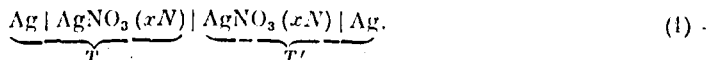


К ТЕОРИИ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЯВЛЕНИЙ В РАСТВОРАХ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

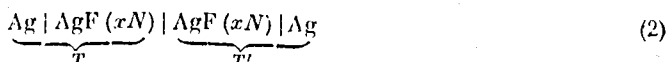
М. И. Темкин и А. В. Хорошин

Термоэлектрические явления в металлических проводниках хорошо известны. Металлические термопары широко используются для измерения температуры. Наряду с термопарами, составленными из металлов-проводников первого рода, изучались термопары, составленные из проводников первого рода и проводника второго рода, — раствора электролита.

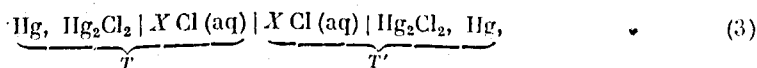
Такую термопару можно получить, например, следующим образом. Возьмем два серебряных электрода, погруженных в раствор AgNO_3 , определенной концентрации и будем один из электродов вместе с окружающим раствором поддерживать при одной температуре, а другой электрод, также вместе с раствором, — при другой температуре, причем растворы, имеющие разную температуру, непосредственно соединены друг с другом. Эту цепь можно схематически представить следующим образом:



Между электродами обнаруживается разность потенциалов, в первом приближении пропорциональная разности температуры и зависящая от природы электродов и состава раствора. Цепи, подобные описанной, мы будем называть гальваническими термопарами. Они привлекали внимание исследователей, так как предполагалось, что изучение их позволяет определить температурный коэффициент электродного потенциала ϕ , т. е. величину $\frac{d\phi}{dT}$. На первый взгляд кажется, что электродвижущая сила цепи (1), отнесенная к разности температур в 1° , непосредственно даст температурный коэффициент потенциала серебряного электрода. В ошибочности такого заключения легко убедиться, если сравнить эту цепь со следующей:



Пусть растворы достаточно разбавлены, чтобы можно было принять активность иона Ag^+ равной его концентрации x , которая одинакова в обоих случаях. Если электродвижущая сила цепей (1) и (2) определяется исключительно температурным коэффициентом электродного потенциала, она должна быть одинакова в обоих случаях. В действительности она оказывается различной, т. е. зависит от природы аниона. Измерения такого рода были осуществлены еще в 1897 г. Ричардсом с целью определения температурного коэффициента каломельного электрода [1]. Он измерял электродвижущую силу цепей вида:



где X — тот или иной катион, и нашел, что электродвижущая сила зависит от природы катиона. Этот результат обусловлен тем, что в месте соприкосновения растворов различной температуры возникает разность потенциалов, прибавляющаяся к разности электродных потенциалов и зависящая от природы ионов, находящихся в растворе. Представление о существовании такой разности потенциалов, которую можно назвать термодиффузионным потенциалом, было высказано Нернстом [2] еще до работы Ричардса. Нернст также указал, что в разбавленных растворах термодиффузионный потенциал не должен зависеть от концентрации и подтвердил это положение экспериментально. Термодиффузионный потенциал в известной мере аналогичен диффузионному потенциалу, однако, в то время как диффузионный потенциал в разбавленных растворах может быть вычислен без детального анализа механизма движения ионов и их взаимодействия с окружающими молекулами

растворителя, на основе лишь непосредственно получаемых из опыта величин (подвижностей ионов), термодиффузионный потенциал таким путем вычислен быть не может. Поэтому его правильнее было бы сравнить со скачком потенциала на границе растворов электролита в различных растворителях.

Отметим, что в случае металлических термопар мы сталкиваемся с аналогичной ситуацией. Было бы ошибкой думать, что электродвижущая сила такой термопары полностью обусловлена температурной зависимостью скачка потенциала на границе металлов, т. е. что она создается только различием в скачке потенциала в горячем и холодном спаях. В каждом из двух металлов, составляющих термопару, вследствие наличия градиента температуры происходит термодиффузия электронов, приводящая к возникновению разности потенциалов. Эти разности потенциалов, возникающие в металлах, прибавляются к скачкам потенциалов на границах металлов и в результате создается наблюдаемая электродвижущая сила.

Строго говоря, в случае гальванической термопары разность потенциалов, возникающая в металле благодаря термодиффузии электронов, также является одним из слагаемых электродвижущей силы. Это слагаемое, однако, мало по сравнению с термодиффузионным потенциалом, создаваемым термодиффузией ионов в растворе.

Гальваническая термопара отличается от металлической тем, что ее электродвижущая сила меняется со временем. Рассмотрим цепь (1). В ней имеет место градиент температуры в растворе AgNO_3 . Поэтому, если вначале концентрация AgNO_3 у холодного и у горячего электрода была одинакова, должно происходить постепенное изменение концентрации благодаря явлению термодиффузии, которое в жидких растворах чаще называют эффектом Людвига — Соре [3, 4]. Если исключено возмущающее действие конвекции, то по истечении достаточного времени установится стационарное состояние — так называемое равновесие Соре — и соответственно некоторое стационарное значение термоэлектродвижущей силы, отличное от начальной (которое отвечало равенству концентраций у электродов). Теория стационарных термоэлектродвижущих сил, изложенная в этой статье, показывает, что они обладают интересными особенностями. Так, например, в отличие от начальной термоэлектродвижущей силы стационарная термоэлектродвижущая сила цепей типа (1) не зависит от природы аниона. В то же время она также не равняется температурному коэффициенту электродного потенциала. Фактически прямое измерение стационарных термоэлектродвижущих сил весьма затруднительно вследствие медленности установления равновесия Соре и возмущающего действия конвекции. Они могут быть вычислены из значений начальных термоэлектродвижущих сил и коэффициентов Соре (констант термодиффузионного равновесия).

Задача определения температурного коэффициента отдельного электродного потенциала эквивалентна задаче определения энтропии отдельного иона. Как известно, из измерений может быть получена лишь сумма энтропий ионов, образующих электронейтральную комбинацию. Так, например, может быть найдена сумма энтропий ионов Na^+ и Cl^- , но не энтропии каждого иона порознь. Пестменом [5] было введено понятие об энтропии переноса S^* ; а также о теплоте переноса Q^* . Эти величины связаны уравнением

$$S^* = \frac{Q^*}{T}. \quad (4)$$

Теплота переноса определяется следующим образом: пусть растворенное вещество (молекулы или ионы) движется из одной части раствора в другую. Тогда в области раствора, откуда вещество уходит, поглощается тепло в количестве Q^* на 1 моль вещества, а в области раствора, в которую вещество приходит, выделяется равное количество тепла. Коэффициент Соре непосредственно выражается через S^* (или Q^*).

Для ионов измерения позволяют определить лишь сумму S^* (или Q^*) для электронейтральной комбинации, подобно тому, как это имеет место для энтропий ионов, а также для многих других свойств растворенных ионов.

Излагаемая ниже теория стационарных термоэлектродвижущих сил показывает, что, хотя энтропия отдельного иона S_i и его энтропия пере-

иона S_i^* , взятые порознь, не могут быть определены из опытных данных, сумма этих величин

$$\bar{S}_i = S_i + S_i^*, \quad (5)$$

которую мы будем называть энтропией движущегося иона, может быть определена экспериментально. Она непосредственно связана с величиной стационарной термоэлектродвижущей силы. Таким образом выясняется возможность определения нового свойства отдельных ионов в растворе. Здесь можно провести параллель с подвижностями ионов. Как известно, измерения электропроводности позволяют найти лишь сумму подвижностей для электронейтральной комбинации ионов; однако, используя также измерения чисел переноса (или другими методами), можно найти подвижность отдельных ионов.

Стационарные термоэлектродвижущие силы

Рассмотрим наиболее общий случай смеси электролитов, содержащей ионы любой валентности, и не будем предполагать, что раствор является идеальным. При равновесии электрода с раствором должно выполняться уравнение

$$(\mu_i)_s - (\mu_i)_{el} = z_i F \varphi_{eq}, \quad (6)$$

здесь $(\mu_i)_s$ и $(\mu_i)_{el}$ — химические потенциалы иона в растворе и в электроде, z_i — валентность иона (z_i берется со знаком плюс для катионов и со знаком минус для анионов), F — число Фарадея, φ_{eq} — равновесный скачок потенциала на границе электрод — раствор.

Дифференцируя по температуре T при постоянном составе раствора, получаем

$$-\Delta S = z_i F \frac{\partial \varphi_{eq}}{\partial T}. \quad (7)$$

ΔS есть изменение энтропии при переходе иона из электрода в раствор.

Обозначим через l количество тепла, выделяющегося при обратимом проведении электродного процесса на 1 фарадей пропущенного электричества при направлении тока от электрода к раствору. Так как $\Delta S = -\frac{z_i l}{T}$, мы получаем, что

$$l = FT \frac{\partial \varphi_{eq}}{\partial T}. \quad (8)$$

Чтобы получить электролитическую теплоту Пельтье π , нужно, в дополнение к l , учесть теплоты переноса ионов в растворе и электронов в металле. Поэтому

$$\pi = FT \frac{\partial \varphi_{eq}}{\partial T} - \sum \frac{t_i}{z_i} Q_i^* - Q_e^*. \quad (9)$$

Здесь t_i — число переноса иона, Q_i^* — его теплота переноса, Q_e^* — теплота переноса электрона в металле. π рассчитывается на 1 фарадей электричества. Уравнение (9) было дано Ланге и К. П. Мищенко [6].

От величины π можно перейти к начальной термоэлектродвижущей силе e_{in} при помощи первого уравнения Томсона

$$\pi = FT e_{in}, \quad (10)$$

применимость которого к гальваническим термопарам была обоснована Ланге и Гессе [7].

Мы получаем

$$\varepsilon_{in} = \frac{\partial \varphi_{eq}}{\partial T} - \frac{1}{FT} \sum z_i \frac{Q_i^*}{z_i} - \frac{1}{FT} Q_c^* \quad (11)$$

Вычислим теперь термоэлектродвижущую силу ε_s , отвечающую стационарному состоянию, т. е. равновесию Соре.

Для случая равновесия Соре растворенного вещества A -неэлектролита Истмен [5] получили уравнение

$$\left(\frac{\partial \mu_A}{\partial N_A} \right)_{p, T} dN_A = - \frac{Q_A^* dT}{T} \quad (12)$$

Здесь N_A — молярная доля A .

Это уравнение устанавливает соотношение между эффектом Соре и теплотой переноса. Так как

$$\mu_A = \mu_A^\circ + RT \ln a_A,$$

где a_A — активность компонента A и величина μ_A° зависит только от p и T , уравнение (12) эквивалентно следующему

$$\left(\frac{\partial \ln a_A}{\partial N_A} \right)_{p, T} dN_A = - \frac{Q_A^*}{RT^2} dT \quad (13)$$

Это уравнение может быть записано в более простой форме:

$$d \ln a_A = - \frac{Q_A^*}{RT^2} dT \quad (14)$$

Такая запись подразумевает, что левая часть уравнения (14) — выражает изотермическое изменение логарифма активности компонента A , обусловленное изменением состава раствора такой же величины, как изменение состава, создаваемое разницей температур.

Уравнение (14) справедливо и для иона, если потенциал во всех точках раствора одинаков. Однако при термодиффузии электролита в растворе возникают разности потенциалов. Равновесие между областями раствора, в которых электрический потенциал отличается на величину $d\varphi$, а температура одинакова, определяется условием равенства нулю суммарной работы переноса иона, складывающейся из электрической и химической части

$$RT d \ln a_i - z_i F d\varphi = 0 \quad (15)$$

Таким образом,

$$d \ln a_i = - \frac{z_i F}{RT} d\varphi \quad (16)$$

Отсюда для иона в растворе при установившемся равновесии Соре

$$d \ln a_i = - \frac{Q_i^*}{RT^2} dT - \frac{z_i F}{RT} d\varphi_s \quad (17)$$

где $d\varphi_s$ — разность потенциалов в растворе между областями с температурой $T + dT$ и T , отвечающая стационарному состоянию.

Для электролита, состоящего из ν_+ ионов с положительной валентностью z_+ и ν_- ионов с отрицательной валентностью z_- , мы получаем из (17), учитывая, что $\nu_+ z_+ + \nu_- z_- = 0$,

$$d \ln a_{\pm} = - \frac{\nu_+ Q_+^* + \nu_- Q_-^*}{(\nu_+ + \nu_-) RT^2} dT, \quad (18)$$

где $a_{\pm}$ — средняя активность ионов $a_{\pm} = (a_+^{\nu_+} a_-^{\nu_-})^{\frac{1}{\nu_+ + \nu_-}}$.

Разница в составе раствора у электродов создает электродвижущую силу, которая определяется уравнением для концентрационной цепи с переносом [8]

$$dE_t = \frac{RT}{z_1 F} d \ln a_1 - \frac{RT}{F} \sum \frac{t_i d \ln a_i}{z_i}. \quad (19)$$

В этом уравнении индекс 1 относится к иону, по отношению к которому электрод обратим.

Комбинируя уравнения (19) и (17) и учитывая, что $\sum_i t_i = 1$, получаем

$$\frac{dE_t}{dT} = - \frac{1}{z_1 F T} Q_1^* + \frac{1}{F T} \sum \frac{t_i Q_i^*}{z_i}.$$

Эта величина $\frac{dE_t}{dT}$ должна быть прибавлена к ε_{in} по уравнению (11), чтобы получить ε_s . Таким образом

$$\varepsilon_s = \frac{\partial \varphi_{eq}}{\partial T} - \frac{1}{z_1 F T} Q_1^* - \frac{1}{F T} Q_e^*. \quad (20)$$

Мы получили общее уравнение для стационарной термоэлектродвижущей силы. Это уравнение замечательно тем, что оно содержит лишь теплоту переноса потенциал-определяющего иона, но не теплоты переноса других, содержащихся в растворе ионов.

Если раствор настолько разбавлен, что его можно считать идеальным, то

$$\varphi_{eq} = \varphi_{eq}^0 + \frac{RT}{z_1 F} \ln m_1, \quad (21)$$

где m_1 — молярность иона, определяющего потенциал, и

$$\frac{d\varphi_{eq}}{dT} = \frac{d\varphi_{eq}^0}{dT} + \frac{R}{z_1 F} \ln m_1. \quad (22)$$

Кроме того, в идеальном разбавленном растворе теплота переноса каждого иона не зависит от концентрации раствора и от природы других ионов в растворе, так что на основании уравнения (20)

$$\varepsilon_s = \varepsilon_s^0 + \frac{R}{z_1 F} \ln m_1; \quad (23)$$

величина ε_s^0 в этом уравнении не зависит от состава раствора и является величиной, характерной для данного электрода.

Начальная термоэлектродвижущая сила ε_{in} в разбавленном растворе электролита, согласно уравнению (11), в отличие от ε_s , зависит не только от концентрации потенциал-определяющих ионов, но также от природы ионов, нейтрализующих их заряд. ε_s , в противоположность ε_{in} , не изменяется при добавлении к раствору какого-либо постороннего электролита, пока раствор остается разбавленным.

Эти интересные особенности ϵ_s ранее, насколько известно авторам, не отмечались. Очевидно, что измерение ϵ_s может быть осуществлено лишь при условии устранения конвекционных потоков. До настоящего времени производились лишь измерения ϵ_{in} . Из этих величин могут быть вычислены ϵ_s , если известна величина эффекта Соре для соответствующего электролита.

Энтропии движущихся ионов и электронов

Задачу определения температурных коэффициентов отдельных электродных потенциалов обычно считают эквивалентной задаче определения энтропий отдельных ионов. Действительно, на основании электронной теории металлов можно без большой ошибки считать энтропию электронов в металле равной нулю, так что изменение энтропии при электродном процессе, связанное с $\frac{d\phi_{eq}}{dT}$ уравнением (7), содержит лишь одну неизвестную величину — энтропию иона. Энтропии отдельных ионов, как известно, не могут быть определены термодинамическим путем из результатов измерений равновесий, температурных коэффициентов электродвижущих сил и т. п.; могут быть определены только суммы энтропий для электропей-тральной комбинации ионов.

Из результатов измерений термоэлектродвижущих сил гальванических термодпар, электролитических теплот Пельтье и коэффициентов Соре для электролитов невозможно определить величины $\frac{d\phi_{eq}}{dT}$ без введения дополнительных гипотез. В то же время мы нашли, что из измерений указанного рода может быть определена величина ϵ_s , для которой из уравнений (7) и (20) получаем

$$\epsilon_s = -\frac{1}{z_1 F} \left(\Delta S + \frac{Q_1^*}{T} + \frac{z_1 Q_{e^-}^*}{T} \right). \quad (24)$$

Истмен [5] назвал величину

$$S^* = \frac{Q^*}{T}$$

энтропией переноса.

Назовем величину

$$\bar{S} = S + S^* = S + \frac{Q^*}{T} \quad (25)$$

(где S — парциальная молярная энтропия растворенного вещества) энтропией движущихся частиц. Тогда из уравнения (24) получаем

$$\Delta S = -z_1 F \epsilon_s; \quad (26)$$

здесь величина $\Delta \bar{S}$ отличается от изменения энтропии при электродном процессе ΔS тем, что энтропии иона и электрона заменены энтропиями движущегося иона и движущегося электрона. Сравнивая уравнения (26) и (7), мы видим, что $\Delta \bar{S}$ выражается через ϵ_s так же, как ΔS через $\frac{d\phi_{eq}}{dT}$. Таким образом, в отличие от ΔS , $\Delta \bar{S}$ доступна измерению. Поэтому для иона может быть экспериментально определена величина

$$\bar{S}_i + z_i \bar{S}_{e^-}.$$

Энтропия движущихся электронов в металле $\bar{S}_{e^-}$, в свою очередь, может быть получена из опытных данных. На границе металлов A и B , при токе, идущем от A к B , происходит процесс

$$e^- (в B) = e^- (в A).$$

Электродвижущая сила металлической термопары ε является стационарной, поэтому уравнение (26) дает

$$\varepsilon = -\frac{1}{F} [\bar{S}_{e^-(A)} - \bar{S}_{e^-(B)}]. \quad (27)$$

Сопоставляя это уравнение с уравнением Томсона

$$\pi = FT\varepsilon, \quad (28)$$

находим соотношение между теплотой Пельтье и энтропиями движущихся электронов

$$\frac{\pi}{T} = -\bar{S}_{e^-(A)} + \bar{S}_{e^-(B)}. \quad (29)$$

На основании третьего закона термодинамики при $T = 0$, $\varepsilon = 0$ [9]. Поэтому, интегрируя уравнение Томсона

$$F \frac{d\varepsilon}{dT} = \frac{\sigma_A - \sigma_B}{T} \quad (30)$$

(σ_A и σ_B — коэффициенты Томсона металлов A и B), находим, что

$$F\varepsilon = \int_0^T \frac{\sigma_A dT}{T} - \int_0^T \frac{\sigma_B dT}{T}. \quad (31)$$

Уравнение (31) и (27) дают

$$\bar{S}_{e^-(A)} - \bar{S}_{e^-(B)} = - \left(\int_0^T \frac{\sigma_A dT}{T} - \int_0^T \frac{\sigma_B dT}{T} \right). \quad (32)$$

Так как $\bar{S}_{e^-(A)}$ и σ_A зависят только от свойств металла A , а $\bar{S}_{e^-(B)}$ и σ_B — только от свойств металла B , слагаемые в правой и левой части равенства (32) должны быть порознь равны друг другу, и мы приходим к следующему выражению для энтропии движущегося электрона в металле:

$$\bar{S}_{e^-} = - \int_0^T \frac{\sigma dT}{T}. \quad (33)$$

Сравнивая это уравнение с обычным уравнением для вычисления энтропии на основании третьего закона термодинамики, мы видим, что коэффициент Томсона σ играет роль теплоемкости движущихся электронов с обратным знаком. Это вполне согласуется со смыслом величины σ , являющейся мерой количества тепла, переносимого электронами в металле при переходе их из более нагретого в более холодный участок, при про-

хождении электрического тока; знак минус (—) обусловлен тем, что направление движения электронов противоположно направлению тока*.

Приведем результаты расчета $\bar{S}_e$ — по уравнению (33) для платины и меди. Для этих металлов определены значения σ в интервале температур 20—300° K [10]. Экстраполяция к $T = 0$ была проведена в предположении, что при $T < 20^\circ \text{K}$, $\frac{\sigma}{T}$ является постоянной величиной. Это предположение произвольно и вносит довольно значительную неопределенность в результат. Численное интегрирование дает

$$\text{Pt}; \int_0^{300} \frac{\sigma}{T} dT = -4,54 \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}},$$

$$\text{Cu}; \int_0^{300} \frac{\sigma}{T} dT = 1,95 \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}.$$

При $T \geq 220^\circ \text{K}$, $\frac{\sigma}{T}$ для платины принимает постоянное значение, равное $-0,044 \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}$, также для меди при $T \geq 240^\circ \text{K}$, $\frac{\sigma}{T} = 0,005 \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}$, поэтому

$$\int_0^T \frac{\sigma_{\text{Pt}}}{T} dT = -\bar{S}_{e(\text{Pt})} = [-4,54 - 0,044(T - 300)] \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}; \quad T \geq 220^\circ \text{K}$$

$$\int_0^T \frac{\sigma_{\text{Cu}}}{T} dT = -\bar{S}_{e(\text{Cu})} = [1,95 + 0,005(T - 300)] \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}; \quad T \geq 240^\circ \text{K}.$$

Отсюда получаем для термопары Cu|Pt

$$\epsilon = [6,49 + 0,049(T - 300)] \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}; \quad T \geq 240^\circ \text{K}.$$

Для $T = 273 + 21$ это уравнение даст $\epsilon = 6,2 \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}$. Опытная величина для 20—22° C равна $6,3 \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}$ [10], т. е. близка к вычисленной, чем подтверждается приложимость третьего закона термодинамики к металлическим термопарам.

Переходя от единиц $\frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}$ к $\frac{\text{кал.}}{\text{град.}}$, получаем из вышеприведенных уравнений энтропию движущихся электронов при 298° K.

$$\text{Pt}; \bar{S}_e = 0,104 \frac{\text{кал.}}{\text{град.}}$$

$$\text{Cu}; \bar{S}_e = -0,045 \frac{\text{кал.}}{\text{град.}}$$

Величины $\bar{S}_e$ — для других металлов могут быть легко получены из значений ϵ или π для этих металлов в паре с платиной (в справочниках

* Часто указывалось, что $-\sigma$ имеет смысл теплоемкости электронов в металле. При этом отмечалась трудность, состоящая в том, что при такой интерпретации σ теплоемкость электронов в большинстве случаев оказывается отрицательной. В действительности $-\sigma$ отвечает теплоемкости движущихся электронов, которая может быть и отрицательной величиной.

обычно приводятся значения ε именно для термопар $\text{Me}|\text{Pt}$. Так, например, для термопары $\text{Bi}|\text{Pt}$ в интервале $0-100^\circ\text{C}$, $\varepsilon \approx 70 \frac{\mu\text{V}}{\text{град.}}$, отсюда получаем

$$\text{Bi}; \bar{S}_e^- = 1,7 \frac{\text{кал.}}{\text{град.}}$$

Этот пример показывает, что не всегда допустимо пренебрегать величиной S_e^- при вычислении энтропии движущихся ионов.

В следующей статье мы приведем расчеты энтропии движущихся ионов на основе полученных нами, а также имеющихся в литературе, экспериментальных данных.

Выводы

Развита теория стационарных электродвижущих сил гальванических термопар, т. е. разностей потенциалов одинаковых электродов, погруженных в соединенные между собой растворы различной температуры, состав которых отвечает равновесию Соре.

Показано, что из значений стационарных электродвижущих сил могут быть вычислены величины, характеризующие отдельный ион, — энтропии движущихся ионов. Энтропия движущегося иона есть сумма энтропии иона и энтропии переноса иона.

Физико-химический институт
имени Л. Я. Карпова
Москва

Поступила
17. II. 1951

ЛИТЕРАТУРА

1. Th. Richards, Z. phys. Chem., 24, 39, 1897.
2. W. Nernst, Z. phys. Chem., 4, 129, 1889.
3. Ludwig, Wiener Acad. Ber., 20, 539, 1856.
4. Ch. Soret, Ann. chim. et phys., (5) 23, 293, 1881.
5. E. Eastman, Journ. Amer. Chem. Soc., 48, 1482, 1926.
6. E. Lange, K. Miscenko, Z. phys. Chem. (A), 149, 1, 1930.
7. E. Lange, Th. Hesse, Z. Electroch., 38, 374, 1933.
8. P. Taylor, Journ. Phys. Chem., 31, 1478, 1927.
9. В. Нернст, Теоретические и опытные основания нового теплового закона, ГИЗ, 1929.
10. Borelius, Keesom, Johanson, Linde, Proc. Amsterdam. 33, 1, 17, 1930. См. также Сборник физических констант под ред. Я. Г. Дорфмана и С. Э. Фриша, ОНТИ, Л.—М., 1937.