

А. А. РУДНИЦКИЙ, Р. С. ПОЛЯКОВА и И. И. ТЮРИН

### О ПОЛИМОРФНЫХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ РОДИЯ

Родий был открыт Волластоном в 1803 г. Первые указания на полиморфизм родия были даны Менденхелем и Ингерсолом [1] в 1908 г., которые наблюдали изменение лучеиспускания родия при температуре около  $1050^{\circ}$ . Егер и Розенбом [2] наблюдали максимум теплоемкости родия в интервале температур  $1100-1200^{\circ}$ . Диксон [3] установил скачкообразное изменение электросопротивления и термоионной эмиссии около  $1100^{\circ}$ . Рентгеновские исследования Егера и Закстра [4] дают указания на существование двух модификаций родия:  $\alpha$ -родия, устойчивого ниже  $1200^{\circ}$ , имеющего простую кубическую решетку с параметром  $9,211 \text{ \AA}$ , и  $\beta$ -родия, устойчивого выше  $1200^{\circ}$ , имеющего кубическую гранцентрированную решетку с параметром  $3,7957 \text{ \AA}$ .

Бут и Диксон [5], исследуя термоэлектродвижущую силу родия в паре с платиной, установили температуру полиморфного превращения  $1091^{\circ}$ . Однако применяемый ими метод измерения интегральной термоэлектродвижущей силы не достаточно точен, так как изменение термоэлектродвижущей силы в точке превращения родия весьма невелико. Венсел и Тукерман [6] подвергли справедливой критике математическую обработку результатов Бута и Диксона, но без достаточных оснований отрицали существование полиморфных превращений родия.

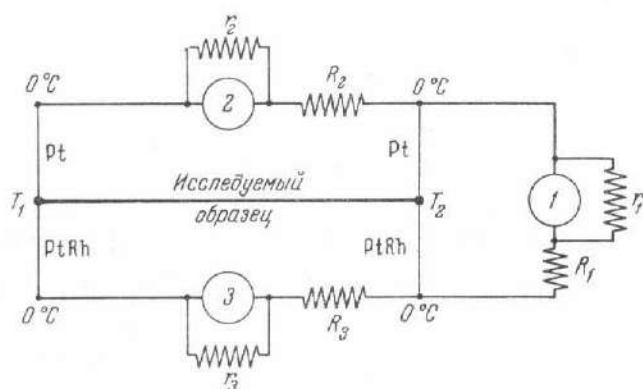
Для исследования применялся технический родий, содержащий не более  $0,02\%$  примесей. Родий расплавляли в печи высокой частоты в корундовом тигле и насыщали в фарфоровую трубочку. Полученную палочку родия длиной около  $20 \text{ мм}$  отжигали при  $1000^{\circ}$  и затем исследовали ее термоэлектрические свойства.

Измерение абсолютной термоэлектродвижущей силы при помощи потенциометра описано автором в прежней работе [7]. Однако из-за весьма малого изменения термоэлектродвижущей силы родия в точке превращения этот метод не дал исчерпывающих результатов. Чтобы достаточно точно судить о температуре полиморфного превращения родия, применяли пирометр Курнакова.

Запись кривых термоэлектродвижущих сил производили при помощи трех зеркальных гальванометров. Принципиальная схема измерения приведена на фиг. 1.

К концам исследуемого образца родия приваривали две одинаковые платина — платинородиевые терморяды. Гальванометр 1 регистрировал температуру спая  $T_2$ , гальванометр 2 — термоэлектродвижущую силу родия в паре с платиной  $\Delta E_A$ , гальванометр 3 — термоэлектродвижущую силу родия в паре с платинородиевым сплавом —  $\Delta E_B$ ;  $r_1$ ,  $r_2$  и  $r_3$

означают критические сопротивления гальванометров;  $R_1$ ,  $R_2$  и  $R_3$  — магазины сопротивлений, служащие для регулировки отклонений гальванометров.



Фиг. 1. Принципиальная схема измерения дифференциальной термоэлектродвижущей силы пирометром Куриакова

Сопротивления  $R_2$  и  $R_3$  подбирались таким образом, чтобы отклонения гальванометров 2 и 3— $A_2$  и  $A_3$  были пропорциональны электродвижущим силам:

$$\begin{aligned}\Delta E_a &= a A_2, \\ \Delta E_b &= a A_3.\end{aligned}$$

Коэффициент пропорциональности  $a$  в обоих случаях подбирали строго одинаковым:

$$a = \frac{E_a}{A_2} = \frac{E_b}{A_3}.$$

У нас  $a = 10$  мкв/мм.

При таком соотношении разность температур спаев определяли из уравнения

$$\Delta T = \frac{\Delta E_c}{e_c} = \frac{\Delta E_b - \Delta E_a}{e_c} = \frac{a(A_3 - A_2)}{e_c},$$

где  $e_c$  — дифференциальная термоэлектродвижущая сила платина — платинородневой термонары

$$e_c = \frac{dE}{dT},$$

а

$$\Delta E_c = \Delta E_b - \Delta E_a$$

— электродвижущая сила платина — платинородневой термонары, соответствующая разности температур  $\Delta T$ .

Дифференциальную термоэлектродвижущую силу исследуемого образца в паре с платиной определяли из уравнения

$$e_{\text{Pt-Rh}} = \frac{\Delta E_a}{\Delta T} = \frac{\Delta E_a}{\Delta E_b - \Delta E_a} e_c = \frac{A_2}{A_3 - A_2} e_c.$$

Таким образом, можно производить вычисления, не переводя отклонений гальванометров в микровольты.

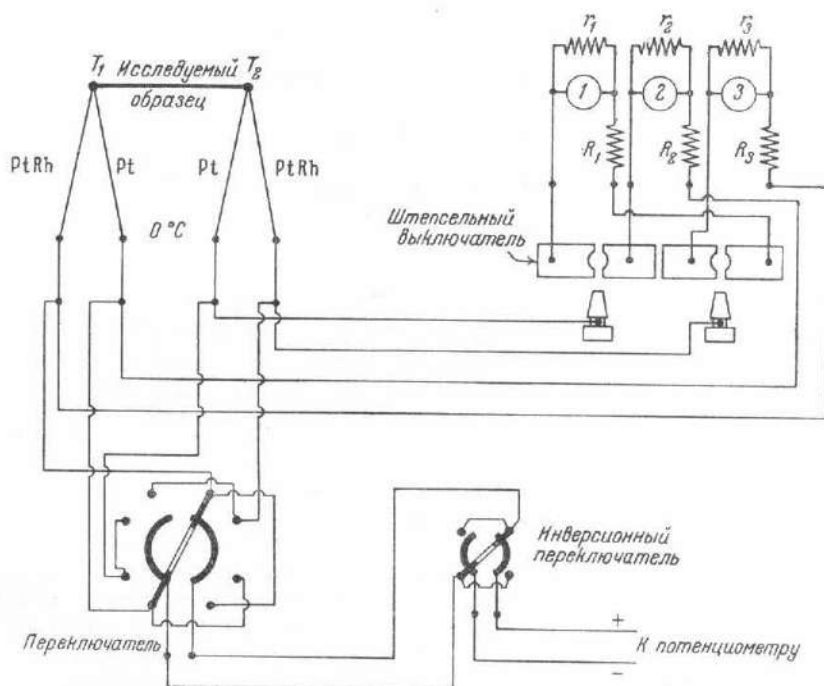
Абсолютную термоэлектродвижущую силу определяли из уравнения

$$\varepsilon_{Rh} = \varepsilon_{Pt} + e_{Pt-Rh},$$

где  $\varepsilon_{Pt}$  — абсолютная термоэлектродвижущая сила платины.

Вычисленное значение  $\varepsilon_{Rh}$  относилось к средней температуре исследуемого образца:

$$T_{cp} = \frac{T_1 + T_2}{2} = T_2 - \frac{T_2 - T_1}{2}.$$



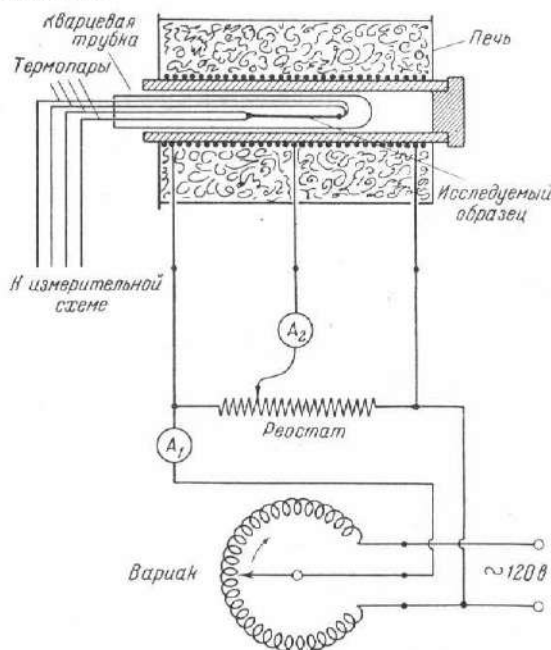
Фиг. 2. Схема измерения дифференциальной термоэлектродвижущей силы

С целью градуировки гальванометров и проверки работы пирометра к термопарам присоединяли потенциометр, как показано на фиг. 2.

Платина—платинородиевые термопары точно градуировали по потенциометру и точкам плавления чистых металлов. Была определена и дифференциальная термоэлектродвижущая сила термопар. Абсолютную термоэлектродвижущую силу платины, входящей в термопары, определяли, сравнивая ее со спектрально чистой медью [7].

Исследуемый образец вместе с приваренными термопарами помещали в кварцевой трубке в печь с платиновым нагревателем. Обмотка печи имела три вывода, как показано на фиг. 3. Печь шунтировали реостатом. Средний вывод обмотки присоединяли к движку реостата. Если в амперметре  $A_2$  не было тока — вся обмотка печи нагревалась одинаковым током. Когда перемещали движок реостата влево, в правой части печи было больше тока, чем в левой, на величину, указываемую амперметром  $A_2$ . При этом правый спай исследуемого образца нагревался до более

высокой температуры, чем левый. Перемещение движка реостата вправо давало обратное направление теплового потока в исследуемом образце, горячий и холодный спай менялись местами, и термоэлектрические токи изменяли направление.



Фиг. 3. Схема включения печи

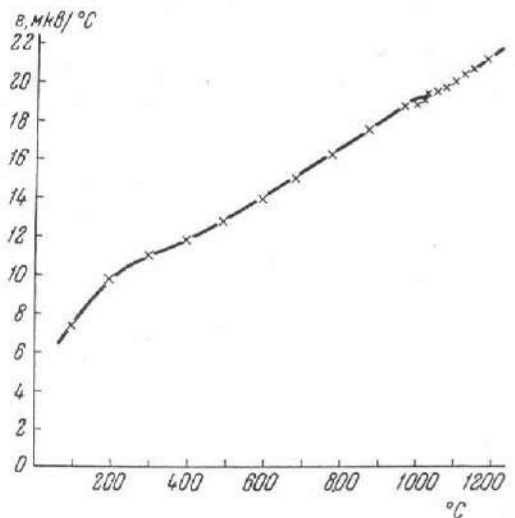
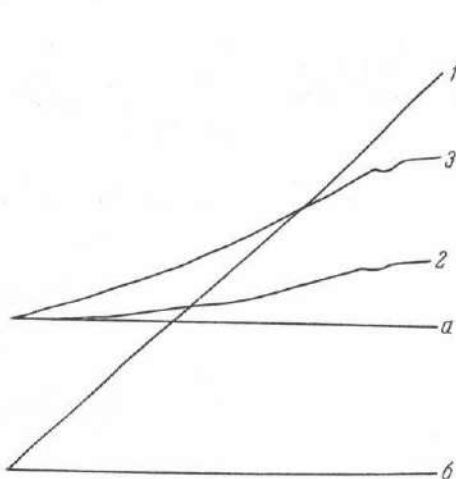
Для записи кривых нагревания термоэлектродвижущих сил предварительно на клеммах печи устанавливали при помощи лабораторного автотрансформатора (вариака) напряжение около 50 в, затем движок вариака перемещали мотором Уоррена с таким расчетом, чтобы за 40 мин. достигалась температура 1200°. С соответствующей скоростью вращали барабан пирометра Курнакова. Этим способом достигался равномерный нагрев исследуемого образца. Разность температур спаев в процессе опыта постепенно возрастала.

На фиг. 4 изображена запись термоэлектродвижущей силы родия на пирометре Курнакова. Вычисление термоэлектродвижущей силы производили, как указано выше. Опыт производили дважды при различных направлениях теплового потока в образце. Ввиду малой длины образца и достаточной гомогенности родия получены вполне сходные результаты. Для проверки правильности полученных значений было произведено несколько измерений при помощи потенциометра. Кривые, записанные пирометром Курнакова, отражают не только количественную сторону термоэлектрических эффектов в образце, но являются также дифференциальными кривыми, отражающими тепловой эффект перехода металла из одной модификации в другую, так как цепи гальванометров 2 и 3 (фиг. 1) являются цепями дифференциальных термопар: Pt — Rh — Pt и PtRh — Rh — PtRh.

Из полученных кривых видно, что тепловой эффект перехода родия из одной модификации в другую ничтожно мал.

Температура превращения  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  равна 1030°.

Значения дифференциальной термоэлектродвижущей силы родия в паре с платиной, полученные из опыта, приведены в табл. 1 и на фиг. 5.



Фиг. 4. Запись на пиromетре Курнакова термоэлектродвижущей силы родия

Фиг. 5. Дифференциальная термоэлектродвижущая сила родия в паре с платиной

1—изменение температуры в зависимости от времени; 2—изменение термоэлектродвижущей силы Rh в паре с Pt; 3—изменение термоэлектродвижущей силы Rh в паре с PtRh; а—нулевое положение гальванометров 2 и 3 (фиг. 1); б—нулевое положение гальванометра 1 (фиг. 1)

Родий в паре с платиной от 0 до 1200° развивает положительную термоэлектродвижущую силу.

Таблица 1  
Дифференциальная термоэлектродвижущая сила родия

°С	В паре с Pt		°С	В паре с Pt	
	Абсолютная т. э. д. с.			Абсолютная т. э. д. с.	
	мкВ/°С			мкВ/°С	
98	+ 7,38	+0,79	1029	+19,51	-2,00
196	+ 9,72	+0,60	1046	+19,60	-2,16
294	+10,94	+0,08	1064	+19,83	-2,19
393	+11,72	-0,57	1080	+20,11	-2,14
491	+12,77	-0,94	1104	+20,43	-2,17
588	+14,00	-1,12	1124	+20,75	-2,14
687	+15,07	-1,48	1129	+20,85	-2,11
784	+16,40	-1,56	1154	+21,05	-2,28
882	+17,74	-1,64	1189	+21,60	-2,23
980	+19,02	-1,72			

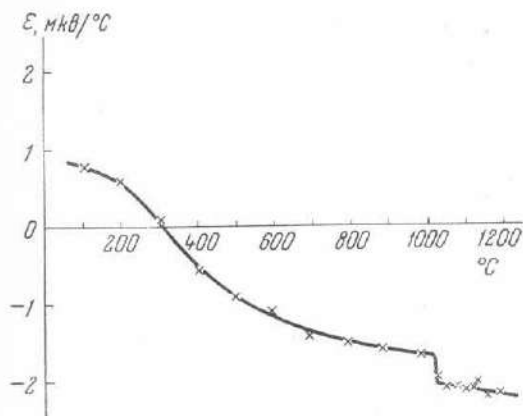
На фиг. 6 приведена кривая абсолютной термоэлектродвижущей силы родия. От 0 до 300° она положительна. При повышении температуры ее значения плавно падают, и при 1030° наблюдается скачкообразное изменение абсолютной термоэлектродвижущей силы, связанное с переходом  $\alpha$ -родия в  $\beta$ -родий.

Электродвижущую силу Томсона определяли из уравнения

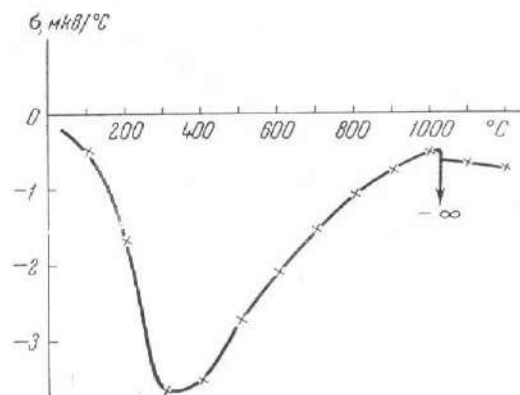
$$\sigma = T \frac{d\varepsilon}{dT},$$

где  $T$  — абсолютная температура.

Производную термоэлектродвижущей силы родия по температуре определяли путем геометрического дифференцирования.



Фиг. 6. Абсолютная термоэлектродвижущая сила родия



Фиг. 7. Электродвижущая сила Томсона для родия

Значения электродвижущей силы Томсона приведены в табл. 2 и на фиг. 7.

Таблица 2

Термоэлектрические свойства

°C	°C		°C	°C	
	мВ/°C			мВ/°C	
	ε	σ		ε	σ
100	+0,82	-0,49	800	-1,58	-1,07
200	+0,62	-1,70	900	-1,66	-0,76
300	+0,10	-1,36	1000	-1,72	-0,51
400	-0,56	-3,50	1030	-1,74	-0,52
500	-0,97	-2,70	1030	-2,45	-0,65
600	-1,27	-2,10	1100	-2,18	-0,69
700	-1,46	-1,56	1200	-2,24	-0,74

От 0 до 1200° электродвижущая сила Томсона имеет отрицательные значения и при переходе α-родия в β-родий принимает значение  $-\infty$ .

ВЫВОДЫ

1. Разработан метод исследования термоэлектрических явлений в металлах при помощи пирометра Курнакова. Применение этого метода позволило определить температуру полиморфного превращения родия  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  1030°.

2. Полученные значения термоэлектродвижущей силы близки по своей величине к данным Бута и Диксона [5], однако примененный ими метод

измерения интегральной термоэлектродвижущей силы не является достаточно точным, так как в данном случае изменение термоэлектродвижущей силы в точке превращения ничтожно мало.

Метод дифференциальной термоэлектродвижущей силы дает более точные результаты, а применение пирометра Курнакова позволяет безошибочно определить характер кривой изменения термоэлектродвижущей силы в зависимости от температуры и совершенно отчетливо указывает на точку превращения с точностью до  $\pm 5^\circ$ .

Поступило в редакцию  
10 ноября 1953 г.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. С. Е. Mendenhall а. L. R. Ingersoll. *Phil. Mag.*, 1908, 15, 205.
2. F. M. Jeager а. E. Rosenbohm. *Proc. Akad. Amsterdam*, 1931, 34, 85.
3. E. T. Dixon. *Phys. Rev.*, 1931, 38, 6.
4. F. M. Jeager а. J. E. Zanstra. *Proc. Akad. Amsterdam*, 1931, 34, 15.
5. E. T. Booth а. E. H. Dixon. *Rev. Scient. Instr.*, 1937, 8, 381.
6. H. F. Wensel а. L. B. Tuckermann. *Rev. Scient. Instr.* 1938, 9, 237.
7. А. А. Рудницкий. *Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР*, 1952, вып. 27, 227.