différence de potentiel est juste suffisante pour transporter quelques-uns des ions de la partie inférieure de l'électrode négative jusqu'à la partie supérieure de l'électrode positive.

Dans les courbes données, cette période est atteinte pour 0,5 volt (0,56 volt pour une courbe correspondant à une distance de 3,7 centimètres).

La variation du potentiel indiqué par un fil de platine dans la flamme de Bunsen dépend, au moins, de quatre choses : 1° des changements de température dans la flamme, comprenant des changements de l'ionisation due à la température seule ; 2° des changements de l'ionisation provenant de la vaporisation du sel dans la flamme ; 3° des changements dans la différence de potentiel appliqués aux électrodes ; 4° des changements de position relativement aux électrodes.

Le but de cette partie des expériences a été de déterminer la part de l'influence de 4 qui est due à la différence de potentiel appliquée seule ; et, comme il était impossible d'éliminer 1 et 2, il a été nécessaire de déterminer leur action et de faire une correction.

Dans ce but, on a employé pour explorer le champ un couple thermo-électrique relié à un galvanomètre, le cir-

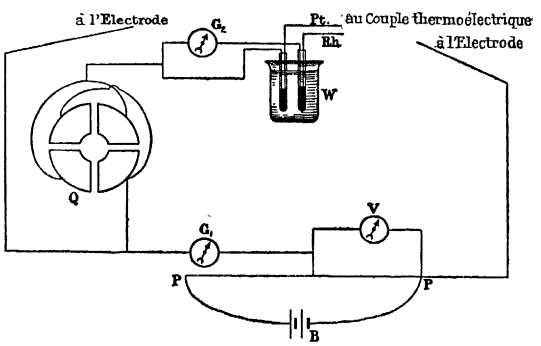

Fig. 4.

cuit total étant relié à un électromètre (fig. 4). On a cherché d'abord de quelle manière le potentiel indiqué par le couple thermo-électrique (à l'électromètre) dépend de sa température ; on a trouvé que lorsqu'il n'y avait aucune différence de potentiel entre les électrodes, le potentiel

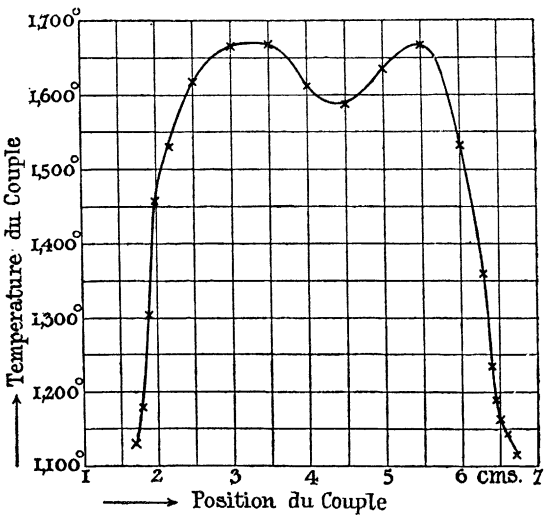

Fig. 5.

indiqué était toujours plus grand que celui des électrodes et variait sensiblement comme la différence de température. La figure 5 donne la variation de température et la figure 6 la variation du potentiel quand on se déplace entre les électrodes reliées ensemble. On voit qu'en mettant un sel près de l'une des électrodes, on augmente la différence de potentiel entre le couple et les électrodes. Dans chaque cas, l'équilibre ne peut exister avant que des ions soient accumulés aux électrodes.

On a admis que lorsque la température restait constante et que la vaporisation du sel se faisait régulièrement, la variation du potentiel indiqué par la sonde quand une

force électromotrice est appliquée entre les électrodes représente exactement la variation de potentiel due à cette différence de potentiel. La température en un point oscille autour d'une valeur moyenne, et on a supposé que

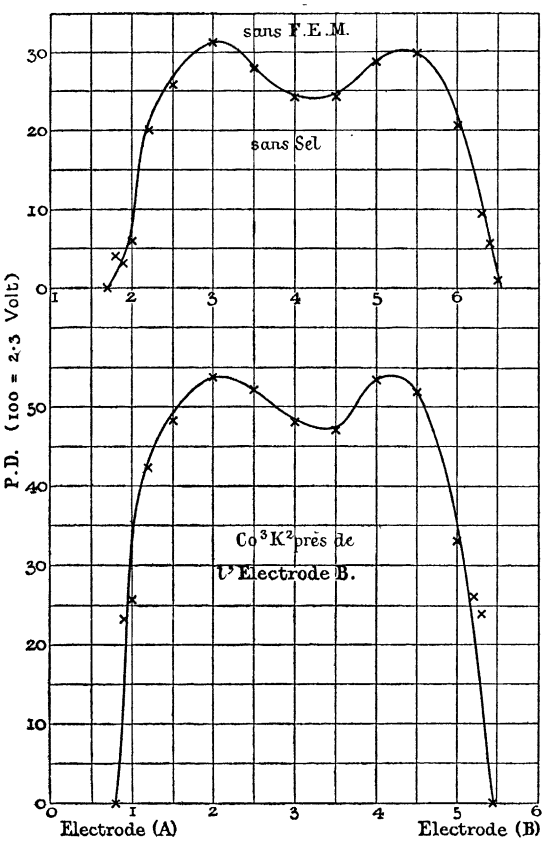

Fig. 6.

la valeur moyenne de la température est atteinte en même temps pour tous les points de la flamme. On a opéré comme il suit :

Le couple thermo-électrique était placé à une certaine hauteur et déplacé à travers la flamme de millimètre en millimètre au voisinage des électrodes et de 5 centimètres en 5 centimètres au milieu de la flamme, et des lectures étaient faites à l'électromètre : 1° lorsque les électrodes étaient reliées ensemble, et 2° pour des différences de potentiel de 0,35, 0,7 et 1,4 volt entre les électrodes. Ces lectures étaient faites sans changer les conditions de la flamme et la position du couple ou des électrodes.

La différence entre les déviations de l'électromètre (pour une position donnée du couple) sans différence de potentiel et avec différence de potentiel, était prise comme la vraie différence de potentiel entre le point de la flamme exploré et les électrodes, due à la différence de potentiel appliquée entre ces électrodes. De cette manière, on obtenait la chute de potentiel vraie, à travers la flamme, due à cette différence de potentiel, les erreurs provenant de ce que le couple ne prend pas le potentiel de la flamme étant éliminées.

On prenait la moyenne des lectures pour chaque point. Les courbes des figures 7 et 8 représentent les résultats

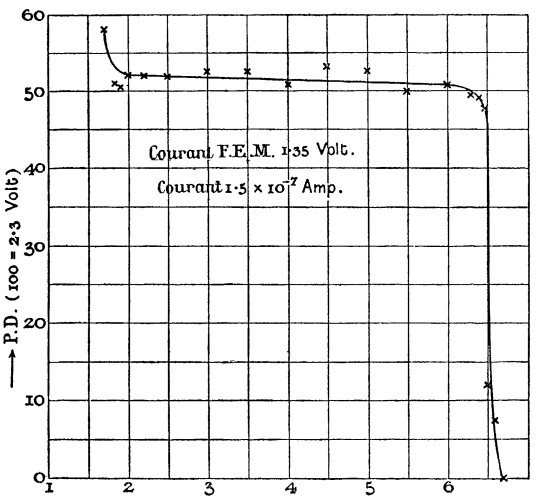

Fig. 7.

obtenus, la première pour une flamme pure, celles de la figure 8 pour une flamme avec sel sous la cathode. On voit que la chute de potentiel a lieu surtout à l'anode; la chute

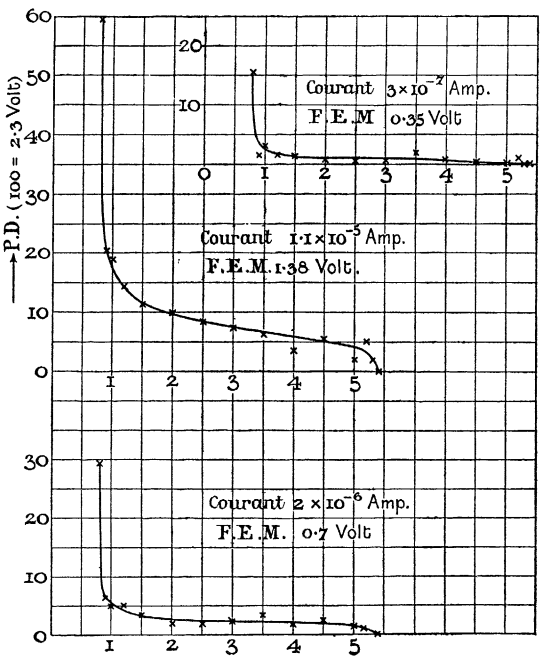

Fig. 8.

cathodique disparaît, de sorte que la chute de potentiel totale diminue.

On déduit de ces résultats une conductibilité de $8 \cdot 10^{-15}$ CGS, peu différente de celle qui a été trouvée avec le tube de quartz.

La différence de potentiel pour laquelle la courbe du courant en fonction de la différence de potentiel commence à s'élever rapidement, quand un sel est placé sous l'électrode négative, est d'environ 0,7 volt pour une distance de 4,6 centimètres entre les électrodes.

Si h est la hauteur des électrodes, v la vitesse d'ascension des gaz de la flamme et, par conséquent, des ions, d la distance des électrodes, et x la distance à laquelle la vapeur saline s'étend à partir de l'électrode négative, la mobilité k_1 des ions négatifs est donnée par

$$\frac{k\,X}{d\text{-}x} = \frac{v}{h},$$

X étant le champ correspondant à une différence de potentiel de 0,7 volt. Chaque membre est l'inverse du temps nécessaire pour que les premiers ions du sel traversent juste la flamme.

La portion de la flamme contenant de la vapeur s'étendait à 1,5 centimètre de l'électrode jusqu'à sa jonction avec la portion centrale, et nous pouvons prendre cette valeur pour x. Il vient :

$$k_2 = \frac{v}{X}\,\frac{d\text{-}x}{h} = 69\,v\,10^{-8} \text{ sensiblement.}$$

La valeur de X (déduite de la courbe) étant X $= 0{,}0096$ volt par centimètre, la mobilité pour un champ de 1 volt par centimètre serait donc

$$k_2 = 69\,v.$$

Pour déterminer v, la méthode suivante, suggérée par le professeur H. A. Wilson, a été adoptée. Un miroir plan était fixé sur l'une des branches d'un diapason entretenu électriquement. On regardait à l'aide d'un télescope l'image de la flamme dans ce miroir.

Les images des chemins de particules brillantes s'élevant dans la flamme étaient des courbes sensiblement sinusoïdales quand le miroir était en vibration. Si t est la durée d'oscillation du diapason, λ la longueur d'onde des courbes observées, il est facile de voir que $\lambda = vt$. Les particules se déplaçaient très rapidement dans le champ du télescope, de sorte que les courbes ne pouvaient se voir distinctement et il n'était pas possible de mesurer leur longueur d'onde avec précision. Les chemins des particules ont donc été photographiés. De la poudre de lycopode fut mélangée au gaz et à l'air et on trouva qu'elle donnait assez de lumière.... Les plaques isochromatiques donnent les meilleurs résultats. Les négatifs présentent un certain nombre de courbes qui se coupent et qu'il n'est pas facile de démêler, mais, par hasard, l'une d'elles se montre plus distincte que les autres et peut être suivie pendant deux ou trois ondes.

Une échelle divisée en millimètres, occupant la même position que la flamme, a été également photographiée après réflexion sur le miroir, ce qui permettait de mesurer les longueurs d'onde. La longueur d'onde mesurée était de 1,87 centimètre. Le diapason employé effectuait 100 vibrations doubles par seconde. La vitesse des particules est, par conséquent, de 187 centimètres par seconde.

La mobilité k_2 des ions négatifs, qui a été trouvée de 69 v, devient :

$$k_2 = 69 \times 187 = 12\,900 \text{ cm : sec. sensiblement.}$$

L'estimation grossière de k_2 qui a été faite dans la première partie concorde avec ce résultat aussi bien qu'on pouvait s'y attendre.

La vitesse des corpuscules dans un champ électrique peut se calculer en supposant que les corpuscules après un choc contre les molécules se comportent en moyenne, comme si la vitesse qu'ils avaient prise sous l'influence du champ s'annulait au moment du choc.

Soit λ le chemin moyen de libre parcours d'un corpuscule entre les molécules du gaz et u la vitesse moyenne d'agitation. Le nombre de chocs pendant l'unité de temps est alors $\frac{u}{\lambda}$ et nous pouvons supposer que, pendant ce temps, le corpuscule parcourt des chemins de toutes longueurs. Le nombre de ces parcours dont la longueur est comprise entre l et $l + dl$ est :

$$\frac{u}{\lambda}\,\frac{1}{\lambda}\,e^{-\frac{l}{\lambda}}\,dl$$

Le temps nécessaire pour ce parcours est $\frac{l}{u}$ si nous négligeons la variation de vitesse due au champ électrique. Dans notre cas, ceci est permis pourvu que le champ ne dépasse pas 10 volts par centimètre et que nous négligions la variation produite dans les parcours supérieurs à 100, le libre parcours moyen.

Le chemin parcouru dans la direction du champ pendant ce temps sous l'influence de l'accélération produite par le champ est $\frac{1}{2}\,\frac{Xe}{m}\,\frac{l^2}{u^2}$, X étant l'intensité du champ, et e et m, la charge et la masse d'un corpuscule.

Par conséquent, en ajoutant tous les chemins parcourus pendant l'unité de temps, la distance totale parcourue sera :

$$\frac{1}{2}\int \frac{Xe}{m}\,\frac{l^2}{u^2}\,\frac{u}{\lambda^2}\,e^{-\frac{l}{\lambda}}\,dl = \frac{Xe\lambda.}{mu}\,^{1}$$

C'est la vitesse moyenne d'un corpuscule sous l'action du champ ; k, sa mobilité, sera :

$$\frac{\lambda e}{mu}$$

Or, $\frac{e}{m} = 10^7$ très approximativement.

Townsend[2] a montré expérimentalement que le

1. Voir Langevin. Thèse, Paris, 1902, page 47.
2. *Phil. Mag.*, 1901, page 198 ; *id.*, 1905, page 598.

chemin moyen de libre parcours de corpuscules dans l'air est environ quatre fois le chemin moyen des molécules d'air, à la même pression et à la même température de la flamme. En prenant pour la température de la flamme 1800° C, et, pour le chemin moyen de libre parcours d'une molécule d'air, 10^{-5} centimètres à la température ordinaire, le libre parcours moyen d'un corpuscule dans la flamme sera :

$$\lambda = 4 \times 10^{-5} \times \frac{2075}{275} = 5 \times 10^{-4}, \text{ sensiblement.}$$

Pour obtenir u, nous supposerons que l'équation $mu^2 = m_1 u_1^2$ est exacte entre les corpuscules et le gaz. Cela donne :

$$u = \sqrt{2000} \times 1844\,400 \times \sqrt{\frac{2075}{275}},$$

en prenant pour la vitesse des molécules d'hydrogène 1844 mètres par seconde et pour la masse du corpuscule le $\frac{1}{1000}$ de la masse de l'atome d'hydrogène.

Par conséquent, $u = 2{,}52.10^7$.

En substituant, nous obtenons pour la mobilité d'un corpuscule :

$$\frac{5 \times 10^{-4}}{2{,}52 \times 10^7}\, 10^7 = 15\,000.10^{-8}$$

soit 15 000 centimètres : sec dans un champ de 1 volt par centimètre[1]. Cette mobilité est sensiblement la même que celle qu'ont donnée les expériences précédentes.

Il semble donc que les ions négatifs, dans la partie chaude de la flamme, soient des électrons et non des atomes.

1. M. Langevin a plus récemment donné pour la mobilité des ions une formule qui, dans le cas où les ions sont très petits, devient :

$$k = \frac{0{,}505}{\sqrt{(K-1)\rho}} \sqrt{\frac{m+m_1}{m_1}}$$

K étant le pouvoir inducteur spécifique du gaz, ρ sa densité, m la masse d'une molécule, m_1 la masse de l'ion. (*Annales de Chimie et de Physique*, 8e S, t. V, juin 1905. Une formule fondamentale de théorie cinétique). Cette formule tient compte de l'attraction électrostatique entre l'ion et les molécules. Dans le cas des flammes, elle conduit à une mobilité d'environ 4000 centimètres : sec. dans un champ de 1 volt par centimètre. Les expériences de M. Gold donneraient donc une mobilité trop grande et celle des autres expérimentateurs une mobilité trop petite. Les phénomènes sont trop complexes dans les flammes pour qu'il soit possible d'affirmer que l'écart entre cette théorie et l'expérience soit réel. Les expériences de M. Gold semblent cependant les meilleures qui aient été faites sur ce sujet, mais ne paraissent pas comporter une précision telle, à cause des hypothèses et des corrections faites, qu'il ne puisse y avoir une incertitude de l'ordre de cet écart. (*Note du traducteur.*)

MM. H.-A. Wilson[1], G. Moreau[2] et E. Marx[3] ont fait précédemment des déterminations de cette mobilité et s'accordent pour trouver des mobilités d'environ 1000 centimètres par sec. MM. Wilson et Moreau ont admis que la chute de potentiel aux électrodes était négligeable et calculaient le champ en admettant que ce champ est uniforme. M. Marx mesurait le champ au voisinage des électrodes en supposant l'ionisation uniforme.

Les expérimentateurs précédents ont montré que la mobilité des ions négatifs est la même pour tous les sels. Il s'ensuit que, pour tous les sels, les ions négatifs sont des corpuscules comme pour CO^3K^2.

La conductibilité de la flamme augmente quand on vaporise un sel au voisinage des deux électrodes. La figure 9 se

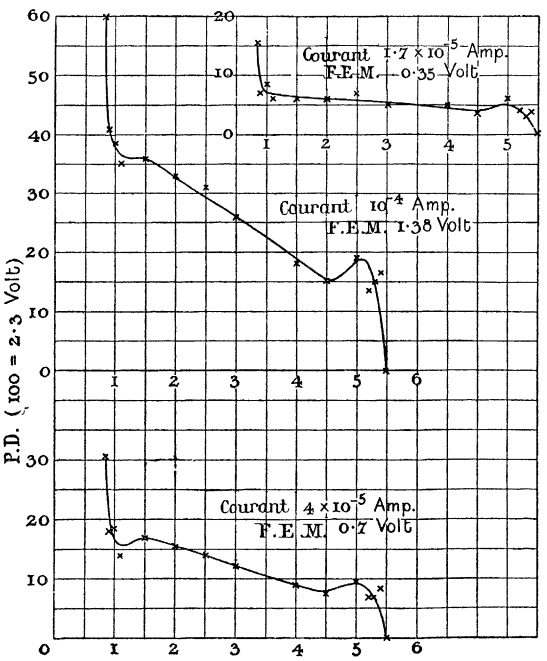

Fig. 9.

rapporte à ce cas. Elle donne comme les courbes des figures 7 et 8 la variation du potentiel entre les électrodes. On voit que le champ s'inverse au voisinage des électrodes. Des expériences seront faites ultérieurement sur ce sujet.

Comme les expérimentateurs précédents l'ont montré, quand les deux électrodes ont des températures différentes, il y a un courant faible, sans que l'on ait appliqué de différence de potentiel sur les électrodes. Ce courant augmente lorsqu'on met un sel sur les électrodes. L'auteur a fait la correction pour les valeurs du courant qui ont été données et il indique que ce courant doit provenir de ce que le platine chaud peut émettre des ions et absorber ceux de la flamme, l'une des deux électrodes émettant plus qu'elle n'absorbe et l'autre moins.

1. *Phys. Trans.*, A, 1899, page 517.
2. *Annales de Chim. et de Phys.*, 1905, page 50.
3. *Annales der Physik*, vol. 2, 1900, page 790.