

АКАДЕМИЯ НАУК СССР
ИНСТИТУТ ОБЩЕЙ И НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ
им. Н. С. КУРНАКОВА

На правах рукописи.

А. А. РУДНИЦКИЙ.

Исследование термоэлектрических
свойств благородных металлов
и их сплавов

Автореферат диссертации на соискание ученой степени
доктора химических наук

Москва — 1954 г.

В настоящей работе изучены термоэлектрические характеристики некоторых металлов первой и восьмой групп периодической системы Д. И. Менделеева, а также ряда двойных металлических систем сплавов благородных металлов.

Термоэлектрические явления рассматриваются во взаимосвязи с природой химического взаимодействия компонентов и, в некоторых случаях, с электрическими и тепловыми свойствами металлов и сплавов.

Термоэлектрические явления были открыты русским академиком Эпинусом в середине XVIII века.

Профессором Киевского Политехнического Института М. Авенариусом были установлены общие температурные зависимости изменения термоэлектродвижущей силы.

П. Бахметьев в своих обширных работах обнаружил влияние механических усилий и магнитного поля на термоэлектродвижущую силу. Он наблюдал периодичность термоэлектрических свойств чистых металлов.

Н. Н. Тутуриным исследовано большое число систем сплавов и впервые установлены некоторые общие закономерности изменения термоэлектродвижущей силы в двойных системах сплавов.

В. А. Немиллов исследовал термоэлектрические свойства многих твердых растворов благородных металлов, имеющих большое практическое значение.

Термодинамическая теория термоэлектрических явлений была разработана В. Томсоном, который показал, что интегральная термоэлектродвижущая сила простейшей термопары, состоящей из двух проводников а и б, сваренных между собой концами, выражается уравнением

$$E = \pi_2 - \pi_1 - \int_{T_1}^{T_2} (\sigma_b - \sigma_a) dT,$$

где π_1 и π_2 — электродвижущие силы Пельтье или разности потенциалов между двумя проводниками в местах спаев, находящихся при температурах T_2 и T_1 ; σ_b и σ_a — электродвижущие силы Томсона, возникающие в проводниках б и а при разности температур 1°C .

В. Томсон показал, что термоэлектрические эффекты связаны между собой простейшими уравнениями:

$$\frac{dE}{dT} = \frac{\pi}{T} = e$$

$$\frac{d^2E}{dT^2} = \frac{\sigma_B - \sigma_A}{T}$$

Нернст из своей тепловой теоремы показал, что

$$e = \int_0^T \frac{\sigma_B}{T} dT - \int_0^T \frac{\sigma_A}{T} dT.$$

В этом уравнении

$$\varepsilon_B = \int_0^T \frac{\sigma_B}{T} dT \quad \text{и} \quad \varepsilon_A = \int_0^T \frac{\sigma_A}{T} dT$$

представляют собою абсолютные термоэлектродвижущие силы металлов, составляющих термопару, и T абсолютная температура.

Изучив подробно абсолютную термоэлектродвижущую силу какого-либо эталонного металла, можно путем сравнения с ним определить термоэлектрические величины для любого другого металла:

E — интегральную термоэлектродвижущую силу,

$\varepsilon = \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT$ — абсолютную термоэлектродвижущую силу,

$\pi = \varepsilon T$ — термоэлектрический потенциал,

$\sigma = T \frac{d\varepsilon}{dT}$ — электродвижущую силу Томсона.

Экспериментально теория В. Томсона — Нернста была подтверждена многими авторами.

А. В. Темкин и М. И. Хорошин развили термодинамическую теорию термоэлектрических явлений, предполагая, что в каждом из проводников, составляющих термопару, вследствие градиента температуры происходит термодиффузия носителей тока, приводящая к разности потенциалов. Из этих положений ими было показано, что абсолютная термо-электродвижущая сила представляет собою энтропию движущихся носителей тока

$$S = - \int_0^T \frac{\sigma}{T} dT,$$

а электродвижущая сила Томсона является теплоемкостью носителей тока

$$\sigma = -C_p.$$

Исходя из выводов А. В. Темкина и М. И. Хорошина, необходимо принять, что термоэлектрический потенциал

$$\pi = \varepsilon T$$

представляет собою связанную энергию носителей тока.

Для приращения энтальпии носителей тока получаем уравнение:

$$\Delta H = - \int_{T_1}^{T_2} \sigma dT.$$

Тогда интегральная термоэлектродвижущая сила представляет собою приращение термодинамического потенциала

$$E = \Delta z.$$

Современная электронная теория металлов еще не в состоянии объяснить с количественной стороны термоэлектрические явления и приводит лишь к правильному порядку величины термоэлектродвижущей силы.

Для объяснения всего разнообразия термоэлектрических явлений пришлось допустить существование положительных носителей тока — «дырок», наряду с отрицательными носителями тока — электронами.

Знак термоэлектродвижущей силы определяется знаком носителей тока.

Термоэлектрические явления находят себе применение в технике при измерении температуры.

Термопары, изготовленные из благородных металлов, являются наиболее надежными и удобными инструментами для измерения температуры.

Методы измерения термоэлектрических свойств

Для определения величины электродвижущих сил Томсона и Пельтье пользуются калориметрическими методами измерения.

Непосредственное измерение абсолютной термоэлектродвижущей силы производится через определение электродвижущей силы Томсона от абсолютного нуля.

Наиболее подробно была изучена этим путем медь. Сопоставляя работы многих авторов, можно принять с достаточной для практики точностью, что абсолютная термоэлектродвижущая сила меди выражается в микровольтах на 1°C уравнением:

$$\epsilon_{\text{Cu}} = 1,722 + 0,00534 t,$$

справедливым от 0° до 900°C .

Однако медь не может служить постоянным электродом сравнения, так как при высоких температурах она довольно легко окисляется. Поэтому медь служила первичным электродом сравнения для определения абсолютной термоэлектродвижущей силы термопарной платины, которая уже была постоянным электродом сравнения. Платина для этой цели является очень удобным металлом, так как ее абсолютная термоэлектродвижущая сила в зависимости от температуры изменяется линейно в интервале температур от 300° до 1200°C и вполне устойчива при этой температуре.

В наших опытах применялись электрические методы измерения термоэлектрических свойств.

Для некоторых чистых металлов и сплавов, не имеющих превращений, применялся метод определения интегральной термоэлектродвижущей силы путем сравнения с платиной по постоянным точкам затвердевания чистых металлов или методом сравнения. Эти способы измерения дают большую точность, но применимы только к металлам пластичным, из которых можно приготовить длинные проволоки.

Производные функции определялись путем геометрического дифференцирования и затем вычислялись абсолютная термоэлектродвижущая сила и электродвижущая сила Томсона.

Для сплавов, хрупких и имеющих превращения в твердом состоянии, применялся метод измерения дифференциальной термоэлектродвижущей силы. Для этого к концам исследуемого образца длиной около 20 мм приваривались две термопары, которые служили для измерения температур концов исследуемого образца. Образец с термопарами помещался в печь, имеющую некоторый градиент температуры. Измерялись термоэлектродвижущие силы дифференциальных термопар: платина — исследуемый образец — платина (ΔE_a) и платинородий — исследуемый образец — платинородий (ΔE_b).

Дифференциальная термоэлектродвижущая сила исследуемого образца в паре с платиной выражается уравнением:

$$e = \frac{\Delta E_a}{\Delta E_b - \Delta E_a} e_c,$$

где $e_c = \frac{dE}{dT}$ — дифференциальная термоэлектродвижущая сила платино-радиевой термопары.

Абсолютная термоэлектродвижущая сила определялась из уравнения Томсона-Нернста. Электродвижущая сила Томсона определялась путем геометрического дифференцирования.

Такой же принцип лежит в основе измерения термоэлектродвижущей силы с помощью пирометра Н. С. Курнакова. На фотографической бумаге регистрировались три кривые от трех зеркальных гальванометров. Один из них регистрировал термоэлектродвижущую силу одной из термопар (E_1).

Таким образом определялась температура одного из спаев исследуемого образца.

Второй гальванометр регистрировал термоэлектродвижущую силу дифференциальной термопары платина — исследуемый образец — платина $\Delta E_a = aA_2$, где A_2 — отклонение гальванометра.

Третий гальванометр регистрировал термоэлектродвижущую силу дифференциальной термопары платинородий — исследуемый образец — платинородий

$$\Delta E_b = aA_3;$$

коэффициент a подбирался для обоих гальванометров одинаковыми

$$a = \frac{\Delta E_a}{A_2} = \frac{\Delta E_b}{A_3} = 10 \text{ } \mu\text{V/mV}$$

При этом способе измерения не требуется переводить отклонения гальванометра в микровольты. Дифференциальная термоэлектродвижущая сила исследуемого образца в паре с платиной определяется из уравнения

$$e = \frac{A_2}{A_3 - A_2} e_c,$$

где e_c — дифференциальная термоэлектродвижущая сила термопары.

Нагрев образца производился в специальной печи, имеющей температурный градиент вдоль оси.

Регистрирующий метод с фотографической записью позволил исследовать во всей его полноте процесс нагрева или охлаждения металла и получить любое число экспериментальных точек.

Особенно интересные результаты были получены с помощью пирометра Н. С. Курнакова для металлов и сплавов, в которых наблюдались превращения.

Исследование термоэлектрических свойств чистых металлов

Нами были изучены термоэлектрические свойства благородных металлов золота, серебра, платины, палладия и родия потому, что эти металлы являлись составными частями исследованных нами сплавов, а железо, кобальт и никель изучались нами потому, что переход этих металлов из одной модификации в другую имеет много общего с превращениями в сплавах.

Мы располагали металлами высокой чистоты, поэтому полученные данные термоэлектрических свойств являются более достоверными, чем результаты предыдущих авторов, не имевших металлов достаточной чистоты.

Металлы первой группы (подгруппы меди) золото, серебро, и медь обладают положительной термоэлектродвижущей силой, это является признаком наличия в этих металлах, наряду с электронами, положительных носителей тока, согласно теоретическим положениям, высказанным А. Ф. Иоффе.

Платина и палладий обладают отрицательной термоэлектродвижущей силой и являются электронными проводниками тока.

Термоэлектрический метод был применен для исследования чистоты металла. До настоящего времени критерием чистоты платины служил температурный коэффициент электросопротивления. Термоэлектрический метод оказался более чувствительным критерием чистоты платины для установления спектрально-неопределимых примесей. Кроме того, термоэлектрический метод является технически легко осуществимым способом.

Исследование термоэлектрических свойств родия показало, что точка полиморфного превращения лежит при 1030°C . Однако, при исследовании его сплавов этому вопросу не уделялось должного внимания.

В настоящей работе термоэлектрический метод применен также к изучению превращений в чистых железе, кобальте и никеле.

Термоэлектрические свойства, зависящие от свойств носителей тока, изменяются в зависимости от температуры подобно термодинамическим функциям металла и сами являются термодинамическими функциями.

Термоэлектрический метод применен к исследованию превращений первого рода, проходящих при постоянной температуре. В наших опытах были изучены превращения $\beta \rightleftharpoons \gamma$ железа, $\alpha \rightleftharpoons \beta$ кобальта, $\alpha \rightleftharpoons \beta$ родия.

Наряду с этими примерами рассмотрен также переход первого рода $\gamma \rightleftharpoons \delta$ железа (по данным Гетца).

Сопоставляя изменения термоэлектрических величин и термодинамических функций металлов в точках переходов, не трудно заметить, что переходы первого рода бывают двух типов.

Для первого типа превращений первого рода характерно скачкообразное возрастание абсолютной термоэлектродвижущей силы в точке перехода. К этому типу принадлежат переходы $\gamma \rightarrow \delta$ железа и $\alpha \rightarrow \beta$ кобальта.

Второй тип превращений первого рода сопровождается скачкообразным уменьшением абсолютной термоэлектродвижущей силы. Сюда относятся переходы $\beta \rightarrow \gamma$ железа и $\alpha \rightarrow \beta$ родия.

В нашем исследовании изучены также превращения второго рода: переход железа, кобальта и никеля в немагнитное состояние. Термоэлектрические свойства и в этих случаях изменяются подобно термодинамическим функциям металла.

При нагревании теплоемкость металла и электродвижущая сила Томсона быстро возрастают и в точке перехода скачкообразно уменьшаются.

На политерме абсолютной термоэлектродвижущей силы в точке перехода наблюдается излом кривой, так как энтропии в точке перехода второго рода для обеих фаз одинаковы.

Исследование термоэлектрических свойств сплавов.

Термоэлектрический метод применен нами в качестве метода физико-химического анализа к исследованию систем золото-серебро, платина-палладий, палладий-золото, палладий-серебро, платина-золото, платина-серебро, палладий-родий, палладий-медь, платина-медь.

Золото и серебро неограниченно растворимы в жидком и твердом состоянии. Сплавы образованы термоэлектрически положительными компонентами. Абсолютная термоэлектродвижущая сила в системе золото-серебро изменяется по плавной кривой с минимумом.

Сплавы платины с палладием образованы термоэлектрически отрицательными компонентами, неограниченно растворимыми друг в друге. Абсолютная термоэлектродвижущая сила изменяется по кривой с максимумом.

В системах палладий-золото и палладий-серебро до настоящего времени считалось общепризнанным, что компоненты неограниченно взаиморастворимы. Однако подробный анализ изменения электродвижущей силы Томсона и температурного коэффициента электросопротивления показывает, что в области диаграмм около 40—60 атомных % палладия наблюдается разрыв сплошности твердых растворов.

Золото и серебро являются термоэлектрически положительными металлами, палладий обладает большой отрицательной термоэлектродвижущей силой. Изотермы абсолютной термоэлектродвижущей силы для этих систем имеют глубокий минимум.

В системах платина-золото и платина-серебро наблюдается ограниченная растворимость в твердом состоянии. Затвердевание сплавов сопровождается перитектической реакцией.

Компоненты имеют разные знаки абсолютной термоэлектродвижущей силы.

В системе платина-золото изотермы абсолютной термоэлектродвижущей силы имеют глубокий минимум.

В системе платина-серебро изотермы абсолютной термоэлектродвижущей силы имеют синусоидальную форму.

В системе палладий-родий наблюдается неограниченная взаимная растворимость палладия и β родия.

Исследование термоэлектрических явлений в сплавах палладия с родием совместно с другими методами физико-химического анализа позволило установить границы растворимости палладия и α родия.

От комнатной температуры до 900°C наблюдается гетерогенная смесь в области от 20 до 80 вес. % родия.

Переход от гетерогенной смеси к гомогенному твердому раствору сопровождается изломом на кривых абсолютной термоэлектродвижущей силы.

Электродвижущая сила Томсона быстро падает и в критической точке скачкообразно увеличивается. Форма кривой электродвижущей силы Томсона подобна политерме теплоемкости в случае переходов второго рода.

Изотермы абсолютной термоэлектродвижущей силы в области β твердого раствора изменяются по кривой с максимумом, также как для платины с палладием.

При температурах ниже точки полиморфного превращения родия изотермы имеют более сложную форму.

В системах палладий-медь и платина-медь, пользуясь термоэлектрическим методом, в сочетании с исследованиями электросопротивления и его температурного коэффициента, удалось установить существование новых химических соединений Pd_3Cu_5 , PdCu_5 и PtCu_5 .

Подтверждается существование химического соединения PtCu , установленного Н. С. Курнаковым и В. А. Немилковым.

Образование химических соединений PdCu , PdCu_3 и PtCu_3 , нашими опытами не подтверждается.

На изотермах абсолютной термоэлектродвижущей силы наблюдаются максимумы для соединений Pd_3Cu_5 и PdCu_5 , минимум для PtCu и излом для PtCu_5 .

Процессы разупорядочения кристаллических решеток соединений Pd_3Cu_5 , PdCu_5 и PtCu_5 представляют собою переходы первого рода, проходящие при постоянной температуре и сопровождающиеся

скачкообразным уменьшением абсолютной термоэлектродвижущей силы, подобно переходу $\beta \rightarrow \gamma$ железа.

Процесс разупорядочения структуры кристаллической решетки соединения PtCu представляет собою переход второго рода, аналогично магнитными превращениями железа, кобальта и никеля. Поллитерма электродвижущей силы Томсона в этом случае изменяется так же как поллитерма теплоемкости металла при переходах второго рода.

Изменение абсолютной термоэлектродвижущей силы в зависимости от состава при температурах выше точек разупорядочения структуры кристаллических решеток соединений для системы палладий-медь происходит по плавной кривой с минимумом, так же как это наблюдается для сплавов палладий-серебро, палладий-золото и платина-золото.

В системе платина-медь, состоящей, как и в предыдущем случае, из термоэлектрически отрицательной платины и положительной меди наблюдается синусоидальная форма кривой абсолютной термоэлектродвижущей силы в зависимости от состава при температурах выше точек превращения.

Исследование термоэлектрических свойств позволило определить разность электрических потенциалов между фазами, находящимися в равновесии.

В случае переходов первого рода разность электрических потенциалов между фазами, находящимися в равновесии, определяется величиной скачка термоэлектрического потенциала в точке перехода и представляет собой электродвижущую силу Пельтье, возникающую при соприкосновении обеих фаз.

В двойных системах разность электрических потенциалов между фазами, находящимися в равновесии, в случае ограниченной растворимости компонентов, определяется из изотермы термоэлектрического потенциала.

Для систем платина-золото и платина-серебро в гетерогенных областях разность электрических потенциалов фаз, находящихся в равновесии, в первом приближении пропорциональна квадрату абсолютной температуры.

Такая же зависимость наблюдается для сплавов палладия с родием до 200°C. Выше этой температуры наблюдается отклонение от установленной зависимости, так как с повышением температуры наблюдается переход от гетерогенной смеси двух фаз к гомогенному твердому раствору. Очевидно, в критической точке разность потенциалов будет равна нулю. Разность электрических потенциалов между фазами создает дополнительный фактор, влияющий на равновесие фаз.

Выводы

Для исследования термоэлектрических явлений в металлах и сплавах применены электрические методы измерения. Для изучения превращений, проходящих в твердом состоянии, термоэлектродвижущая сила изучалась с помощью пирометра Н. С. Курнакова. Этот способ выгодно отличался от других методов объективностью отсчета. Непрерывность кривой записи на фотографической бумаге позволила исследовать процессы изменения термоэлектрических эффектов в зависимости от температуры во всей полноте и одновременно представлялось возможным определить температуры превращения.

В качестве электрода сравнения применялась платина с известными термоэлектрическими свойствами. Это позволило определить абсолютные значения термоэлектрических величин металлов и сплавов.

Располагая металлами высокой чистоты, удалось получить наиболее достоверные термоэлектрические характеристики для золота, серебра, платины, палладия, родия, железа, кобальта и никеля.

Термоэлектрический метод применен для определения чистоты платины.

Термоэлектрический метод применен в качестве метода физико-химического анализа к исследованию системам: золото-серебро, платина-палладий, палладий-золото, палладий-серебро, платина-золото, платина-серебро, палладий-родий, палладий-медь и платина-медь. Установлены следующие общие закономерности изменения абсолютной термоэлектродвижущей силы в двойных системах:

При сплавлении двух металлов, имеющих одинаковые знаки термоэлектродвижущей силы, наблюдается уменьшение абсолютного значения абсолютной термоэлектродвижущей силы. Если оба компонента термоэлектрически положительны, то абсолютная термоэлектродвижущая сила изменяется по кривой с минимумом. Если оба компонента термоэлектрически отрицательны, то абсолютная термоэлектродвижущая сила изменяется по кривой с максимумом.

При сплавлении металлов, имеющих разные знаки абсолютной термоэлектродвижущей силы, изотермы имеют глубокий минимум или синусоидальную форму кривой.

Во всех случаях при прибавлении какого-либо компонента к термоэлектрически положительному металлу наблюдается падение величины, абсолютной термоэлектродвижущей силы.

Прибавление второго компонента к термоэлектрически отрицательному металлу может вызвать как увеличение, так и уменьшение абсолютной термоэлектродвижущей силы в зависимости от природы добавляемого компонента.

Неограниченная растворимость на всем протяжении concentra-

ций и температур в рассмотренных нами случаях наблюдается только для металлов, имеющих одинаковые знаки абсолютной термоэлектродвижущей силы. Однако, это положение имеет много исключений.

В системах, состоящих из компонентов, имеющих разные знаки абсолютной термоэлектродвижущей силы, можно ожидать разрыва сплошности твердых растворов или образования промежуточных фаз.

Подробный анализ термоэлектрических свойств сплавов палладия с золотом, палладия с серебром и палладия с родием позволил установить разрыв сплошности твердых растворов в этих системах.

Применение термоэлектрического метода совместно с исследованием электросопротивления дало возможность установить новые химические соединения Pd_3Cu_5 , $PdCu_5$ и $PtCu_5$. Подтверждено существование соединения $PtCu$. Установленные предыдущими авторами соединения $PdCu$, $PdCu_3$ и $PtCu_3$, нашими опытами не подтверждаются.

С помощью пирометра Н. С. Курякова был произведен анализ превращений, проходящих в металлах и сплавах, и было установлено, что превращения первого рода бывают двух типов: сопровождающиеся скачкообразным возрастанием абсолютной термоэлектродвижущей силы ($\gamma \rightarrow \delta$ железо, $\alpha \rightarrow \beta$ кобальт) и сопровождающиеся скачкообразным уменьшением абсолютной термоэлектродвижущей силы ($\beta \rightarrow \gamma$ железо, $\alpha \rightarrow \beta$ родий, процессы разупорядочения структур кристаллических решеток химических соединений Pd_3Cu_5 , $PdCu_5$ и $PtCu_5$).

При переходах второго рода электродвижущая сила Томсона в зависимости от температуры изменяется подобно теплоемкости металла, возрастает до максимума и в точке Кюри скачкообразно уменьшается.

Установлено, что процесс разупорядочения структуры кристаллической решетки химического соединения $PtCu$ является типичным переходом второго рода, подобным переходу $\alpha \rightarrow \beta$ железа и потере магнитных свойств никеля и кобальта.

Переход от гетерогенной смеси двух фаз к гомогенному твердому раствору в системе палладий-родий наблюдаются явления, аналогичные превращениям второго рода.

Исследование термоэлектрических свойств позволило определить разность электрических потенциалов между фазами, находящимися в равновесии, для случаев переходов первого рода в чистых металлах и в процессах упорядочения структур кристаллических решеток химических соединений, а также при равновесии насыщенных твердых растворов в двойных сплавах.

Т-06287. От 10/XI-54 г. Объем 1 п. л. Тираж 150. Заказ 4709.

Типография «Тревога», Павловская, 8.