

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] O. RÖSNER, *Erzmetall* 8, 1 (1955); R. ELLIS, *J. electrochem. Soc.* 107, 222 (1960); B. RUCIN, *ibid.* 104, 656 (1957); M. CLAIGNEAU, *C. r. hebdom. Séances Acad. Sci.* 242, 263 (1956); H. C. THEURER, *J. Met.* 8, 688 (1956); *J. electrochem. Soc.* 107, 29 (1960).
- [2] S. LANINI, Diss. ETH, Zürich 1961.
- [3] E. WIBERG, «Die chemische Affinität», W. de Gruyter Co., Berlin 1951.
- [4] W. CRUMMET, *Ind. eng. Chemistry* 48, 434 (1956).
- [5] W. MÜLLER, «Bedeckungstheorie und Passivität der Metalle», Berlin 1933.
- [6] O. KUBASCHEWSKI, «Oxidation of Metals and Alloys», Pergamon Press Ltd, London 1953.
- [7] M. STERN, *J. electrochem. Soc.* 106, 185 (1959).
- [8] R. AMMANN, *Schweiz. Archiv* 26, 41 (1960).
- [9] H. SCHÄFER, *Z. anorg. Chem.* 286, 27 (1956); «Chemische Transportreaktionen», Verlag Chemie, Weinheim 1963.
- [10] G. SMITH, *Analyst* 60, 735 (1935).
- [11] C. PERRIN, Diss. ETH, Zürich 1956.
- [12] G. SCHWARZENBACH, «Die komplexometrische Titration», Bd. 45 aus «Die chemische Analyse», Ferdinand Enke, Stuttgart 1957.
- [13] P. McMULLAN, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 4761 (1958).
- [14] P. GROSS, *Metall* 77, 216 (1957); A. RUSSEL, *J. Amer. chem. Soc.* 73, 1466 (1951).
- [15] Deutsches Bundes-Patent 1-013-075 (1957); R. CARLSTON, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 1532 (1958).
- [16] K. CLUSIUS, *Helv.* 33, 506 (1950); T. WARTIK, *J. Amer. chem. Soc.* 71, 3265 (1949); G. URRY, *ibid.* 74, 5809 (1952).

266. Relation entre la composition chimique et le pouvoir de coupage des inhibiteurs de scintillation en milieu liquide

par Pierre Lerch et Maurice Cosandey

(10 X 64)

1. Introduction

Lors des mesures de radioactivité en phase scintillante liquide, il est généralement nécessaire d'utiliser un solvant auxiliaire pour entraîner le produit actif dans le scintillateur; ce solvant perturbe plus ou moins intensément l'émission lumineuse; la substance active elle-même peut aussi provoquer l'inhibition de la fluorescence.

Dans un précédent travail [1]¹⁾, nous avons décrit l'effet inhibiteur sur la scintillation, de l'adjonction de quantités variables de divers alcools aliphatiques. La présente étude rend compte de l'effet de composés organiques de plusieurs autres classes, et constitue un premier essai d'en tirer quelques règles générales.

Dans la plupart des cas, le rapport \bar{I}_0/\bar{I} des hauteurs d'impulsion moyennes à la sortie du photomultiplicateur, en l'absence et en présence de la substance de coupage, varie selon une fonction linéaire de la concentration molaire $[X]$ de cette dernière:

$$\bar{I}_0/\bar{I} = 1 + \xi[X], \quad (1)$$

où la pente ξ est un paramètre appelé pouvoir de coupage qui peut être exprimé par:

$$\xi = k_3/(k_2[S] + k_4[F]), \quad (2)$$

¹⁾ Les chiffres entre crochets renvoient à la bibliographie, p. 2421.

où $[S]$ et $[F]$ sont les concentrations molaires du solvant et du soluté, et k_2 , k_3 , k_4 , respectivement les constantes cinétiques de dégradation thermique du solvant excité, de désexcitation du solvant par interaction avec la substance de coupage, et de transfert d'énergie du solvant au soluté. Dans des conditions expérimentales constantes, ξ est un paramètre aisément mesurable qui est bien représentatif de l'effet inhibiteur du composé de coupage étudié.

2. Partie expérimentale. – Comme source de rayonnement monocinétique, le Caesium-137, émetteur d'électrons de conversion, a été choisi. Avec une fréquence de 92%, il émet un photon de 661 keV ou un électron de conversion dans 10% des cas. Le dispositif de mesure de la radioactivité comprend un analyseur réglé pour ne prélever que la région spectrale du pic des électrons de conversion, et rejeter ainsi la majorité des électrons du rayonnement β .

La solution scintillante de base est composée de 5 g de PPO (diphényloxazole) et de 50 mg de POPOP (*p*-diphényloxazoly-benzène) par l de toluène non désaéré. Les substances de coupage sont introduites en concentration croissante, bien que faible, dans 10 ml de la solution précédente, contenue dans un récipient spécial EKCO N 674 sur les parois intérieures duquel la source de Caesium-137 a été déposée par évaporation d'une solution aqueuse de CsCl; ce sel est insoluble dans le solvant organique.

Les substances de coupage examinées peuvent être classées en deux catégories, suivant que leur pouvoir de coupage est faible ($\xi < 1$ l/mole) ou au contraire considérable ($\xi > 1$ l/mole).

A. *Composés peu coupeurs.* Outre les alcools déjà partiellement étudiés dans le travail précédent [1], les amines, les dérivés chlorés et les acétates ont montré des pouvoirs de coupage faibles, comme l'indiquent les valeurs du paramètre ξ exprimées dans le tableau I.

Les valeurs du paramètre ξ ont été reportées dans la fig. 1 en fonction du nombre des atomes de carbone pour les composés aliphatiques à chaîne non ramifiée. En général, ξ varie peu mais

Tableau I. Valeurs du pouvoir de coupage ξ en l/mole

<i>Alcools normaux</i>		<i>Chlorures d'alcoyle</i>	
CH ₃ OH	0,13 ± 0,01	C ₃ H ₇ Cl	0,14 ± 0,01
C ₂ H ₅ OH	0,17 ± 0,02	C ₄ H ₉ Cl	0,12 ± 0,01
C ₃ H ₇ OH	0,18 ± 0,02	C ₅ H ₁₁ Cl	0,13 ± 0,01
C ₄ H ₉ OH	0,20 ± 0,02	C ₆ H ₁₃ Cl	0,10 ± 0,01
C ₅ H ₁₁ OH	0,20 ± 0,01	C ₇ H ₁₅ Cl	0,145 ± 0,01
C ₆ H ₁₃ OH	0,21 ± 0,02	C ₈ H ₁₇ Cl	0,15 ± 0,01
C ₈ H ₁₇ OH	0,26 ± 0,02	C ₁₀ H ₂₁ Cl	0,21 ± 0,02
C ₁₀ H ₂₁ OH	0,30 ± 0,02	C ₁₂ H ₂₅ Cl	0,11 ± 0,01
C ₁₂ H ₂₅ OH	0,28 ± 0,02	C ₁₈ H ₃₇ Cl	0,12 ± 0,02
C ₆ H ₁₁ OH (cyclohexanol)	0,25 ± 0,02		
<i>Esters acétiques</i>		<i>Amines primaires aliphatiques</i>	
CH ₃ COOCH ₃	0,11 ± 0,01	C ₃ H ₇ NH ₂	0,48 ± 0,05
CH ₃ COOC ₂ H ₅	0,08 ± 0,01	C ₄ H ₉ NH ₂	0,57 ± 0,05
CH ₃ COOC ₃ H ₇	0,09 ± 0,01	C ₅ H ₁₁ NH ₂	0,66 ± 0,06
CH ₃ COOC ₄ H ₉	0,09 ± 0,01	C ₆ H ₁₃ NH ₂	0,61 ± 0,06
CH ₃ COOC ₅ H ₁₁	0,08 ± 0,01	C ₈ H ₁₇ NH ₂	0,78 ± 0,07
CH ₃ COOC ₆ H ₁₃	0,07 ± 0,01	C ₁₀ H ₂₁ NH ₂	0,83 ± 0,08

assez régulièrement avec la longueur de la chaîne: le paramètre ξ croît avec cette longueur pour les alcools normaux et pour les amines primaires normales; il reste relativement constant pour les dérivés chlorés et diminue pour les acétates.

B. *Composés à haut pouvoir de coupage.* La plupart des composés à haut pouvoir de coupage appartiennent à la série aromatique, comme les dérivés benzéniques qui présentent une grande analogie avec les molécules du solvant (toluène). La présente étude porte sur les dérivés mono-

substitués du benzène d'une part, et sur les dérivés disubstitués d'autre part. Pour les dérivés monosubstitués, les valeurs du paramètre ξ sont exprimées dans le tableau II.

Il paraît difficile de relier les valeurs du paramètre à une constante moléculaire définie. LOSHAEK & SANDLER [2] ont comparé les rendements de fluorescence des dérivés substitués de

Tableau II. Valeurs du pouvoir de coupage ξ en l/mole, de dérivés aromatiques

$C_6H_5CH_3$	$0,00 \pm 0,00$	$C_6H_5COCH_3$	39 ± 1
C_6H_5OH	$14,5 \pm 0,5$	C_6H_5CHO	47 ± 1
C_6H_5F	$0,08 \pm 0,01$	C_6H_5COOH	$6,3 \pm 0,3$
C_6H_5Cl	$3,3 \pm 0,1$	$C_6H_5COOCH_3$	$9,3 \pm 0,5$
C_6H_5Br	$13,0 \pm 0,5$	$C_6H_5COOC_2H_5$	$10,9 \pm 0,6$
C_6H_5I	$25,5 \pm 0,5$	$C_6H_5NO_2$	122 ± 9
		$C_6H_5NH_2$	25 ± 1

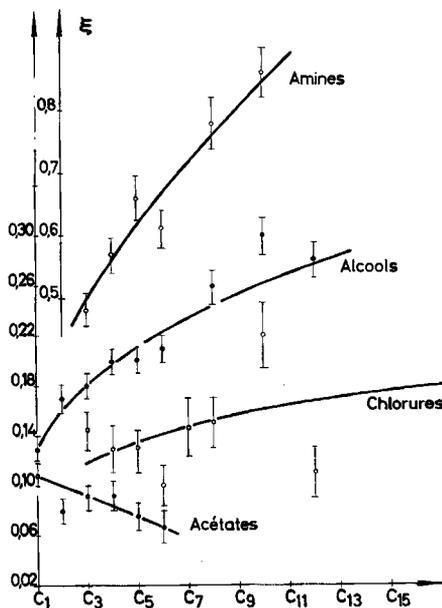


Fig. 1. Variation du pouvoir de coupage en fonction du nombre d'atomes dans la chaîne carbonée (composés peu coupeurs)

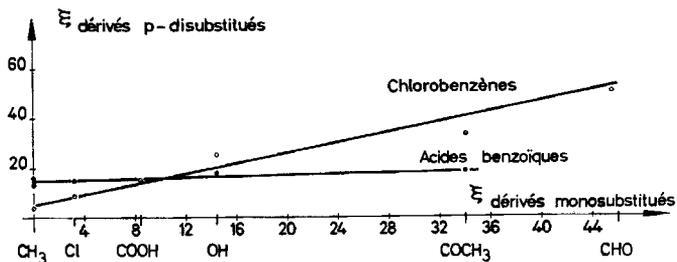


Fig. 2. Pouvoir de coupage des dérivés para-substitués du chlorobenzène et de l'acide benzoïque en fonction du pouvoir de coupage des dérivés correspondants du benzène monosubstitué (Erreur de 5% en abscisse et en ordonnée)

Tableau III. Valeurs du pouvoir de coupage ξ en l/mole de dérivés p-substitués du benzène

Phénols		Chlorobenzènes		Acétophénones	
H-C ₆ H ₄ -OH	14,5 ± 0,5	H-C ₆ H ₄ Cl	3,3 ± 0,1	H-C ₆ H ₄ -COCH ₃	39 ± 1
CH ₃ -C ₆ H ₄ -OH	29 ± 1	HO-C ₆ H ₄ -Cl	25 ± 1	CH ₃ -C ₆ H ₄ -COCH ₃	32 ± 1
HO-C ₆ H ₄ -OH	48 ± 2	Cl-C ₆ H ₄ -Cl	9,0 ± 0,5	HO-C ₆ H ₄ -COCH ₃	45 ± 2
Cl-C ₆ H ₄ -OH	25 ± 1	H ₂ N-C ₆ H ₄ -Cl	44 ± 2	Cl-C ₆ H ₄ -COCH ₃	34 ± 1
HOCO-C ₆ H ₄ -OH	17,7 ± 0,7	HCO-C ₆ H ₄ -Cl	51 ± 2	Br-C ₆ H ₄ -COCH ₃	53 ± 2
C ₂ H ₅ OCO-C ₆ H ₄ -OH	25 ± 1	HOCO-C ₆ H ₄ -Cl	15,0 ± 1,5	H ₂ N-C ₆ H ₄ -COCH ₃	70 ± 7
CH ₃ CO-C ₆ H ₄ -OH	45 ± 2	CH ₃ CO-C ₆ H ₄ -Cl	34 ± 1	O ₂ N-C ₆ H ₄ -COCH ₃	185 ± 10
				CH ₃ CO-C ₆ H ₄ -COCH ₃	87 ± 2
Nitrobenzènes		Acides p-benzoïques			
H-C ₆ H ₄ -NO ₂	122 ± 7	H-C ₆ H ₄ -COOH	6,3 ± 0,3		
HCO-C ₆ H ₄ -NO ₂	225 ± 10	CH ₃ -C ₆ H ₄ -COOH	16,5 ± 0,8		
C ₂ H ₅ OCOC-C ₆ H ₄ -NO ₂	140 ± 7	CH ₃ O-C ₆ H ₄ -COOH	13,3 ± 0,6		
CH ₃ CO-C ₆ H ₄ -NO ₂	185 ± 10	Cl-C ₆ H ₄ -COOH	15,0 ± 0,7		
		HO-C ₆ H ₄ -COOH	17,7 ± 0,7		
		CH ₃ CO-C ₆ H ₄ -COOH	16,4 ± 0,7		

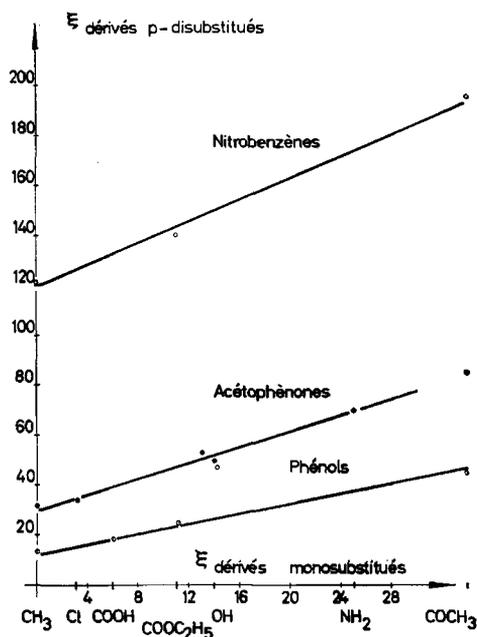


Fig. 3. Pouvoir de coupage des dérivés para-substitués du phénol, de l'acétophénone et du nitrobenzène, en fonction du pouvoir de coupage des dérivés correspondants du benzène monosubstitué (Erreur de 5% en abscisse et en ordonnée)

solutés de scintillation en fonction des constantes de HAMMETT [3] de ces substituants. Pour un même soluté, la hauteur d'impulsion relative \bar{I} de ses dérivés monosubstitués varie selon une fonction approximativement linéaire de la constante de HAMMETT du groupe substituant. Mais la dispersion des points expérimentaux le long des droites est telle que les valeurs des pentes sont très approximatives, ce qui rend les résultats peu probants. De même, une comparaison directe du pouvoir de coupage ξ aux constantes de HAMMETT donne des résultats aberrants pour les composants à fort coupage.

En analogie avec la méthode de HAMMETT, nous avons préféré établir des relations directes entre pouvoir de coupage de composés aromatiques monosubstitués et ceux de dérivés disubstitués en position para. Les valeurs du paramètre ξ pour les dérivés disubstitués sont exprimés dans le tableau III. Elles ont été portées en fonction des valeurs du paramètre ξ pour les composés monosubstitués: les figures 2 et 3 montrent que l'on obtient des droites avec une bonne approximation, à l'exception de quelques valeurs aberrantes. Rappelons que HAMMETT lui-même avait relevé des divergences semblables qui l'avaient obligé d'introduire des facteurs correctifs.

3. Conclusions. – Les résultats obtenus permettent de formuler quelques règles générales qui peuvent être utiles à l'expérimentateur pour la préparation de solutions scintillantes, et notamment pour le choix des solvants à utiliser.

Les pouvoirs de coupage des substances organiques aliphatiques sont faibles en général, et ne varient que peu avec la longueur de la chaîne carbonée. Par contre, ils sont bien plus considérables dans la série aromatique: la conjugaison entre groupe nitro ou carbonyle et cycle benzénique produit un coupage très important.

L'expression des résultats pour les composés coupeurs aromatiques dans une formulation qui rappelle celle utilisée par HAMMETT [3], aboutit à une présentation satisfaisante. Il ne nous semble cependant pas que cette interprétation des résultats soit prometteuse.

Un travail ultérieur en cours apportera une explication plus fructueuse des valeurs du pouvoir de coupage ξ , en rapport avec les données de la spectroscopie ultra-violette.

Ce travail a bénéficié d'une subvention du FONDS NATIONAL SUISSE DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE, auquel nous exprimons notre gratitude.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] P. LERCH & M. COSANDEY, *Biophysik* 2, 67 (1964).
 [2] S. LOSHAEK & R. SANDLER, *Organic Scintillation Detector*, Proceedings of the University of New Mexico Conference (U. S. A. E. C. Washington) TID 7612, p. 177 (1960).
 [3] L. P. HAMMETT, «Physical Organic Chemistry», p. 184, McGraw Hill Inc., New-York 1940.

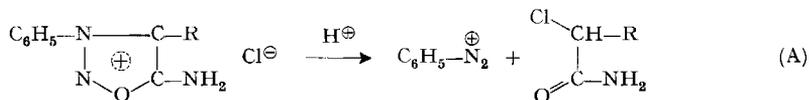
267. Über Sydnonimine V¹⁾

Die thermische Zersetzung von 3-Benzylsydnonimin-Salzen

von H. U. Daeniker

(6. XI. 64)

Kürzlich haben KHOLODOV & JASHUNSKII [2]²⁾ die Ringöffnung von Sydnoniminen durch Einwirkung starker Säuren näher untersucht. Auf Grund der erhaltenen Abbauprodukte wurde die erste Stufe der Zersetzung von 3-Phenylsydno-



¹⁾ Sydnonimine IV, siehe [1]²⁾.

²⁾ Die Zahlen in eckigen Klammern verweisen auf das Literaturverzeichnis, S. 2425.