

ах хлоридов кадмия и
пожения являются сле-

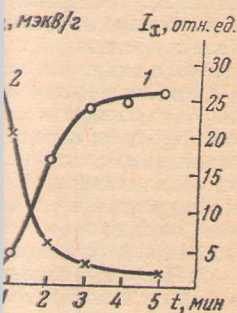
оводили прокаливание
и этом получался белый
ерии королька возника-
ать свечения удавалось
при 1100° С без плавня.
кроме NaCl, вносились
и условия непродолжи-
дливания (15—20 мин.)
бое свечение ($\lambda_{\text{макс}} =$
озбуждавшееся как ульт-
так и рентгеновыми ду-
ытах принимались меры
далению влаги из ших-
етрическом составе лю-
етстве ZnCl_2 в замет-
сказывалось: средний
гавался в пределах 6—
етить, что введение в
натрия в смеси с NaCl
оявлению люминесцен-
случае, если не прини-
щательно удалению

окаливание $\text{ZnS}(5\text{NaCl})$,
оров в струе водорода
ованию несветящихся
можно объяснить как
восстановлением ZnCl_2 ,
восстановлением ZnS ,
образованию нейтраль-
а, занимающих места в
нсиях. Впрочем, в ус-
акция

$\text{I}_2 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{S} + \text{Zn}$

ливание $\text{ZnS}(5\text{NaCl})$ и
ке результат, что и про-
ялось лишь в присут-

условиях синтеза ZnS -
м образования ZnCl_2 .
ые мешают распознать
их дефектов-гасителей,



сценции и 2 — кон-
ров от продолжитель-
генолюминесценции и
ах от продолжитель-
ожание улетучивания

ассоциация $[\text{Cl}]$ и Cl уже упоминались выше. Следует также обратить внимание на эффект резкого уменьшения интенсивности люминесценции гекс- ZnS -светосоставов при внедрении в решетку значительных количеств окиси цинка*. То обстоятельство, что применение ZnCl_2 в качестве плавня не дает хороших люминофоров [3], объясняется летучестью ZnCl_2 и тем, что он является плохим минерализатором [15]. Следует отметить, что роль хлорирующего обжига ZnS не сводится к образованию ZnCl_2 : «разъедая» поверхность ZnS [16], он способствует диффузии ZnCl_2 в глубь решетки. Поэтому применение смеси NaCl с ZnCl_2 в условиях, когда реакция (1) подавлена, не может дать столь же ярко люминофора, как прокаливание с NaCl на воздухе.

В заключение отметим, что наши опыты в водороде являются еще одним доказательством того, что сверхстехиометрический цинк является скорее гасителем синей люминесценции, в согласии с [17], нежели ее возбудителем.

ВЫВОДЫ

Появление синей люминесценции «самоактивированного» ZnS -люминофора связано с растворением в сульфиде цинка ZnCl_2 , который в обычных условиях синтеза люминофора образуется в результате хлорирующего обжига.

Государственный
научно-исследовательский
рентгено-радиологический институт

Поступила
11. I. 1963]

ЛИТЕРАТУРА

1. S. Rotschild, Trans. Faraday Soc., 42, 635, 1946.
2. F. A. Kröger, J. E. Hellingman, Trans. Electrochem. Soc., 93, 156, 1948.
3. Н. Риль, Г. Ортман, Ж. общей химии, 25, 1057, 1955.
4. А. В. Лавров, Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 1351, 1959.
5. А. А. Бундель, А. И. Русанова, Л. Г. Таушканова, Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 1326, 1959.
6. А. М. Гурвич, Изв. АН СССР. Сер. физ., 23, 1370, 1959.
7. А. М. Гурвич, Изв. АН СССР. Сер. физ., 25, 410, 411, 1961.
8. К. Tanagi, J. Chem. Soc. Japan, Industr. Chem. Sec., 61, 962, 1958; РЖхим, 1960, N 16, 66057.
9. A. Kremheller, S. Faria, A. K. Levine, J. Electrochem. Soc., 107, 753, 1960.
10. J. S. Prener, F. E. Williams, J. Chem. Phys., 25, 361, 1956.
11. J. S. Prener, D. J. Weil, J. Electrochem. Soc., 106, 409, 1959.
12. Дж. Митчел, Сб. «Химия твердого состояния», Изд. Иностран. лит., М., 1961, 408.
13. S. Shiono, K. Watanabe, Bull. Chem. Soc. Japan, 30, 118, 1957, РЖхим, 1958, N 13, 42398.
14. А. М. Гурвич, Ж. физ. химии, 36, 1678, 1962.
15. A. Kremheller, S. Faria, J. Electrochem. Soc., 107, 892, 1960.
16. Б. М. Гугель, Изв. АН СССР. Сер. физ., 9, 539, 1945.
17. Н. Риль, Г. Ортман, Докл. АН СССР, 66, 613, 1949.

* Предотвращение образования и внедрения в решетку окиси цинка является, по-видимому, главной (хотя и не единственной) причиной того, что применение MgCl_2 в качестве плавня, а также смеси NaCl с серой дает при температуре выше 1050° С «самоактивированные» люминофоры повышенной яркости [14]. Напротив, при низких температурах прокаливания MgCl_2 как худший минерализатор [14] дает люминофоры менее яркие, чем NaCl .

УДК 541.17

К СТАТИСТИЧЕСКОЙ ТЕОРИИ ТРОЙНОЙ СИСТЕМЫ

Л. А. Ротм

В работах [1, 2] статистический метод, использующий двухиндексные функции распределения (условные вероятности), был применен к двойным системам. В связи с изложенной ниже задачей представляет интерес распространить результаты предыдущих работ на тройные системы.

Весь объем V разделим на n равных ячеек ($n = n_a + n_b + n_c$, где n_a , n_b и n_c — числа частиц соответствующих сортов). Для описания отдельных состояний системы введем последовательность функций распределения F_{sk} . Выражение $E_{sk} dq^1 \dots dq^s$ означает вероятность, что положения произвольной группы s_1 молекул сорта a , s_2

молекул сорта b и s_3 молекул сорта c ($s = s_1 \uparrow s_2 \uparrow s_3$) лежат соответственно в бесконечно малых объемах dq^1, \dots, dq^s около точек q^1, \dots, q^s , находящихся в одной из ячеек v_1 , и при условии, что остальные $n - s$ молекул распределены таким образом, что в любой другой ячейке можно встретить не больше k частиц.

Для конденсированных систем (в частности, для плотной газовой смеси) основной вклад в конфигурационный интеграл вносят состояния системы, которым соответствуют функции распределения F_{11}^a, F_{11}^b и F_{11}^c . В явном виде они равны:

$$F_{11}^a(q) = C \frac{\Delta_a}{\Delta}; \quad F_{11}^b(q) = C \frac{\Delta_b}{\Delta}; \quad F_{11}^c(q) = C \frac{\Delta_c}{\Delta}, \quad (1)$$

где определитель

$$\Delta = \begin{vmatrix} 1 + \frac{N_a}{\theta v} K_{aa} & \frac{N_b}{\theta v} K_{ab} & \frac{N_c}{\theta v} K_{ac} \\ \frac{N_a}{\theta v} K_{ab} & 1 + \frac{N_b}{\theta v} K_{bb} & \frac{N_c}{\theta v} K_{bc} \\ \frac{N_a}{\theta v} K_{ac} & \frac{N_b}{\theta v} K_{bc} & 1 + \frac{N_c}{\theta v} K_{cc} \end{vmatrix}. \quad (2)$$

Определители Δ_i образуются из определителя Δ заменой, соответственно, первого второго и третьего столбцов единицами:

$$K = \int_{V-v_1} \left\{ \frac{\partial \Phi(|q - q'|)}{\partial q^\alpha} \Phi(|q - q'|) dq' \right\} dq' \quad (\alpha = 1, 2, 3),$$

где Φ — парный потенциал, а функция φ такова, что

$$\int_v \Phi(|q - q'|) dq' = 1,$$

$\theta = kT$ (T — температура, k — постоянная Больцмана), N — молярная доля. Вследствие указанного выше можно в первом основном приближении установить критерий фазового перехода, не прибегая к вычислению конфигурационного интеграла. Условием фазового превращения будет обращение определителя (2) в нуль. При значениях T и v , удовлетворяющих уравнению $\Delta = 0$, не реализуются равновесные состояния системы. Действительно, если знаменатель обращается в нуль, то выражения (1) могут иметь смысл, только если постоянная C равна нулю. А это означает, что конфигурационный интеграл Q_N в точке фазового перехода обращается в бесконечность, так как $C = Q_N^{-1}$ ($\Delta_i \neq 0$).

Большой интерес представляет работа [3], в которой фактически имеет место переход в результате фотодиссоциации двойной разветвленной системы йод — двуокись углерода в метастабильную тройную систему $J_2 - J - CO_2$. Вне критической области после снятия облучения в результате рекомбинации система довольно быстро приходила к своему первоначальному равновесному состоянию. Напротив, в критическом состоянии растворителя процесс рекомбинации значительно удлинялся.

Произведенные наблюдения свидетельствуют о своеобразных особенностях критического состояния вещества и подтверждают взгляды, развитые ранее в работе [4].

Образование тройной системы (свободные атомы йода находятся в термическом равновесии с CO_2) приводит к смещению критической точки. Цель настоящей статьи — дать статистическую оценку наблюдавшегося сдвига критической температуры.

Изменим в системе содержание компонентов b и c так, чтобы выполнялось условие

$$2(n_b - n'_b) = n'_c - n_c, \quad (3)$$

т. е. $2\Delta n_b = \Delta n_c$ (это как раз и имеет место при фотодиссоциации в критической фазе). Далее, будем полагать, что n_i означают числа молей и $n_a + n_b + n_c = 1$. И так как $\Delta n_b \ll 1$, то

$$N'_a = N_a; \quad N'_b = N_b - \Delta n_b; \quad N'_c = N_c + 2\Delta n_b. \quad (4)$$

Пренебрегая в уравнении $\Delta = 0$ членами, содержащими $N_b N_c$, получим следующее значение температуры фазового превращения:

$$T = - \frac{1}{2kv} \{ N_a K_{aa} + N_b K_{bb} + N_c K_{cc} + \sqrt{(N_a K_{aa} + N_b K_{bb} + N_c K_{cc})^2 - 4N_a [N_b (K_{aa} K_{bb} - K_{ab}^2) + N_c (K_{aa} K_{cc} - K_{ac}^2)]} \} \quad (5)$$

или

$$T = -\frac{1}{2kv} (A \mp \sqrt{A^2 - B}).$$

Рассмотрим, каков должен быть сдвиг температуры перехода при изменении состава системы с учетом условия (3). Учитывая, что в подкоренном выражении второй член намного меньше первого, воспользуемся разложением в ряд и ограничимся первыми двумя членами. Тогда

$$T = -\frac{1}{kv} \left(A - \frac{B}{4A} \right), \quad (6)$$

и сдвиг температуры равен

$$\Delta T = -\frac{\Delta n_b}{kvK_{aa}} (2K_{ac}^2 - K_{ab}^2). \quad (7)$$

Пусть $\Delta n_b \sim 10^{-6}$. Так как можно положить, что K_{ac} и K_{ab} того же порядка, что и K_{bb} или K_{cc} , то $K_{ac}/kv \sim 10^3$ (K_{bb}/kv означает температуру фазового перехода для чистого йода, а при данном молекулярном объеме v имеется в виду температура порядка критической температуры). Значение K_{ac} на порядок больше K_{aa} ($|K_{aa}|/kv$ выражает критическую температуру CO_2 [5]). Окончательно из оценок для выражения (7) видим, что $\Delta T \sim 10^{-2}$ град. Таков и был порядок смещения критической температуры, наблюдавшийся на опыте.

ВЫВОДЫ

На основе статистического метода, использующего последовательность частичных двухиндексных функций распределения (условные вероятности), устанавливается критерий фазового перехода конденсированной тройной системы. При помощи последнего дана оценка сдвига критической температуры при переходе в результате фотодиссоциации двойной разбавленной системы в критическом состоянии растворителя в тройную метастабильную систему.

Белорусский
технологический институт

Поступила
24.I.1963

ЛИТЕРАТУРА

1. Л. А. Ротт, Ж. физ. химии, 32, 2845, 1958.
2. Л. А. Ротт, Ж. физ. химии, 36, 2235, 1962.
3. И. Р. Кричевский и Ю. В. Цеханская, Инж.-физ. ж., № 12, 1962.
4. И. Р. Кричевский и Л. А. Ротт, Докл. АН СССР, 136, 1368, 1961.
5. Л. А. Ротт, Укр. физ. ж., 7, 686, 1962.

УДК 541.13

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЧИСЕЛ ПЕРЕНОСА В ВОДНЫХ РАСТВОРАХ ХЛОРИСТОГО МАГНИЯ

Н. Л. Варшавская, Е. А. Каймаков

В настоящей статье приводятся результаты измерений чисел переноса в водных растворах MgCl_2 методом совместного наблюдения движения ионов и раствора [1]. Для измерений использовалась стеклянная трубка, конструкция которой описана в [2]. Сечения анодных капилляров в использованных нами трубках были: $S = 0,01412$ и $0,01436 \text{ см}^2$ и катодных капилляров $\sim 0,01 \text{ см}^2$. Измерения производились при 20°C . Концентрация растворов менялась от 2 до 10 *m*. В качестве индикаторного электролита использовался раствор CdCl_2 концентрации 5*m* с рН 4. Для наблюдения за положением границы между растворами MgCl_2 и CdCl_2 помещался узкий поясок CoCl_2 . Все измерения были выполнены при неподвижной границе, т. е. граница удерживалась противотоком неподвижно относительно трубки и определялась скорость накопления растворителя в анодном колене измерительной трубки. Капилляр, в котором удерживалась граница, был заполнен кварцевым песком и диаметром песчинок 20—30 μ . Как уже указывалось [2], влияние такого заполнителя на эффективные подвижности, а следовательно, и на числа переноса ионов в концентрированных растворах, чрезвычайно мало. В качестве анода в работе использовались как платина, так и растворимый кадмиевый электрод. В последнем случае вносилась поправка, величина