

مقایسه حالت شیمیائی گوگرد (^{35}S) و فسفر (^{32}P) در بلور کلرور پتاسیم

نوشته:

مسعود کسرائی

استادیار مرکز اتمی دانشگاه تهران

چکیده:

هنگامیکه کلرور پتاسیم در رآکتور هسته‌ای بمباران می‌شود، ^{35}S و ^{32}P ، در اثر برخورد نوترون با ^{35}Cl ، بوجود می‌آید. در این مقاله حالت شیمیائی (ظرفیت شیمیائی) این دو رادیوایزوتوپ در حالت جامد و محلول با هم مقایسه شده‌اند. در عین حال اثر ناخالصی‌ها و پرتوهای یونیزه کننده بر روی تغییر حالت شیمیائی آنها مورد مطالعه قرار گرفته است. چون تعداد اتمهای ^{35}S و ^{32}P بوجود آمده در شبکه کلرور پتاسیم در یک تابش دهی معمولی، نسبت به اتمهای ناخالصی و نا کاسلی‌های بلوری، ناچیز است - اثر ناخالصی‌ها و نا کاسلی‌ها می‌تواند بر روی تغییر حالت شیمیائی مورد بحث قابل ملاحظه باشد. با توجه به نکات بالا چنین نتیجه گیری شده است که بطریق تئوری تنها، نمی‌توان حالت شیمیائی این دو رادیوایزوتوپ را پیش بینی کرد. مقایسه حالت شیمیایی این دو رادیوایزوتوپ نشان می‌دهد که در بیشتر حالات فسفر بحالت اکسید شده و گوگرد هم به حالت اکسید شده و بحالت احیاء شده مشاهده شده است. دلائلی که این اختلاف را تا حدی توجیه می‌کند ارائه شده است.

۱ - مقدمه:

هنگامیکه کلرور پتاسیم در معرض بمباران نوترون در رآکتور هسته‌ای قرار می‌گیرد، واکنشهای هسته‌ای متعددی رخ می‌دهد. از نظر رادیوشیمی دو واکنش هسته‌ای زیر بیش از واکنشهای دیگر بررسی شده است.



علت جالب بودن دواکنش اخیر این است که دو رادیوایزوتوپ ^{32}P و ^{35}S حاصل ، دو عنصر غیرایزوتوپی در شبکه بلورین کلرور پتاسیم میباشند . چون در حالت عادی نمیتوان این دو عنصر را در چنین شبکه‌ای داشت مطالعه واکنشهای شیمیائی آنها در این محیط میتواند کاملاً نو و ناشناخته باشد . از طرف دیگر بعلت اینکه فسفر و گوگرد در دو گروه مختلف قرار دارند ، شبکه کلرور پتاسیم و عوامل دیگر که در زیر بدان اشاره خواهد شد ، بر روی حالت شیمیائی این دو ، اثرات متفاوت خواهد گذاشت .

۲ - عوامل موثر در تغییر حالت شیمیائی گوگرد و فسفر

از آنجا که هر دو ایزوتوپ ^{32}P و ^{35}S از یون کلر (Cl^-) بوجود میآیند ، انتظار میرود که حالت شیمیائی این دو ایزوتوپ بترتیب P^{3-} و S^{2-} باشد ولی بد لایلی که در زیر به آن اشاره میشود چنین انتظاری نمیتواند کاملاً صحیح باشد .

چون هر دو واکنش بالا حرارت‌زا میباشند ، پروتون و ذره α حاصل از واکنش ، انرژی اضافی را بصورت انرژی جنبشی با خود حمل میکند . در نتیجه هسته تشکیل شده در جهت مخالف پس زده میشود . برای محاسبه انرژی پس زدگی (Recoil) از رابطه ساده زیر که از روابط مکانیک بدست میآید ، استفاده می‌کنیم (۱) .

$$(3) \quad E_M = \frac{m_f}{M + m_f} Q$$

در این رابطه E_M انرژی متوسط هسته پس زده ، m_f جرم ذره خارج شده و Q مقدار انرژی واکنش میباشد . با استفاده از این رابطه و محاسبه Q انرژی ^{32}P و ^{35}S بترتیب 200KeV و 17KeV بدست میآید . البته فرض بر این است که انرژی نوترون ناچیز باشد . (در مورد نوترونهای حرارتی این امر کاملاً صادق است) . باین ترتیب ملاحظه میشود که انرژی پس زدگی هر دو رادیو ایزوتوپ با مقایسه با انرژی یونها در شبکه ، بمراتب بیشتر است . بنابراین در هر حال انتظار داریم که ^{32}P و ^{35}S فاصله‌ای حدود . . ۱ انگسترم را در شبکه قبل از رسیدن به انرژی گرمائی ، طی نمایند .

مطالعات زیادی در نحوه سرد شدن (از دست دادن انرژی) این اتمها که اصطلاحاً شیمی اتمهای داغ (Hot Atom Chemistry) نامیده میشود ، شده است (۲) . مهمترین اثری که بوقوع میپیوندد ، جابجائی و جانشینی اتمها میباشد که نتیجه آن ایجاد فضاهای خالی انیونی و کاتیونی میباشد . اکنون ببینیم

آیا اتم پس زده در حین حرکت یونیزه میشود یا نه ، انرژی لازم برای اینکه اتم در حال حرکت الکترون خود را از دست دهد از رابطه زیر بدست میآید (۳).

$$(4) \quad \varepsilon = \frac{m_e}{M} E$$

در این رابطه E انرژی اتم پس زده و m_e و M به ترتیب جرم الکترون و جرم اتم در حال حرکت میباشد. ε انرژی الکترونی است که سرعت همین اتم را دارا میباشد. چنانچه مقداره ε از انرژی یونیزاسیون آخرین الکترون در اتم در حال حرکت تجاوز کند احتمال یونیزاسیون آن اتم وجود دارد. با قراردادن مقادیر مناسب برای ^{32}P و ^{35}S در رابطه (۴) ملاحظه میشود ، انرژی آنها کافی برای یونیزه شدن خود بخودی نیست. بنابراین انتظار نمیرود که از این طریق هسته های حاصل یونیزه شوند ولی از طرف دیگر چون بازاء هر هسته ایجاد شده یک ذره α (برای ^{32}P) و یک ذره پروتون (برای ^{35}S) نیز ایجاد میشود ذرات اخیر ضمن عبور از لایه های الکترونی ، میتوانند تعدادی الکترون را بخارج پرتاب کنند (۴). عامل دیگری که در تغییر حالت شیمیائی رادیوایزوتوپهای نامبرده موثر است عیوب بلوری میباشد. این عیوب در اثر پرتوگیری بلورها در رآکتور هسته ای بوجود میآیند. هنگامیکه ماده ای در رآکتور در معرض بمباران نوترون قرار میگیرد ، همزمان با آن در معرض تابش شدید پرتوگاما نیز قرار میگیرد که نتیجه آن ایجاد معایب نقطه ای (Point defect) میباشد (۵). بعضی از این معایب دارای الکترون اضافی و بعضی دیگر کمبود الکترون دارند. بنابراین معایب نامبرده چون همیشه تعدادشان چندین میلیون برابر هسته های بوجود آمده است ، رل عمده ای در تغییر حالت شیمیائی ^{32}P و ^{35}S بازی میکنند. باین ترتیب ملاحظه میشود که پیش بینی دقیق حالت شیمیائی گوگرد یا فسفر از طریق تئوری عملی نیست و باید بروشهای شیمیائی آنرا تعیین کرد.

۳ - مطالعات تجربی :

برای پی بردن به حالت شیمیائی گوگرد و فسفر در شبکه بلوری متأسفانه نمیتوان از روشهای فیزیکی نظیر ESR یا احتمالاً طیف سنجی ماسدون قرمز استفاده کرد ، چه غلظت رادیوایزوتوپهای بوجود آمده در شبکه حدود 10^{-1} اتم بر گرم است و حساسیت دستگاههای فوق تا این حد نمیرسد. تنها راه ، روش شیمیائی ست و چون هر دو رادیوایزوتوپ فوق منتشر کننده پرتو β هستند ، با آشکارسازی آنها میتوان پی به مقدار هر کدام برد. چون در ضمن عملیات شیمیائی شبکه بلوری بهم میخورد ، ارتباط دادن اطلاعاتی که از تجزیه شیمیائی بدست میآید به آنچه که در شبکه جامد وجود داشته ، خیلی مشکل است. برای مثال چنانچه اتمی در شبکه

بحالت نیمه پایدار وجود داشته باشد پس از وارد شدن درحلالهای شیمیائی ، معلوم نیست به چه صورتی عمل میکند و طی چه واکنشی تبدیل به یک جسم پایدار میشود . بنابراین همیشه ناچاریم از روی ترکیبات ثانویه به آنچه که در شبکه جسم جامد وجود داشته ، پی ببریم .

روش شیمیائی برای تجزیه ^{32}P بطریق زیر انجام میشود . ابتدا کلرورپتاسیم که در رآکتور بمباران شده در حضور حاملهای فسفات ، فسفیت و هیپوفسفیت با غلظت حدود $2 \times 10^{-2}\text{M}$ در تاریکی حل میکنیم (۶) یک نمونه از محلول فوق را برداشته و با کلرورسینزیم و کلرور آمونیم بصورت $\text{MgNH}_4\text{PO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ رسوب میدهم (نمونه a) . بر روی نمونه دیگری محلول پد اضافه میکنیم که در نتیجه فقط فسفیت به فسفات تبدیل میشود (v) . نمونه اخیر باز بصورت فسفات مضاعف آمونیم و منیزیم رسوب داده میشود . این رسوب محتوی مجموع فسفات و فسفیت خواهد بود ولی شامل هیپوفسفیت نمیشود (نمونه b) .

نمونه دیگری از محلول اولیه را بطور کامل اکسید میکنیم و باز بصورت فسفات مضاعف آمونیم و منیزیم رسوب میدهم . نمونه اخیر شامل فسفات ، فسفیت و هیپوفسفیت خواهد بود (نمونه c) . هر کدام از نمونه های فوق را بر روی صافی مخصوص صاف میکنیم و سپس توسط دستگاه شمارنده مجهز به لوله گایگر شمارش میکنیم . اکتیویته نمونه شماره a درصد مقدار فسفات را بدست میدهد . اختلاف اکتیویته a و b مقدار درصد فسفیت و اختلاف b و c مقدار درصد هیپوفسفیت را بما میدهد . باید خاطر نشان کرد که فسفات ، فسفیت و یا هیپوفسفیت بدست آمده که بترتیب بصورت P^{5+} و P^{3+} و P^{1+} نمایش داده میشود ، الزاماً ظرفیت فسفر را در شبکه نشان نمیدهند . فسفر موجود در شبکه پس از وارد شدن در حلال و پس از ترکیب با آن و حاملهای موجود در حلال به شکلهای پایدار بالادر میآید . آنچه که در اینجا اهمیت دارد و بعداً به آن اشاره خواهد شد این است که دست کم فسفر به سه ظرفیت مختلف در کلرور پتاسیم وجود دارد .

روش شیمیائی برای تجزیه ^{35}S بقرار زیر است (۸) . کلرور پتاسیم بمباران شده در رآکتور رادر محلولی شامل یونهای سولفور ، سولفات ، سولفیت و سولفوسیانور با غلظت $5 \times 10^{-2}\text{M}$ و یون سیانور با غلظت 2M در تاریکی حل میکنیم (۹) . یک نمونه از محلول فوق برداشته و به آن کلرور باریم بمقدار کافی اضافه میکنیم تا سولفات باریم رسوب کند . رسوب را از محلول جدا کرده (نمونه a) و بر روی محلول مقدار ، کافی کلرور کادمیم اضافه میکنیم تا سولفور کادمیم رسوب کند . رسوب را از محلول جدا کرده و پس از اکسید کردن باریم بصورت سولفات باریم رسوب میدهم (نمونه b) . بر روی محلول باقی مانده از رسوب

گیری قبلی آب برم و کلرور باریم اضافه میکنیم. در این شرایط یون سولفورسیانور به یون سولفات اکسید میشود و با باریم موجود، سولفات باریم میدهد (نمونه c). یک نمونه دیگر از محلول اولیه انتخاب کرده و بر روی آن بمقدار کافی کلرور باریم اضافه میکنیم. سپس سولفات و سولفیت باریم حاصل را جدا میکنیم. در اینجا قبل از صاف کردن به رسوب حاصل اسید کلریدریک اضافه میکنیم تا سولفیت باریم حل شود و سپس سولفات باریم مانده را صاف میکنیم (نمونه d). تمام رسوبهای حاصل را بر روی صافی مخصوص شمارش صاف میکنیم و پس از خشک کردن در دستگاه شمارنده β شمارش میکنیم. اکتیویته نمونه a مقدار درصد یون سولفات و سولفیت و اکتیویته نمونه b مقدار درصد یون سولفور و اکتیویته نمونه c مقدار درصد یون سولفورسیانور و بالاخره اکتیویته نمونه d مقدار درصد یون سولفات را بدست میدهد. از اختلاف اکتیویته نمونه a و d مقدار درصد یون سولفیت بدست میآید. در این روش گوگرد اتمی موجود در شبکه، در محلول با یون سیانور ترکیب شده و ایجاد یون سولفورسیانور میکند.

۴ - مقایسه نتایج مربوط به حالت شیمیائی ^{32}P و ^{35}S

متأسفانه تا کنون فقط در چند مورد بخصوص حالت شیمیائی ^{32}P و ^{35}S در یک بلور خاص باهم مقایسه شده اند. در موارد اخیر نیز درصد ترکیبات گوگرد بطور کامل اندازه گیری نشده است (۱۱) (۱۲). در بقیه حالات مطالعات بصورت پراکنده و بر روی دو بلور متفاوت انجام گرفته است. با وجود این با تجزیه و تحلیل آن و مقایسه حالت های مختلف ^{32}P و ^{35}S میتوان به نتیجه جالبی رسید. پارامترهایی که در این مقایسه باید در نظر گرفته شود بقرار زیر است:

الف - تاریخچه تهیه بلور:

این قسمت شامل نحوه ساختن و باز پخت (annealing) بلور و همچنین بریدن و خرد کردن آن میشود. برای اینکه ببینیم این پارامتر تا چه اندازه مؤثر است، حالت شیمیائی ^{32}P را در چند مورد مختلف مورد بررسی قرار میدهیم. در جدول (۱) نتایجی که در این زمینه بدست آمده خلاصه شده است (۶). همانطور که ملاحظه میشود هر نوع دست کاری که روی بلور قبل از پرتو دهی انجام شود باعث تغییر درصد ترکیبات فسفر میشود. همین اسر برای ^{35}S هم صادق است (۹).

جدول (۱)

حالت شیمیائی ^{32}P در بلورهای مختلف کلرور پتاسیم

P5+ (%)	P3+ (%)	P1+ (%)	بلور
۲۷	۱۱	۶۲	بلور کامل KCl
۶۰	۹	۳۱	بلور خرد شده KCl
۲۴	۱۱	۶۵	بلور بازپخت شده KCl
۳۶	۹	۵۵	بلور معمولی KCl

در جدول (۲) درصد ^{32}P در بلورهای کلرور پتاسیم که از منابع مختلف بدست آمده‌اند گردآوری

شده است.

جدول (۲)

حالت شیمیائی ^{32}P در بلورهای کلرور پتاسیم که از منابع مختلف بدست آمده است.

مآخذ	P5+ (%)	P3+ (%)	P1+ (%)	ترکیب
(۱۳)	۶۰	۱۸	۲۲	(a) KCl
(۱۴)	۲۷	۱۱	۶۲	(b) KCl
(۱۵)	۴۷	۱۸	۳۵	(c) KCl
(۱۹)	۹۱	۴	۵	(d) KCl

ملاحظه میشود که بعلت یکی نبودن منبع بلور و در نتیجه یکی نبودن تاریخچه بلور نتایج بدست

آمده باهم قابل مقایسه نیستند. بهمین علت همیشه سعی میشود تا آنجا که ممکن است تمام مطالعات

بصورت مقایسه‌ای انجام شود و همه بر روی یک بلور واحد باشد.

ب - توزیع و میزان ناخالصی موجود در یک بلور :

بطور کلی نمیتوان دو بلور از یک جسم را پیدا کرد که دقیقاً درصد ناخالصی در آنها یکی باشد.

باید گفت حتی در تک بلورها نیز میزان ناخالصی از یک انتها به انتهای دیگر فرق میکند. فقط در صورتی میتوان از یکی بودن میزان ناخالصی در دو نمونه از یک بلور مطمئن بود که دو نمونه از دولایه بلورین مجاور هم انتخاب شده باشد (۲). اثر ناخالصی‌های مختلف نظیر یون OH^- ، Ca^{2+} ، Cd^{2+} ، Ba^{2+} ، S^{2-} ، یون CN^- بر روی تغییر حالت شیمیائی ^{32}P و ^{35}S مطالعه شده است. هر یک از ناخالصی‌های فوق اثر خاصی دارد.

بطور کلی یون OH^- باعث اکسید شدن P^{1+} به P^{5+} و اکسید شدن S^{2-} به SO_4^{2-} میشود.

(۶) (۱۱) (۱۴).

جدول (۳) اثر ناخالصی OH^- را بر روی حالت شیمیائی ^{32}P نشان میدهد.

جدول (۳)

اثر OH^- بر روی حالت شیمیائی ^{32}P

P^{5+} (%)	P^{3+} (%)	P^{1+} (%)	ترکیب
۳۴	۱۱	۶۵	KCl خالص
			KCl همراه
۷۶	۹	۱۴	با ناخالصی OH^-

وجود ناخالصی Ca^{2+} و Cd^{2+} در بلور باعث افزایش تعداد فضاهای کاتیونی است که احتمالاً باعث جذب فسفر مثبت میشود. افزودن این ناخالصی به کلرور پتاسیم باعث احیا شدن ^{35}S شده است (۹). نتایجی که در این زمینه بدست آمده در جدول (۴) خلاصه شده است.

اثر ناخالصی یون CN^- در بلور کلرور پتاسیم مطالعه شده و در نتیجه آن احیا شدن سولفات و سولفیت به گوگرد اتمی و یون سولفور بوده است (۱۶). جدول (۵) خلاصه‌ای از این نتایج را نشان میدهد.

لازم به تذکر است که در مطالعات قبلی همیشه مقدار سولفور و سولفیت و سولفات اندازه‌گیری

شده است و فقط اخیراً پی به وجود گوگرد اتمی برده‌اند (۸) (۱۰).

جدول (ع)

اثر Ca^{2+} بر روی حالت شیمیائی ^{35}S

ترکیب	S^{2-}	$SO_3^{2-} + SO_4^{2-}$
KCl خالص	۱۴	۸۶
KCl همراه با ۰.۰۰۱ درصد Ca^{2+}	۲۹	۶۱
KCl همراه با ۰.۰۲ درصد Ca^{2+}	۶۵	۳۵

جدول (ه)

اثر CN^- بر روی حالت شیمیائی ^{35}S

ترکیب	S^{2-}	CNS^-	SO_3^{2-}	SO_4^{2-}
KCl خالص	۷۷	۸	۶	۹
KCl همراه با ۰.۱M درصد KCN	۷۰	۱۶	۱۰	۴
KCl همراه با ۰.۵M درصد KCK	۷۱	۲۴	۳	۲
KCl همراه با ۲.۵M درصد KCN	۷۹	۱۷	۳	۱

ج - میزان پرتوگیری در رآکتور :

مدت زمان پرتوگیری چه از نظر تابش گاما و چه از نظر تابش نوترون اثر مستقیم بر روی تغییر حالت شیمیائی فسفر و گوگرد دارد (۱۲). هرچه مدت زمان پرتو دهی افزایش یابد مقدار سولفور و P^{1+} کاهش پیدا کرده و در عوض سولفات و P^{5+} افزایش می یابد.

با در نظر گرفتن پارامترهای بالا ملاحظه میشود که نمیتوان انتظار داشت که ترکیب درصد و نوع ترکیباتی که احتمالاً در بلور کلرور پتاسیم تابش دیده یافت میشود، در شرایط مختلف یکسان باشد. باین ترتیب نمیتوان بر روی ترکیب درصد ترکیبات دقیقاً اظهار نظر کرد. آنچه که میتواند مورد بحث قرار گیرد نوع ترکیبات و طرز بوجود آمدن آنها در شبکه از یک طرف و از طرف دیگر رابطه ترکیبات بوجود آمده در محلول با محصولات اولیه موجود در شبکه، میباشد.

۵ - بحث و نتیجه گیری :

با بررسی دقیق آنچه که در بالا بدان اشاره شد یک حقیقت کاملاً روشن است که حالت شیمیائی ^{32}P و ^{35}S یک امر پیچیده و غیر قابل پیش بینی است. چه، عوامل متعددی نظیر ناخالصی و دوز تابش و غیره که همه غالباً نامعلوم هستند، در تغییر آن دخالت مستقیم دارند. ولی باید قبول کرد که درصد ترکیبات گوگردی یا فسفره در کلرور پتاسیم چندان اهمیتی ندارد. بلکه نوع آنها و شکل شیمیائی آنها مهم است. این همان موضوعی است که در طی تحقیقات متمادی مورد بررسی قرار گرفته است. همیشه سعی بر این بوده است که با افزودن ناخالصی و تغییر پارامترهای دیگر که در بالا اشاره شد، حالت شیمیائی این دو رادیوایزوتوپ را در حالت جامد روشن کرد. ترکیباتی که در اثر حل کردن کلرور پتاسیم در محلول بدست میآید، همه محصولات ثانوی هستند. باید اذعان کرد که هنوز این مسئله که چه ارتباطی بین این ترکیبات و آنچه که در حالت جامد وجود دارد، دقیقاً حل نشده است. تا زمانیکه نتوان با روشهای فیزیکی، قبل از متلاشی شدن شبکه، شکلهای مختلف ^{32}P و ^{35}S را در حالت جامد تشخیص داد، مسئله لاینحل باقی می ماند. ولی میتوان از اطلاعات تجربی بدست آمده نتایجی گرفت و مسئله را کمی روشن تر کرد.

الف - حالت شیمیائی گوگرد در شبکه بلور :

همانطور که قبلاً دیدیم چهار ترکیب مختلف در اثر حل کردن کلرور پتاسیم در محلول بوجود میآید. این ترکیبات عبارتند از یونهای سولفات، سولفیت، سولفوسیانور و سولفور. آنچه مسلم است اینست که یونهای سولفات و سولفیت نمی تواند بهمین صورت در شبکه بلورین کلرور پتاسیم وجود داشته باشد. چه، از نظر فضایی یون سولفات و یا سولفیت نمی تواند در فضای یک یون کلر جا گیرد. از طرف دیگر ناخالصی اکسیژن در کلرور پتاسیم بحدی نیست که بتواند تولید سولفات و یا سولفیت بکند. بنابراین دویون اخیر باید در اثر ترکیبات نوعی حالت برانگیخته ^{35}S با حلال بوجود آمده باشد. مطالعاتی که بر روی مراکز رنگی کلرور های قلیائی بعمل آمده است، نشان میدهد که در اثر تابش پرتو گاما یکی از مراکز رنگی که بوجود می آید، مرکز V^{5+} است (۵). این مرکز اصولاً یک سلکول کلر باردار است که بشکل Cl^{-2} و نظیر آن نمایش داده میشود. همانطور که قبلاً گفته شد در یک پرتوگیری عادی تعداد این مراکز نسبت به ^{35}S تقریباً 10^{-6} است. با توجه به این موضوع احتمال زیاد وجود دارد که گوگرد در ضمن حرکت با تعدادی از این مراکز برخورد کرده و ایجاد ترکیباتی نظیر SCI^{-} بنماید. هیدرولیز این نوع ترکیبات غالباً ایجاد سولفیت و سولفات میکند. دلیلی که برای این موضوع وجود دارد اینست که هر گاه بلور کلرور پتاسیم را بایون سیانور مخلوط

کنیم و سپس آن را تحت تابش گاما قرار دهیم ، مراکز نوع V بوجود نمی‌آیند. (۱۷) ، با توجه به این موضوع انتظار داریم که اگر همین بلور محتوی یون سیانور را تحت بمباران نوترون قرار دهیم تا ^{35}S نیز بوجود آید ، باید مقدار درصد یون سولفات و سولفیت کاهش یابد. باید گفت این نتیجه گیری کاملاً صحیح بوده و در مطالعاتی که اخیراً در این زمینه انجام گرفته است این امر ثابت شده است (۱۶) . به این ترتیب می‌توان گفت که یکی از ترکیبات گوگردی که در شبکه به وجود می‌آید همان ترکیب کلر - گوگرد است . ترکیب دیگری که در محلول مشاهده می‌کنیم سولفوسیانور است . این ترکیب به احتمال زیاد در اثر واکنش گوگرد اتمی موجود در شبکه بایون سیانور موجود در محلول به وجود آمده است . چه ، اگر کلرور پتاسیم را در غیاب یون سیانور حل کنیم ، گوگرد اتمی در آب اکسید شده و به سولفیت تبدیل می‌شود (۸) . یون سولفور می‌تواند به صورت S^{2-} و یا S^- در شبکه وجود داشته باشد . چون شعاع گوگرد و کلر نزدیک به هم می‌باشد و از نظر فضائی اشکالی ایجاد نمی‌شود .

ب - حالت شیمیائی ^{32}P در شبکه بلور :

حالت شیمیائی ^{32}P به روشنی ^{35}S شناخته نشده است و قسمتهای ناشناخته زیاد است . همانطور که قبلاً گفته شد سه نوع ترکیب فسفره در اثر حل کردن کلرور پتاسیم در محلول مشاهده میشود . این ترکیبات عبارتند از یونهای فسفات ، فسفیت و هیپوفسفیت . هر سه ترکیب حالت اکسید شده فسفر میباشد و ترکیباتی نظیر فسفین که نماینده وجود ترکیب احیاء شده میباشد دیده نشده است . شاید علت آن نوع حلالی است که مصرف میشود و یا محیطی است که در آن تجزیه انجام میگیرد . طرز بوجود آمدن محصولات اکسید شده در شبکه بطریق زیر توجیه شده است (۱۸) . ^{32}P داغ در ضمن حرکت با یک مرکز V با عمر کوتاه ترکیب میشود و ایجاد فسفر با ظرفیت مثبت را میکند . چنانچه در ضمن حرکت ترکیب نشود میتواند پس از سرد شدن با یک مرکز V با عمر بلند ترکیب شود که باز ایجاد یک ترکیب فسفر اکسید شده را میکند .

با بررسی حالت شیمیائی ^{35}S و ^{32}P ملاحظه میکنیم که حالت احیاء شده در مورد ^{32}P مشاهده نمیشود . در حالی که در مورد ^{35}S یک حالت احیاء شده (S^{2-}) و یک حالت خنثی (S^0) دیده میشود . علت بوجود آمدن حالت های اکسید شده را در هر دو مورد مربوط به وجود مراکز V میدانند . ولی در بلور تابش دیده مراکز احیاء کننده نظیر مرکز F هم وجود دارد . پس چرا باید ^{32}P بصورت احیا شده دیده نشود . شاید بتوان دلیل آن را چنین توجیه کرد که بعلاوه الکترونگاتیویته بیشتر گوگرد نسبت به فسفر و در نتیجه میل ترکیبی بیشتر آن با الکترون از یک طرف و از طرف دیگر پایداری تر بودن ترکیبات کلر - فسفر باعث شود که فقط ترکیبات اکسید شده فسفر مشاهده شود . لازم به تذکر است که در این زمینه مخصوصاً نحوه تجزیه شیمیایی محصولات فسفره مطالعات بیشتری لازم است تا موضوع روشن تر شود .

٦ - منابع

(References)

- 1— a) H. A. C. McKay, « Principles of Radiochemistry » Butterworths 1971. b)
L. Yaffe, « Nuclear Chemistry » Academic Press, 1968
- 2— G. Harbottle and N. Sutin, J. Phys. Chem., 62, 1344 (1958)
- 3— E. Seitz and J. S. Koehler, « Solid State Physics » Vol. II, Academic
Press, Inc. New York, (1956)
- 4— J. L. Thompson and W. W. Miller, J. Chem. Phys, 38, 2477, (1963)
- 5— J. H. Schulman and W. D. Compton, « Colour Centres in Solids »,
Pergamon, Oxford, (1962)
- 6— J. L. Baptista, G. M. Newton and V. J. Robinson, Trans. Faraday
Soc., 64, 456, (1968)
- 7— R. T. Jones and E. H. Swift, Anal. Chem., 25, 1272, (1953)
- 8— a) M. Kasrai and A. G. Maddock, Chem. 1105, (1970)
b) M. Kasrai, A. G. Maddock and J. H. Freeman, Trans. Faraday
Soc., 67, 2108, (1971)
- 9— A. G. Maddock and R. M. Mirsky, Chemical Effects of Nuclear
Transformations (Vienna) II, 41, (1965)
- 10— R. C. Milham, A. Adams and J. E. Willard Chemical Effects of Nuclear
Transformations (Vienna) II, 31, (1965)
- 11— V. Bracokova and J. Cifka, J. Inorg., Nucl. Chem. 32 365, (1970)
- 12— J. Cifka and V. Bracokova, J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 2483, (1966)
- 13— J. Cifka, Chemical Effects of Nuclear Transformations, (Vienna) II, 71,
(1965)

- 14—J. L. Baptista, G. W.A. Newton and V. J. Robinson, Trans. Faraday Soc., 64, 462, (1968)
- 15—T. Andersen and J. L. Baptista , Trans. Faraday Soc., 67, 1213 ,(1971)
16. a) M. Kasrai and M. Raie , 7th International Hot Atom Chemistry Symposium, Julich, 86 , (1973)
- b) M . Kasrai , A . G . Maddock and I. S. Suh : To be Published in the J. C. S. Faraday II, (1975)
- 17—K. D. J. Root and M. C. R. Symons, J. Chem. Soc. (A), P. 21, (1968)
- 18—J. L. Baptista , G. W. A. Newton and V. J. Robinson, Trans. Faraday Soc., 66, 213, (1970)
- 19—G. Harbottle, Ann. Rev. Nucl., 15, 89, (1965)
- 20—Andronikashvili , Politon, Getia and Vorozhcikina , XII Conf. on Luminescence, Lvov , No. 2, (1964)