

А. А. РУДНИЦКИЙ

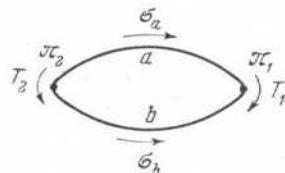
**МЕТОД АБСОЛЮТНЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРОДВИЖУЩИХ СИЛ
И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ К ИЗУЧЕНИЮ ПРЕВРАЩЕНИЙ
В СПЛАВАХ МЕДЬ — ПАЛЛАДИЙ**

Термодинамическая теория термоэлектрических явлений была дана в 1856 г. Томсоном [1], который показал, что интегральная термоэлектродвижущая сила термопары (фиг. 1) выражается уравнением

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

где π_2 — электродвижущая сила Пельтье, возникающая в горячем спае термопары при температуре T_2 на границе двух проводников a и b ; π_1 — электродвижущая сила Пельтье в холодном спае при температуре T_1 ; σ_a и σ_b — электродвижущие силы Томсона, возникающие в неоднородно нагретых проводниках термопары, выражаемые в вольтах на 1°C падения температуры по длине проводника.

Согласно термодинамической теории Томсона имеем два уравнения:



Фиг. 1. Схема термопары

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

и

$$\frac{d^2E}{dT^2} = \frac{\sigma_b}{T} - \frac{\sigma_a}{T},$$

где T — абсолютная температура.

Нернст [2], интегрируя второе уравнение Томсона от абсолютного нуля и предполагая, что $\frac{dE}{dT} = 0$ при $T = 0$ получил

$$\frac{dE}{dT} = \int_0^T \frac{\sigma_b}{T} dT - \int_0^T \frac{\sigma_a}{T} dT. \quad (1)$$

Экспериментальная проверка этих данных, проведенная многими авторами на протяжении многих десятков лет, подтвердила правильность теории Томсона — Нернста.

Выражение $\int_0^T \frac{\sigma}{T} dT$ носит название абсолютной термоэлектродвижущей силы металла, выражается в вольтах на 1°C и может быть легко определено из уравнения Нернста, если известна абсолютная термоэлектродвижущая сила металла, который служит электродом сравнения.

В литературе имеются наиболее точные данные об абсолютной термоэлектродвижущей силе спектрально чистой меди фирмы Хильгера. Г. Борелиус [3], используя свои работы и работы других авторов, дал значения абсолютной термоэлектродвижущей силы меди от абсолютного нуля до 200° . Ништром [4] дополнил эти данные до 900° . Сопоставляя результаты, полученные Борелиусом и Ништромом, можно принять с достаточной точностью, что абсолютная термоэлектродвижущая сила меди в пределах от 0 до 900° изменяется согласно уравнению

$$e = 1,722 + 0,00534 t. \quad (2)$$

На фиг. 5 приведена кривая абсолютной термоэлектродвижущей силы меди в соответствии с этим уравнением и нанесены экспериментальные точки по данным Борелиуса и Ништрома.

Платина также неоднократно подвергалась исследованию, но приведенные данные Борелиуса [3] и Ништрома [4] менее точны и авторы не уверены в чистоте металла.

Подробное исследование термоэлектродвижущей силы систем металлических сплавов было впервые произведено Н. Н. Тутуриным [5], который установил, что при образовании механических смесей наблюдается прямолинейное изменение термоэлектродвижущей силы в зависимости от состава. При образовании твердых растворов наблюдаются кривые, имеющие плавный максимум или минимум. Образование интерметаллических соединений характеризуется сингулярными точками минимум или максимум.

Работы Рудольфи [6] и Гейбеля [7] подтвердили данные Тутурина. В ряде работ В. А. Немилова с сотрудниками [8] при изучении твердых растворов сплавов благородных металлов показано, что в двойных системах кривая состав — свойство имеет плавный минимум или максимум, а в тройной системе наблюдаются более сложные зависимости.

Всякое изменение фазового состояния металла или сплава отражается на термоэлектрических свойствах. Исследования Я. Дорфмана и Р. Януса [9] показали, что магнитное превращение никеля сопровождается скачкообразным изменением σ и, следовательно, на кривой $\frac{dE}{dT} = f(T)$ наблюдается перегиб. Бургесс [10] наблюдал такое же явление при магнитном превращении железа. По данным Бургесса, а также Гетца [11], превращения $\beta \rightleftharpoons \gamma$ и $\gamma \rightleftharpoons \delta$ в железе сопровождаются скачкообразным изменением $\frac{dE}{dT}$. При этом σ принимает бесконечное значение, а на кривой $E = f(T)$ наблюдается перегиб.

Непосредственное измерение σ и π производится калориметрическим путем и связано с серьезными экспериментальными трудностями, так как значения их невелики. Измерения E и $\frac{dE}{dT}$ могут быть произведены при помощи потенциометра с большой точностью.

Интегральная термоэлектродвижущая сила E определяется следующим образом: составляется термопара из исследуемого образца и электрода сравнения, которым служит обычно чистый металл — платина или медь. Холодный

спай поддерживается при 0° , горячий спай приваривается к градуированной термопаре и нагревается в печи. Развиваемая термоэлектродвижущая сила определяется измерительным прибором. Этот способ очень прост, но применим только для пластичных металлов, которые возможно протянуть в длинные проволоки.

Измерение производной можно делать на образцах длиной 2—3 см. К концам исследуемого образца X привариваются две одинаковые термопары, как показано на фиг. 2. Образец вместе с термопарами помещается в печь, в которой имеется некоторый градиент температуры. Термопары служат для измерения температур концов образца и одна из термопарных проволок служит электродом сравнения с исследуемым образцом. При некоторой небольшой разности температур $T_2 - T_1 = \Delta T$ между концами $a - a$ возникает термоэлектродвижущая сила

$$\Delta E = \int_{T_1}^{T_2} e dT,$$

где $e = \frac{dE}{dT}$ — производная термоэлектродвижущей силы по температуре термопары электрод сравнения — исследуемый образец, соответствующая средней температуре $\frac{T_2 + T_1}{2}$.

Если функция $e = f(T)$ линейна, то

$$e = \frac{\Delta E}{\Delta T}.$$

Отсутствие линейности вносит некоторую ошибку, тем большую, чем больше разность температур, и чем больше кривизна функции $e = f(T)$. Разность температур может быть измерена дифференциальным способом. Измеряя электродвижущую силу между точками $a - a$, получаем значение ΔE_a — электродвижущую силу пары платина — исследуемый образец; измерение между точками $b - b$ даст ΔE_b — электродвижущую силу пары платинородий — исследуемый образец. Разность этих значений

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

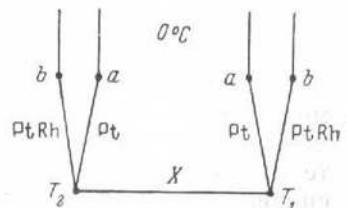
представляет собой электродвижущую силу платина — платинородиевой термопары, соответствующую разности температур ΔT .

Производная электродвижущей силы платина — платинородиевой термопары равняется

$$e_{Pt-PtRh} = \frac{\Delta E_c}{\Delta T},$$

откуда легко определить разность температур

$$\Delta T = \frac{\Delta E_c}{e_{Pt-PtRh}}.$$



Фиг. 2. Принципиальная схема измерения $\frac{dE}{dT}$

Таким образом, производная термоэлектродвижущей силы пары платина — исследуемый образец определяется из уравнения

$$e_{\text{Pt}-X} = \frac{\Delta E_a}{\Delta E_b - \Delta E_a} \cdot e_{\text{Pt}-\text{PtRh}}. \quad (3)$$

Полученное значение должно быть отнесено к средней температуре

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

Этот метод требует применения двух совершенно одинаковых термопар, составленных из гомогенных проволок. Неоднородность исследуемого образца может быть легко проверена, если изменять направление температурного градиента в образце. В случае неоднородности исследуемого сплава получаются две несовпадающие кривые $e = f(T)$. Однако вследствие небольшой длины образца неоднородность не оказывается на измерениях. Всякое измерение термоэлектродвижущей силы дает значение разности электродвижущих сил исследуемого образца и электрода сравнения согласно уравнению Томсона — Нернста. Если в качестве электрода сравнения пользоваться чистой медью, для которой абсолютная термоэлектродвижущая сила мала и ее изменение с температурой линейно, то не наблюдается значительного искажения кривой $e = f(T)$. Однако выше 300° происходит интенсивное окисление меди, и электрод сравнения выходит из строя. Удобнее пользоваться платиной, которая вполне устойчива при высоких температурах. Абсолютная термоэлектродвижущая сила платины отрицательна и является линейной функцией температуры только выше $300—350^\circ$. Ниже этой температуры кривая имеет значительный изгиб и искажает форму кривой термоэлектродвижущей силы исследуемого образца. Поэтому для изучения термоэлектрических явлений в сплавах следует исключать из полученных данных абсолютную электродвижущую силу электрода сравнения и пользоваться значениями абсолютной термоэлектродвижущей силы исследуемых образцов.

Определение абсолютной термоэлектродвижущей силы позволяет также сделать все измерения сравнимыми между собой. К сожалению, большинство авторов, занимавшихся ранее этим вопросом, пользовалось в качестве электрода сравнения металлами и сплавами неизвестной чистоты и обладающими совершенно неопределенной термоэлектродвижущей силой. Часто применялись медь, платина, никель, железо, манганин, константан и другие. Метод абсолютных термоэлектродвижущих сил был применен для изучения превращений в сплавах палладия с медью.

Впервые система палладий — медь была изучена Рулером [12], который установил, что компоненты неограниченно растворимы друг в друге. В дальнейшем многими авторами были обнаружены превращения, происходящие в твердом состоянии. Борелиус, Иогансон и Линде [13] нашли, что в процессе охлаждения твердых растворов образуются химические соединения PdCu и PdCu_3 . Однако подробные исследования В. А. Немилова, А. А. Рудницкого и Р. С. Поляковой [14], произведенные методами дифференциального термического анализа, твердости, электросопротивления и его температурного коэффициента и сопровождавшиеся химическими анализами сплавов, показали, что при охлаждении из твердого раствора образуются химические соединения Pd_3Cu_5 и PdCu_5 .

Термоэлектродвижущая сила системы палладий — медь была изучена Хольгерсоном и Зеднитром [15]; однако положение сингулярных точек

ими было определено неверно вследствие малого количества сплавов и отсутствия химических анализов.

Для настоящего исследования были взяты сплавы, применявшиеся автором в предыдущей работе [14]. Для измерения температуры употреблялись платина — родиевые термопары. В качестве электрода сравнения применялась термопарная платина. Из чистой платины и родия были приготовлены проволоки диаметром 0,5 мм. Для отжига термопарные проволоки нагревались током в течение 4 час. до 1300°. Такой способ отжига обеспечил высокую гомогенность проволоки.

Для проверки гомогенности проволока прощускалась через горизонтальную печь, нагретую до 1000°. Концы ее присоединялись к потенциометру. Полученная негомогенность для платины не превышала ± 2 мкв и для платинородиевой проволоки ± 4 мкв.

Термопары градуировались по температурам плавления нафталина, олова, свинца, цинка, сурьмы и меди в тиглях диаметром 30 мм и высотой 10 мм. Температура холодного спая поддерживалась 0°. Трехкратная градуировка каждой из двух изготовленных термопар показала, что вероятная ошибка измерения не превышает ± 2 мкв, что составляет около $\pm 0,2$ °. Результаты градуировки приведены в табл. 1.

Таблица 1

Материал	Температура плавления, °С	Термоэлектродвижущая сила E , мкв
Нафталин	80,4	502
Олово	234,9	1746
Свинец	327,3	2643
Цинк	419,4	3556
Сурьма	630,5	5776
Медь	1083,0	11126

Из этих данных было установлено, что термоэлектродвижущая сила термопар изменяется в пределах от 0 до 300° по уравнению

$$E = 5,406 t + 0,0116 t^2 - 0,00001053 t^3$$

и выше 300° по уравнению

$$E = -334 + 8,448 t + 0,00197 t^2.$$

Дифференцируя эти уравнения, находим производные от 0 до 300°:

$$e = 5,406 + 0,0232 t - 0,00003159 t^2$$

и выше 300°

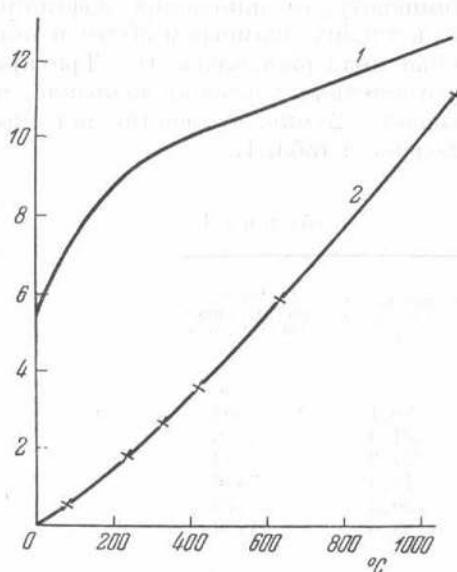
$$e = 8,448 + 0,00394 t.$$

Градуировка термопары приведена в табл. 2 и на фиг. 3, где приведены также и значения производной.

Таблица 2

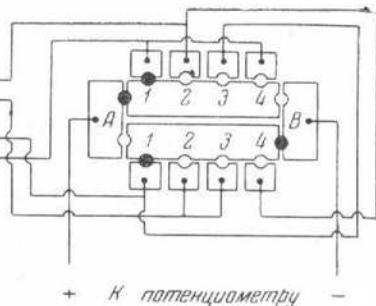
$^{\circ}\text{C}$	Термоэлектродвижущая сила E , мкв	$\frac{dE}{dT}$, мкв/ $^{\circ}\text{C}$	$^{\circ}\text{C}$	Термоэлектродвижущая сила E , мкв	$\frac{dE}{dT}$, мкв/ $^{\circ}\text{C}$
0	0	5,41	600	5444	10,81
100	646	7,41	700	6545	11,21
200	1461	8,78	800	7685	11,60
300	2382	9,54	900	8865	11,99
400	3361	10,02	1000	10084	12,39
500	4382	10,42	1100	11342	12,78

Для изучения абсолютной термоэлектродвижущей силы платина сравнивалась со спектрально чистой медью. К концам медной проволоки длиной 20 мм приваривались горячие спаи платина — платинородиевых термопар. Медная проволока вместе с термопарами помещалась в кварцевую трубку с запаянным концом длиной 500 мм и диаметром 10 мм. Трубка вводилась по мере надобности в горизонтальную печь, имеющую значительный температурный градиент по своей оси.



Фиг. 3. Термоэлектродвижущая сила платино-платинородистой термопары и ее производная
 $1 - \frac{dE}{dT}$, мкв/ $^{\circ}\text{C}$; 2 — E , мв

электродвижущие силы термопар, соответствующие температурам концов T_1 и T_2 . Положение штепселий в гнездах 3—3 позволяет измерить



Фиг. 4. Схема измерения $\frac{dE}{dT}$

+ К потенциометру -

ΔE_a — термоэлектродвижущую силу исследуемого образца в паре с платиной, соответствующую разности температур $T_2 - T_1 = \Delta T$. В положении 4—4 измеряют ΔE_b — термоэлектродвижущую силу исследуемого образца в паре с платинородиевой проволокой. Штепсели A и B служили в качестве инверсионного ключа. Вычисление производилось по формуле (3). Полученное значение производной представляет собой разность термоэлектродвижущих сил платины и меди в соответствии с формулой (1).

Значение абсолютной термоэлектродвижущей силы меди определялось из формулы (2). Абсолютная термоэлектродвижущая сила платины вычислялась из формулы

$$e_{Pt} = e_{Cu} - e_{Pt-Cu},$$

где e_{Pt-Cu} — измеренная величина; e_{Cu} — абсолютная термоэлектродвижущая сила меди.

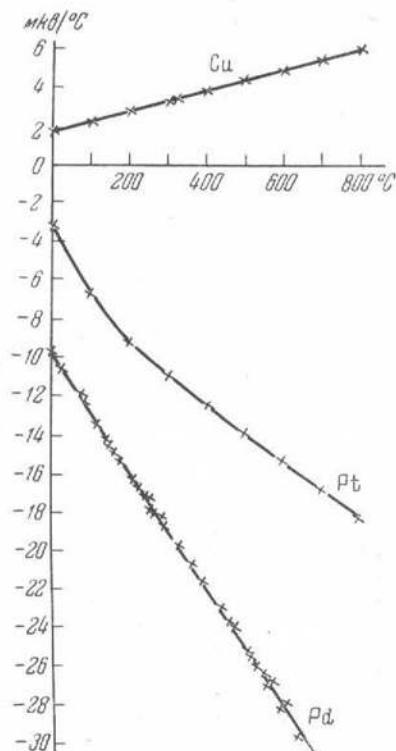
Сравнение платины с медью было произведено на трех образцах. Один из опытов был проведен в вакууме, для чего из кварцевой трубы откачивался воздух форвакуумным насосом. Все образцы дали весьма близкие значения абсолютной термоэлектродвижущей силы. Значительное изменение термоэлектродвижущей силы меди вследствие ее окисления наблюдалось только после того, когда образец полностью окислился и между термопарами нарушилась металлическая связь.

Результаты измерения абсолютной термоэлектродвижущей силы платины приведены в табл. 3, на фиг. 5 и могут быть выражены уравнениями от 0 до 350° :

$$e = -3,30 - 0,0375 t + 0,0000399 t^2$$

и выше 350°

$$e = -6,59 - 0,0145 t.$$



Фиг. 5. Абсолютная термоэлектродвижущая сила термопарной платины и спектрально чистых палладия и меди

Таблица 3

°C	Абсолютная термоэлектродвижущая сила платины, мкВ/°C	°C	Абсолютная термоэлектродвижущая сила платины, мкВ/°C
0	-3,30	600	-15,29
100	-6,65	700	-16,74
200	-9,20	800	-18,19
300	-10,94	900	-19,64
400	-12,39	1000	-21,09
500	-13,84		

Измерение термоэлектродвижущей силы исследуемых образцов и спектрально чистого палладия производилось этим же способом и абсолютное значение термоэлектродвижущей силы e_X определялось из уравнения

$$e_X = e_{Pt-X} + e_{Pt},$$

где e_{Pt-X} — термоэлектродвижущая сила пары платина — исследуемый образец, e_X — абсолютная термоэлектродвижущая сила исследуемого образца и e_{Pt} — абсолютная термоэлектродвижущая сила платины, выраженные в мкв/°С.

Для исследования были взяты образцы проволок диаметром от 1 до 1,5 мм и длиной около 20 мм.

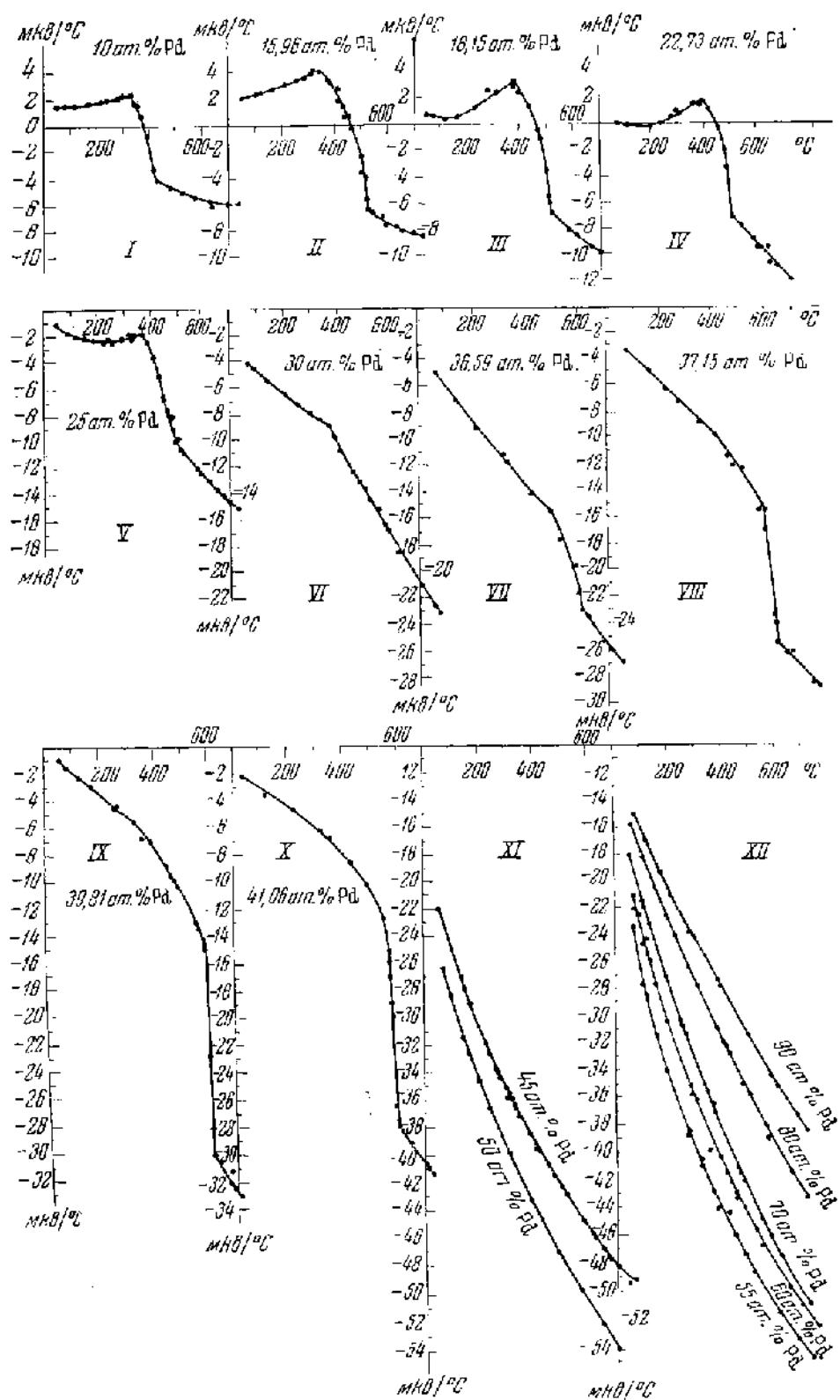
В табл. 4 и на фиг. 6 приведены значения абсолютной термоэлектродвижущей силы исследованных образцов как функции температуры. Там же приведена абсолютная термоэлектродвижущая сила спектрально чистого палладия. Эти данные находятся в полном соответствии с результатами, полученными нами другим методом [16].

Таблица 4

Состав сплавов				Абсолютная термоэлектродвижущая сила, мкв/°С						
ат. %		вес. %		100°	200°	300°	400°	500°	600°	700°
Cu	Pd	Cu	Pd							
100	0	100	0	+ 2,26	+ 2,79	+ 3,32	+ 3,86	+ 4,39	+ 4,93	+ 5,46
90	10	84,27	15,73	+ 1,8	+ 2,2	+ 2,5	+ 0,8	- 4,5	- 5,3	- 5,7
84,07	15,96	75,88	24,12	+ 2,5	+ 3,4	+ 3,8	+ 2,9	- 2,5	- 7,5	- 8,3
81,85	18,15	72,88	27,12	+ 0,5	+ 0,8	+ 2,0	+ 2,6	- 5,0	- 8,6	- 10,2
77,27	22,73	66,95	33,05	+ 0,0	- 0,1	- 0,5	+ 1,6	- 7,3	- 9,8	- 12,2
75	25	64,43	35,87	- 1,6	- 2,4	- 2,4	- 3,0	- 10,4	- 12,6	- 14,5
70	30	58,16	41,84	- 4,8	- 6,5	- 8,1	- 10,4	- 14,0	- 17,6	- 21,0
63,41	36,59	50,80	49,20	- 6,0	- 8,6	- 10,9	- 13,6	- 15,6	- 22,6	- 26,0
62,85	37,15	50,21	49,79	- 3,7	- 5,7	- 7,7	- 9,6	- 12,5	- 19,5	- 27,2
60,19	39,81	47,39	52,62	- 1,6	- 3,3	- 5,2	- 7,5	- 10,5	- 14,8	- 33,0
58,94	41,06	46,09	53,91	- 3,4	- 4,4	- 5,9	- 7,8	- 10,5	- 25,0	- 30,6
55	45	42,13	57,87	- 25,0	- 30,7	- 35,4	- 39,4	- 42,5	- 45,6	- 48,2
50	50,0	37,34	62,66	- 28,6	- 34,6	- 39,8	- 44,0	- 47,7	- 50,9	- 53,7
45	55,0	32,75	67,25	- 27,8	- 35,0	- 40,5	- 44,8	- 48,8	- 52,2	- 54,8
40	60,0	28,42	71,58	- 23,8	- 31,4	- 36,9	- 41,7	- 45,7	- 49,0	- 52,0
30	70,0	20,33	79,67	- 21,2	- 28,2	- 34,0	- 39,4	- 43,9	- 47,9	- 51,4
20	80,0	12,96	87,04	- 17,7	- 23,3	- 28,0	- 32,2	- 36,4	- 40,2	- 43,5
10	90,0	6,21	93,79	- 16,4	- 20,7	- 24,6	- 28,5	- 32,0	- 35,5	- 38,6
0	100	0	100	- 12,81	- 15,91	- 18,90	- 21,83	- 24,75	- 27,68	- 30,6

Кривые $e = f(t)$ в области химических соединений $PdCu_5$ и Pd_3Cu_5 состоят из трех ветвей: одна соответствует изменению термоэлектродвижущей силы сплава, имеющего упорядоченное строение кристаллической решетки; вторая ветвь, соответствующая процессу диссоциации химических соединений, характеризуется резким уменьшением абсолютной термоэлектродвижущей силы и третья ветвь, лежащая в области высоких температур, соответствующая неупорядоченному состоянию кристаллической решетки, идет плавно в сторону уменьшения абсолютной термоэлектродвижущей силы. На кривых видны резкие перегибы на границах упорядоченного и неупорядоченного состояния.

На фиг. 7 приведены две изотермы абсолютной термоэлектродвижущей силы сплавов системы палладий — медь. Изотерма, соответствующая температуре 700°, лежащей выше точки превращения, в области неупорядоченного твердого раствора имеет глубокий плавный минимум при



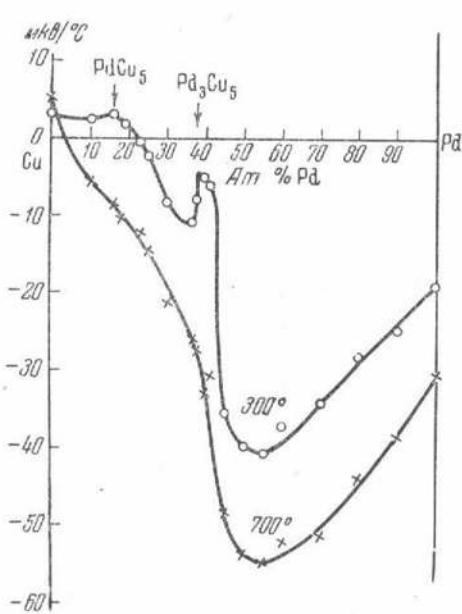
Фиг. 6. Абсолютная термоэлектропроводность сплава никель — медь

55 ат. % палладия. Вторая изотерма, соответствующая 300° , лежит ниже точки превращения и имеет две сингулярные точки максимум, соответствующие химическим соединениям PdCu_5 и Pd_3Cu_5 .

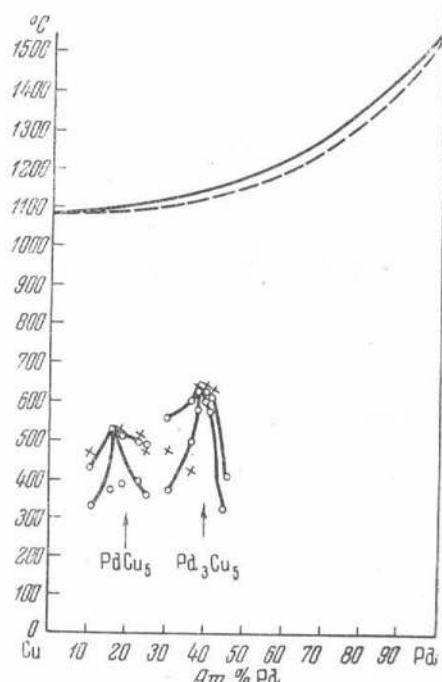
Таблица 5

Pd, ат. %	Температура превращения, $^{\circ}\text{C}$		Абсолютная термоэлектродвижущая сила в процессе превращения, мкв/ $^{\circ}\text{C}$	
	начало	конец	начало	конец
10,0	425	330	— 2,7	+ 2,6
15,93	525	370	— 6,4	+ 4,2
18,15	545	385	— 6,8	+ 3,2
22,73	500	400	— 7,8	+ 1,6
25,0	490	365	— 11,5	— 1,6
30,0	550	370	— 15,3	— 9,1
36,59	600	495	— 22,6	— 15,5
37,15	630	580	— 25,4	— 15,2
39,81	625	600	— 30,4	— 14,8
41,96	610	570	— 28,0	— 13,5
45,0	405	320	— 39,2	— 36,0

В табл. 5 приведены температуры начала и конца превращения, а также значения абсолютных термоэлектродвижущих сил в этих точках.



Фиг. 7. Изотермы абсолютной термоэлектродвижущей силы системы палладий — медь



Фиг. 8. Диаграмма состояний системы палладий — медь

○—○—○ — метод абсолютной термоэлектродвижущей силы; ×—×—× — метод термического анализа

На фиг. 8 изображена диаграмма состояний системы палладий — медь. Кривые ликвидус и солидус построены по данным Руера [12]. Температуры превращения в твердом состоянии взяты из табл. 5. Эти значения несколько

отличаются от полученных В. А. Немиловым, А. А. Рудницким и Р. С. Поляковой [14] из данных термического анализа. Эта небольшая разница в значениях объясняется тем, что измерение термоэлектродвижущей силы производилось в равновесном состоянии сплавов, тогда как в предыдущей работе термический анализ производился при нагревании. В последнем случае возможно некоторое запаздывание процесса разупорядочения кристаллической решетки и вероятны большие ошибки измерений.

ВЫВОДЫ

Предложен метод изучения абсолютных термоэлектродвижущих сил сплавов на образцах малых размеров и применен к изучению превращений, происходящих в твердом состоянии в сплавах палладий — медь.

Изложенный метод очень удобен при изучении свойств сплавов, так как не требует длинных образцов геометрически правильной формы. Вычисление абсолютной термоэлектродвижущей силы позволяет сделать все исследования сравнимыми между собой.

Исследование сплавов палладий — медь показало, что процесс упорядочения кристаллической решетки и образование химического соединения при охлаждении твердого раствора сопровождаются скачкообразными изменениями термоэлектродвижущей силы сплава.

Благодаря тому, что изучение изменения термоэлектродвижущей силы с температурой производится в равновесном состоянии сплава, при пользовании этим методом можно весьма точно определить температуру начала и конца превращения.

Изучение термоэлектродвижущих сил сплавов палладия с медью подтверждает образование химических соединений $PdCu_5$ и Pd_3Cu_5 , установленных в предыдущей работе [14].

Химические соединения характеризуются сингулярными точками максимум на изотерме состав — абсолютная термоэлектродвижущая сила при 300° .

Изотерма абсолютной термоэлектродвижущей силы при 700° имеет глубокий минимум и соответствует непрерывному ряду твердых растворов.

Поступило в редакцию
7 декабря 1951 г.

ЛИТЕРАТУРА

1. W. Thomson. Phil. Trans., 1856, 3, 661.
2. W. Nernst. Theoretische Chemie, 1913, 751.
3. Г. Борелиус. Энциклопедия металлофизики. Под ред. Г. Мазинга. Л.—М., ОНТИ, 1937, 349.
4. J. Nyström. Ark. Mat. Astr. Fysik, 1948, B. 34-A, № 27.
5. Н. И. Тутурии. Приложение термоэлектрических явлений к анализу металлических сплавов. С.-Петербург, 1909.
6. E. Rudolfi. Z. f. anorg. u. allg. Chem., 1910, 67, 65.
7. W. Geibel. Z. f. anorg. u. allg. Chem., 1911, 69, 38; 1911, 70, 247.
8. В. А. Немилов и Н. М. Воронов. Изв. Ин-та платины АН СССР, 1935, вып. 12, 27; В. А. Немилов и А. А. Рудницкий. Изв. АН СССР, серия химич., 1937, № 1, 3; В. А. Немилов и А. А. Рудницкий. Изв. Сектора физ.-хим. анализа ИОНХ АН СССР, 1941, XIV, 263; В. А. Немилов, Т. А. Видусова, А. А. Рудницкий и М. М. Пузыкина. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1946, вып. 20, 176; В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Т. А. Видусова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1946, вып. 20, 226; В. А. Немилов и А. А. Рудницкий,

- Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 234; В. А. Немилов и А. А. Рудницкий. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1948, вып. 21, 239; В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 23, 103; В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1950, вып. 25, 138; В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1951, вып. 26, 16.
9. Я. Дорфман и Г. Инус. ИРФХО, 1928, 60, 519.
 10. K. G. Burgess. Bull. Bur. Stand., 1918, 14, 15.
 11. A. Goetz. Physik. Zsch., 1924, 25, 25.
 12. R. Keg. Z. f. anorg. u. allg. Chem., 1906, 51, 223.
 13. G. Borelius, C. Johansson, J. Lindé. Ann. d. Physik, 1928, 86, 291.
 14. В. А. Немилов, А. А. Рудницкий и Р. С. Полякова. Изв. Сектора платины ИОНХ АН СССР, 1949, вып. 24, 26.
 15. S. Holgersson. E. Sedström. Ann. d. Physik, 1924, 75, 143.
 16. В. А. Немилов и А. А. Рудницкий. Некоторые физические свойства спектрально чистого палладия. См. настоящий выпуск, стр. 187.