

## POTENTIELS D'IONISATION ET ÉNERGIES DE FORMATION DES MOLÉCULES NON-POLAIRES. III

Par JEAN SAVARD.

Laboratoire de Physique de l'Université de Louvain.

**Sommaire.** — L'auteur examine, du point de vue formaliste exposé dans les précédents mémoires (1), un certain nombre de molécules dont les potentiels d'ionisation ne vérifient pas immédiatement la loi qu'il a proposée, et se demande pour chacune s'il faut conclure : ou bien que la loi est en défaut ; ou bien que le potentiel d'ionisation expérimental est encore erroné ; ou bien que la liaison entre les atomes n'est pas assurée par une même couche d'électrons. Il conclut à l'exactitude de son principe de compensation, car il a vérifié que l'énergie de répulsion s'exerçant entre les deux noyaux de la molécule  $H_2$  est bien égale à la différence des potentiels d'ionisation de l'ion  $H_2^+$  et de la molécule normale.

Nous tenons à ne pas passer sous silence les données expérimentales concernant les potentiels d'ionisation d'un certain nombre de molécules simples dont les énergies de formation à partir des atomes ne sont pas directement calculables au moyen de la formule que nous avons proposée :  $D = 2n \cdot I_m - \sum (n_a I_a)$ .

Il convient donc d'examiner si ces potentiels d'ionisation doivent être considérés comme erronés, si au contraire notre formule doit être considérée comme en défaut, ou si la liaison entre les atomes doit alors être attribuée à plusieurs couches d'électrons.

**Molécule  $O_2$ .** — Il est difficile de considérer comme résolu le problème de la détermination expérimentale de son potentiel d'ionisation. Après avoir donné toute une série de résultats discordants compris entre 12,5 et 16 V, l'expérience semble aujourd'hui montrer que la molécule d'oxygène possède deux potentiels d'ionisation, donnant tous deux naissance à un ion  $O_2^+$  stable, et sans qu'il soit possible de dire que le potentiel le plus élevé doit correspondre à la formation d'un ion activé. Telles sont les conclusions de deux auteurs spécialisés dans ces questions : Mackay (2) et H. D. Smyth (3). Le premier potentiel serait de 12,6 V et le deuxième de 16,1 V. Ce dernier chiffre est celui auquel Franck s'était arrêté dans son ouvrage : *Anregung von Quantensprünge durch Stösse*.

Ceci posé, on voit immédiatement que le potentiel de 16,1 V définit exactement, d'après notre formalisme, l'énergie de formation de la molécule normale à partir des atomes normaux, à condition de supposer que la liaison entre les deux atomes est assurée au moyen de deux électrons. En effet, on a :

$$D(O_2) = 2(16,1 - 13,56) = 5,08 \text{ V,}$$

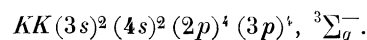
en parfait accord avec les meilleures valeurs spectrographiques : 5,08 à 5,09 V. L'oxygène serait donc monovalent dans sa molécule, alors que nous l'avons trouvé divalent dans ses composés. Un oxygène monovalent dans sa molécule a souvent été admis par de nombreux auteurs, en particulier par London. Cette variation de la valence de l'oxygène peut d'ailleurs être rapprochée du fait qu'il est paramagnétique à l'état

libre, mais toujours diamagnétique dans ses composés.

Mais si notre formalisme explique parfaitement le deuxième potentiel de l'oxygène, reste-t-il impuissant à expliquer le premier, voisin de 12,6 selon Mackay (*loc. cit.*), et de 13,5 selon Kallmann et Rosen (4), ainsi que Stueckelberg (5)? L'expérience ayant montré que ce potentiel était indépendant de la pression, il n'est donc pas permis de supposer que la molécule  $O_2$  a été tout d'abord activée par un choc moléculaire, puis ionisée par un choc électronique, avant d'avoir eu le temps de repasser à l'état normal. L'atome d'oxygène possédant à l'état normal quatre électrons  $2p$  aurait encore dans la molécule des électrons de valence libre. Peut-on alors supposer qu'elle doive, de même qu'un radical tel que  $CH_3$  ou  $SO$ , avoir un premier potentiel d'ionisation voisin de celui de l'atome? Ce premier potentiel, qui ne correspondrait pas à un électron de liaison, serait alors de 13,56 V. Or, le premier potentiel est probablement voisin de 12,9 ou 13 V au maximum. Cette explication n'est donc pas satisfaisante.

Quant au potentiel de 14,85 (ou 14,83) V, que nous avons calculé précédemment comme correspondant à un oxygène divalent dans sa molécule, peut-il s'identifier avec l'un de ces nombreux potentiels voisins de 13 mesurés par les premiers auteurs (6)? Nous ne le pensons pas, car les premières mesures, encore très imprécises, n'étaient vraisemblablement que des moyennes entre les deux valeurs extrêmes. Aussi ne considérons-nous ce potentiel que comme un coefficient sans signification physique attribué à la molécule d'oxygène, et permettant de calculer les énergies de formation sans qu'il soit besoin de faire varier la valence de l'atome d'oxygène dans sa molécule et dans ses composés.

Nous pouvons cependant faire une hypothèse sur la constitution électronique de la molécule qui expliquerait les deux potentiels en accord avec notre formalisme. En effet, Mulliken et Herzberg attribuent à la molécule la constitution électronique suivante :



Supposons que les électrons  $s$  soient de liaison avec un potentiel équivalent égal à 16,1 V, et que les élec-

trons extérieurs  $p$  soient d'antiliason. Le potentiel équivalent de ces derniers sera :

$$I_1(O_2) = (5,08 + 12,13,56 - 4,16,4) \cdot 1/8 = 12,92 \text{ V.}$$

Si le premier potentiel d'ionisation de  $O_2$  doit, comme l'estime Smyth (*loc. cit.*), être légèrement inférieur à 13, la concordance serait excellente entre la valeur calculée et la valeur expérimentale.

L'ionisation de la molécule, pour 12,92 V, produira donc le départ d'un électron d'antiliason, et l'énergie de dissociation de l'ion  $O_2^+$  obtenu devra être supérieure de 13,56 — 12,92 V à celle de la molécule normale, c'est-à-dire égale à 5,7 V°. Or la spectrographie montre que la distance des noyaux est plus faible dans l'ion normal que dans la molécule normale (4,15 au lieu de 4,21 Å), et détermine aujourd'hui 6,1 pour l'énergie de dissociation de cet ion. L'accord n'est pas satisfaisant, mais les valeurs de  $D$ , déterminées par la spectrographie, le plus souvent approchées par excès, ont subi suffisamment de variations pour permettre la prise en considération de notre hypothèse; et nous proposerons 5,8 V pour  $D(O_2^+)$ , état normal  $^2\Pi$ .

**Molécules HBr et  $Br_2$ .** — Le potentiel d'ionisation de l'atome de Br est encore mal connu, et les tables donnent sous réserves la valeur 12,2 V. Les mêmes tables donnent 8 pour le potentiel d'ionisation de l'iode, et dans un travail récent, Deb (<sup>8</sup>) a proposé 10,54. D'autre part, en raison de la facile dissociation de HBr, il est difficile de savoir si les mesures des expérimentateurs sont aussi précises que pour HCl. Pour cette dernière molécule, la valeur expérimentale de Mackay (*loc. cit.*) était, à 0,1 V près, égale à la valeur calculée par Born d'après la théorie des réseaux. Pour HBr, au contraire, si Knipping (<sup>9</sup>) trouve 13,1 et 13,25, et Mackay 13,2, Born calcule 13,5 V. Il serait souhaitable que de nouvelles mesures viennent confirmer le chiffre de Mackay que nous adopterons cependant provisoirement. On voit immédiatement que le potentiel 12,2 proposé pour l'atome Br, ne permet pas de calculer l'énergie de dissociation de HBr qui est de 3,73 V. Nous calculons, par notre formule, quel devrait être ce potentiel :

$$6. I(HBr) - I(H) - 5. I(Br) = D; \quad I(Br) = 12,38 \text{ V.}$$

Supposant que la valeur de Mackay pour  $I(HBr)$  est exacte, nous proposerons pour  $I(Br)$  : 12,38 V.

L'énergie de formation de la molécule  $Br_2$  étant de 1,96 V, on calculera la potentiel d'ionisation de cette molécule :  $I(Br_2) = 12,38 + 1/10 \cdot 1,96 = 12,6 \text{ V.}$

La valeur expérimentale étant 12,8 (Knipping, Mackay), l'accord expérimental est assez satisfaisant. Notre formalisme est donc grossièrement d'accord avec les résultats expérimentaux, et nous espérons que des mesures plus précises rendront cette concordance plus étroite.

**Molécules HI et  $I_2$ .** — Les données expérimentales concernant ces molécules sont malheureusement encore moins précises. Les anciennes expériences par bombar-

dement électronique donnaient pour  $I(I)$  des valeurs très faibles, voisines de 8. Nous avons vu que ce chiffre a déjà été porté par la spectrographie à 10,54 V. Ce résultat est-il définitif? Les mesures portant sur la molécule sont assez concordantes : 10 (Mohler (<sup>10</sup>)), 9,4 (Fruth (<sup>11</sup>)), 9,6 (Hogness et Harkness (<sup>12</sup>)). Mais ces mêmes mesures concluaient à un potentiel d'ionisation atomique voisin de 8, valeur aujourd'hui démentie par Deb (*loc. cit.*).

Le potentiel d'ionisation de HI, déterminé par Mackay et par Knipping (*loc. cit.*), soit 12,7 V, est peut-être notre moins mauvaise donnée expérimentale. A partir de ce potentiel, et de  $D(HI) = 3 \text{ V}$ , nous calculerons  $I(I)$  comme nous l'avons fait pour  $I(Br)$ . On trouve :  $I(I) = 11,9 \text{ V}$ . L'énergie de dissociation de la molécule étant 1,54 V, on calcule aussitôt :

$$I(I_2) = 11,9 + 1/10 \cdot 1,54 = 12,05 \text{ V.}$$

De nouvelles mesures et surtout la connaissance certaine de  $I(I)$  seraient nécessaires pour conclure. Remarquons simplement que l'expérience a toujours observé une formation simultanée des ions  $I_2^+$  et  $I^+$ , probablement en raison d'une inévitable dissociation de  $I_2$ . Ce résultat est en accord avec notre conclusion que le potentiel d'ionisation de la molécule ne doit être que de 0,15 V supérieur à celui de l'atome.

**Molécule  $H_2O$ .** — La mesure du potentiel d'ionisation de cette molécule a été entreprise par de nombreux auteurs, et elle ne semble pas encore résolue de façon satisfaisante. Les premières mesures fournirent des chiffres voisins de 13 (Lozier (<sup>13</sup>) : 13; Barton et Bartlett (<sup>14</sup>) : 13). La valeur proposée par Mackay (*loc. cit.*) : 13,2 est considérée comme la plus exacte par les tables de constantes.

Mais, reprenant cette étude, Smyth et Mueller (<sup>15</sup>) ont montré récemment que la molécule  $H_2O$  possède deux potentiels d'ionisation, donnant tous deux naissance à un ion  $H_2O^+$ , le premier pour  $12,7 \pm 0,5 \text{ V}$ , et le deuxième pour  $16 \pm 0,5 \text{ V}$ . Si ces chiffres n'ont peut-être pas toute la précision désirable (Mulliken (<sup>16</sup>) proposant lui aussi 13,2 V pour le premier potentiel), l'existence de deux potentiels différents est cependant prévue par Mulliken (*loc. cit.*), et constatée par Hennig (<sup>17</sup>) qui propose 12,4 et 16,5 V comme valeurs extrêmes. Mulliken, guidé par ses intéressants travaux sur la constitution électronique des molécules, prévoit un deuxième potentiel voisin de 16.

Le cas de la molécule  $H_2O$  est donc semblable à celui de la molécule  $O_2$ . Nous adopterons 13,2 V pour le premier potentiel, car il semble que cette donnée soit la plus précise. Les électrons qui présentent ce potentiel équivalent sont donc des électrons d'anti liaison. Les électrons au potentiel équivalent voisin de 16 seront au contraire les électrons de liaison. Il est assez difficile de prévoir leurs nombres respectifs, et nous reconnaissons le premier toute la fragilité de l'hypothèse ci-dessous. Nous basant sur notre représentation supposée de la molécule d'oxygène, nous admettrons que l'atome d'oxy-

gène a, dans la molécule  $H_2O$  comme dans la molécule  $O_2$ , perdu ses six électrons dont quatre sont d'anti-liaison et deux de liaison. Les deux atomes d'hydrogène fourniront naturellement deux électrons de liaison; et la molécule  $H_2O$  possédera donc deux couches d'électrons; l'une de quatre électrons d'anti-liaison au potentiel équivalent de 13,2 V, l'autre de quatre électrons de liaison au potentiel équivalent voisin de 16.

Calculons ce potentiel à partir de l'énergie de formation de la molécule : 9,26 V. On a :

$$4x + 4 \times 13,2 - 6.I(O) - 2.I(H) = 9,26;$$

$$x = 16,2 \text{ V,}$$

en bon accord avec l'expérience, et les prévisions de Mulliken.

Les deux potentiels d'ionisation de la molécule d'eau peuvent donc s'interpréter comme ceux de la molécule d'oxygène, en admettant que l'atome de ce dernier a fourni dans les deux cas le même nombre d'électrons de liaison et d'anti-liaison. Si dans le cas de la molécule  $O_2$ , le nombre d'électrons d'anti-liaison coïncidait avec celui des électrons extérieurs  $p$ , il n'en est pas de même pour la molécule  $H_2O$ , tout au moins si l'on admet la configuration proposée par Mulliken<sup>(18)</sup>, c'est-à-dire  $(1s)^2(2s)^2(2p_a)^2(2p_b)^2(2p_c)^2$ . Mais du point de vue empirique et pratique qui est le nôtre, il nous paraît commode au contraire que le nombre de ces électrons, ou plus exactement notre « coefficient », soit déterminé par la constitution électronique de l'atome d'oxygène.

Devons-nous considérer le groupement OH comme un radical comparable à un radical carboné,  $CH_3$  ou  $CN$  par exemple? Cette supposition est simpliste. Elle traduit cependant, en première approximation, les résultats expérimentaux encore trop imprécis pour permettre une discussion approfondie de la question. Si donc, nous admettons que le radical OH possède un premier potentiel d'ionisation égal à celui de l'atome qui présente encore une valence libre, c'est-à-dire de l'oxygène, l'énergie de la réaction de dissociation accompagnée d'ionisation :  $H_2O = H + OH^+$  sera :  $D(H_2O = OH + H) + 13,56 \text{ V}$ . L'énergie de liaison du premier atome d'hydrogène, quoique encore incertaine, étant très voisine de 5 V (Cf. Smyth et Mueller, *loc. cit.*; Bonhoeffer et Reichardt<sup>(19)</sup>) la dissociation envisagée exigerait 18,6 V, en assez bon accord avec l'expérience de Smyth et Mueller :  $18,9 \pm 0,5 \text{ V}$ .

Nous retiendrons simplement de cette étude que les deux potentiels d'ionisation de l'eau s'interprètent suffisamment au moyen de notre formule, et de l'hypothèse des électrons de liaison et d'anti-liaison de Mulliken.

**Molécules NO et  $NO_2$ .**— Stueckelberg et Smyth<sup>(20)</sup> ont mesuré le potentiel d'ionisation de  $NO_2$  : 11 V; Mackay (*loc. cit.*) celui de  $NO$  : 9,4 V.

Ces deux potentiels, étant inférieurs à ceux des atomes constituant les molécules, correspondront à un ou plusieurs électrons d'anti-liaison. Comme nous ne con-

naissions pas le deuxième potentiel (électrons de liaison), il nous est impossible de calculer l'énergie de formation à partir des atomes. Mais nous pouvons prévoir que l'énergie de dissociation de l'ion  $NO^+$ , par exemple, sera supérieure à celle de la molécule normale, la différence étant bien  $I_m - I_a$ , comme le prévoit la spectrographie.

Le potentiel d'ionisation de  $NO$  étant très éloigné de celui de l'azote, nous ne considérerons pas cette molécule comme un radical. Nous dirons qu'elle possède deux couches d'électrons équivalents dont la plus extérieure comprend  $3 + 2 = 5$  électrons. En effet, nous pouvons, par cette considération, calculer l'énergie de la réaction :  $NO + O = NO_2$ .

On a :  $E = 7.I(NO_2) - 5.I(NO) - 2.I(O) = 2,88 \text{ V}$ , en remarquable accord avec la valeur de  $E$  déduite de la thermodynamique et de l'énergie de dissociation de la molécule d'oxygène : 2,93 V.

Si donc les potentiels d'ionisation de  $NO$  et de  $NO_2$  ne définissent pas les énergies de formation de ces molécules, ils définissent par contre exactement l'énergie de combinaison de  $NO$  et de l'oxygène.

La molécule  $NO$  doit présenter un potentiel d'ionisation plus élevé, correspondant aux électrons de liaisons dont le nombre serait au maximum de six (quatre provenant de l'oxygène et deux de l'azote). Ces électrons de liaison demeurent inchangés dans la molécule  $NO_2$ , puisque l'énergie de la réaction ci-dessus a été exactement calculée en ne faisant intervenir que les électrons d'anti-liaison.

Dans cette molécule, on pourrait donc admettre *a*) que l'un des oxygènes est relié à l'azote, *b*) que le deuxième oxygène est relié *simultanément* à l'azote ainsi qu'au premier, et cela sans qu'il soit possible de définir une énergie de liaison particulière par rapport à l'un ou à l'autre de ces deux atomes.  $NO$  se serait comporté tel un atome, avec ses électrons intérieurs et ses électrons de valence.

**Molécule  $N_2O$ .**— Son potentiel d'ionisation, mesuré par Stueckelberg et Smyth (*loc. cit.*) est de 12,9 V. Même remarque que ci-dessus. Mais on constate qu'il n'est pas possible, au moyen de ce potentiel et des cinq électrons extérieurs de  $NO$  de calculer l'énergie de la réaction :  $NO + N = N_2O$ . Le potentiel 12,9 ne peut donc être actuellement interprété. Nous croyons pouvoir en conclure que la réaction ci-dessus modifie profondément ou complètement tout le système électronique de  $NO$ . Il semble que nous devons voir là une confirmation de l'opinion des chimistes qui prévoient la formation de  $NO$  par dissociation de  $NO_2$  mais non par dissociation thermique directe de  $N_2O$ .

**Molécule  $NH_3$ .**— Son potentiel d'ionisation, bien déterminé, est de 11,1 V. (Mackay, *loc. cit.*, Bartlett<sup>21</sup>, Waldie<sup>22</sup>). Il ne peut, d'après nous, correspondre à des électrons de liaison. Mulliken (*loc. cit.*) admet que dans  $NH_3$  deux électrons  $2p\sigma$  sont plus faiblement reliés, et appuie cette supposition sur le faible poten-

tiel d'ionisation de la molécule. Il prévoit en outre 15 V pour le potentiel d'ionisation des électrons  $2p\pi$ . Si deux électrons sont d'anti-liaison, et  $3 + 3 = 6$  de liaison, le potentiel de ces derniers serait d'après nous (on sait que l'énergie de formation de  $\text{NH}_3$  à partir des atomes est 11,3 V) :

$$6x + 22,2 - 3.I(\text{H}) - 5.I(\text{N}) = 11,3;$$

d'où :  $x = 16,9$  V.

Si au contraire, nous n'envisageons qu'un seul électron d'anti-liaison, on calcule  $x = 16,1$ .

Cette dernière hypothèse est difficile à concevoir, d'autant plus que  $\text{NH}_3$  possède un nombre pair d'électrons. Nous ne connaissons malheureusement pas le degré de précision avec lequel Mulliken prévoit la valeur du potentiel d'ionisation des électrons  $2p\pi$ . Mais remarquons qu'un potentiel d'ionisation de 16,1 V a été observé par Grinfeld<sup>23</sup> (formation primaire de  $\text{NH}_3^+$ ). Cette mesure est considérée comme erronée par les tables de constantes. Toutefois, il en était de même du potentiel 18 observé pour l'eau par ce même auteur. Et les expériences de Smyth sont venues démontrer postérieurement que l'eau possédait bien un deuxième potentiel plus élevé que les valeurs voisines de 13, seules admises précédemment.

**Molécule  $\text{ZnCl}_2$ .** — L'expérience a montré que des molécules telles que  $\text{HgI}_2$ ,  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{ZnCl}_2$  donnent par bombardement électronique des ions  $\text{MX}^{+2}$  et ne sont pas dissociées en ions  $\text{M}^{++}$  et  $\text{X}^-$  comme le faisait prévoir la représentation ionique. Cette représentation, basée sur l'électroaffinité des halogènes, nous apparaît de plus en plus périmée, tout au moins en ce qui concerne les molécules gazeuses. Le potentiel d'ionisation de  $\text{ZnCl}_2$  a été mesuré par Foote et Mohler<sup>24</sup> : 12,9 V. Nous ne savons quelle confiance il faut accorder à cette mesure ancienne. Envisageons-la cependant du point de vue de notre formalisme. Adoptant pour  $\text{ZnCl}_2$  le symbole  $(\text{Zn}^{++} + 2\text{Cl}^{+})^{-12}$ , nous calculons son énergie de formation à partir des atomes gazeux :

$$D = 12.I(\text{ZnCl}_2) - 10.I(\text{Cl}) - 2.I(\text{Zn}) = 6,5 \text{ V.}$$

Comparons ce résultat aux données thermochimiques. Celles-ci varient entre 6,35 et 6,7 V suivant les valeurs adoptées pour la chaleur de sublimation de  $\text{ZnCl}_2$ . L'accord est tout à fait satisfaisant, et nous pouvons considérer que les trois atomes sont réunis par une couche d'électrons équivalents.

**Conclusion.** — Il semble bien que la règle proposée reste exacte, même pour les molécules ayant un faible potentiel d'ionisation, à condition de ne l'appliquer qu'à une seule couche d'électrons. Dans le cas des molécules simples dont les atomes sont reliés par une même et seule couche d'électrons, la formule proposée définit l'énergie de formation de la molécule.

Nous avons tout d'abord pensé que les molécules à faible potentiel d'ionisation étaient les molécules à nombre impair d'électrons, et nous avons fait toutes réserves quant à l'application de notre règle à ces molécules. Mais il ressort du présent mémoire que les faibles potentiels d'ionisation se rencontrent aussi pour des molécules à nombre pair d'électrons, telles que  $\text{O}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$ , et que la notion d'électron d'anti-liaison associée à notre formule générale donne de ces potentiels une explication plausible.

D'autre part, il est facile de vérifier l'exactitude de notre « principe de compensation » pour la molécule  $\text{H}_2$ . Son potentiel d'ionisation expérimental (bombardement électronique) est de 15,7 V. Celui de l'ion  $\text{H}^{+2}$  dont les noyaux sont séparés par la même distance que dans la molécule normale est de 35,32 V, soit 19,62 V de différence. Or, l'énergie de répulsion s'exerçant entre les deux noyaux de la molécule d'hydrogène est, calculée par la loi de Coulomb : 19,65 V.

Nous sommes heureux de remercier ici tous ceux qui nous ont aidé de leur généreuse hospitalité, de leurs critiques avisées et de leurs conseils, et en particulier les Professeurs Hulthén, O. Klein, et de Hemptinne. Que l'International Education Board trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour l'aide matérielle qu'il nous a accordée.

Manuscrit reçu le 3 mai 1934.

#### BIBLIOGRAPHIE

- (1) *Journal de Physique*, 1933, p. 650, t. 4; 1934, p. 27, t. 5.  
 (2) MACKAY, *Phys. Rev.*, 1924, 24, p. 319.  
 (3) SMYTH, *Rev. Mod. Phys.*, 1931, 3, p. 347.  
 (4) KALLMANN et ROSEN, *Z. Phys.*, 1930, 61, p. 61.  
 (5) STUECKELBERG, *Phys. Rev.*, 1929, 34, p. 65.  
 (6) SMYTH, *Proc. Roy. Soc. A.*, 1924, 105, p. 116.  
 (7) 5, 7, V correspondent à l'ion dont les noyaux sont à la même distance que dans la mol. normale. Pour l'ion normal, l'énergie de dissociation est légèrement supérieure : 5,8 V.  
 (8) DEB, *Proc. Roy. Soc.*, 1933, 139, p. 380.  
 (9) KNIPPING, *Z. Physik.*, 1921, 7, p. 328.  
 (10) MOHLER et FOOTE, *Phys. Rev.*, 1923, 21.  
 (11) FRUTH, *Phys. Rev.*, 1928, 31, p. 614.  
 (12) HOGNESS et HARKNESS, *Phys. Rev.*, 1928, 32, p. 785.  
 (13) LOZIER, *Phys. Rev.*, 1930, 36, p. 1410.  
 (14) BARTON et BARTLETT, *Phys. Rev.*, 1928, 31, p. 822.  
 (15) SMYTH et MULLER, *Phys. Rev.*, 1933, 43, p. 116.  
 (16) HENNING, *Ann. der Phys.*, 1932, 13, p. 599.  
 (17) MULLIKEN, *Phys. Rev.* 1932, 40, p. 55.  
 (18) BONHOEFFER et REICHARDT, *Z. Phys. Chem.*, A, 1928, 139, p. 75.  
 (19) SMYTH et STUECKELBERG, *Phys. Rev.*, 1930, 36, p. 478.  
 (20) BARTLETT, *Phys. Rev.*, 1929, 33, p. 169.  
 (21) WALDIE, *J. Frankl. Inst.*, 1925, 200, p. 507.  
 (22) GRINFELD, *Physikal. Z.*, 1930, 31, p. 247.  
 (23) FOOTE et MOHLER, *Phys. Rev.*, 1921, 17, p. 394.