

Co-60 캠마線에 依한 Methanol 및 Methanolic Solution의 Radiolysis

崔 相 葵*

(1962. 3. 12 受理)

Radiolysis of Methanol and Methanolic Solutions by Co-60 Gamma-Rays

By Sang Up Choi

Department of Chemistry, Yonsei University

Yields of hydrogen, methane, carbon monoxide, formaldehyde and ethylene glycol by gamma-radiolysis of methanol have been determined at room temperature and compared with values reported in the literature. The G-values obtained by the present studies are as follows: $G(H_2)=4.98$, $G(CH_4)=0.28$, $G(CO)=0.09$, $G(HCHO)=2.14$ and $G(C_2H_6O_2)=3.07$.

The effects of water, methyl borate and alkali halides added to methanol prior to radiolysis have also been investigated. It is observed that alkali iodides and bromides affect the G-values, particularly, of hydrogen, formaldehyde and/or ethylene glycol, whereas alkali chlorides and fluorides have less pronounced effects.

摘 論

近年에 이르러 有機化合物의 放射線化學에 關한 研究가 많이 進行되고 있다. 比較的 簡單한 分子인 methanol의 radiolysis도 여러 研究者들에 依하여 研究되어 왔다.^{1,2,3)} 이 中의 두 研究는²⁾ 純粹한 methanol과 몇몇 methanolic solution을 Co-60 캠마線으로 照射하였을 때에 일어나는 化學變化를 檢討하여 radiolysis에 對한 mechanism을 提案한 것이며 最近의 한 研究는³⁾ 純粹한 methanol 및 여러 種類의 methanolic solution의 radiolysis에 關한 廣範한 實驗結果를 報告하고 있다. 그러나 이들 여러 研究結果가 純粹한 methanol의 radiolysis의 主生成物인 H_2 , HCHO, $(CH_3OH)_2$ 에 對한 G 값^{**}의 一致를 보여 주지 않을 뿐만 아니라 比較的 少量으로 생기는 CO 및 CH_4 에 對한 G 값이 精密하게 測定되어 있지 않다.

또 最近에 著者は $B^{20}(n, \alpha) Li^+$ 反應에서 생기는 recoil에 依한 methanol의 radiolysis를 研究한結果

H_2 , HCHO, $(CH_3OH)_2$, CO, CH_4 들의 G 값이 Co-60 캠마線에 依한 radiolysis 때와 別異함을 알았다.⁴⁾ 이를 두 境遇를 嚴密히 比較하기 為해서는 $B(OCH_3)_3$ 를 methanol에 녹인 溶液에 對한 Co-60 gamma radiolysis를 詳細히 調査할 必要가 있다.

本研究에서는 (1) 純粹한 methanol의 gamma radiolysis를 研究함으로써 H_2 , HCHO, $(CH_3OH)_2$ 에 對한 G 값을 精密히 測定하여 앞서 다른 사람들이 報告한 結果와 比較하고 또 CO 및 CH_4 에 對한 G 값을 確實히 하려고企圖하였다. 그리고 (2) $B(OCH_3)_3$, H_2O , 할로겐화암칼리 等을 methanol에 녹인 溶液의 gamma radiolysis를 調査하여 이들 溶質이 radiolysis에 미치는 影響을 究明하려고 하였다.

實 驗

A. 物質의 精製

Methanol은 Lichten 教授가 使用한 方法³⁾에 依하여 精製하였다. 即 Fisher 會社製의 "Certified Reagent" methanol을 Todd column에서 分溜한 다음 真空裝置안에서 金屬 Mg(Dow Chemicals Co.)로 脫水하고 녹아있는 氣體를 除去(degassing)하여 真空裝

* 延世大學 理工大學 化學科

** 100 ev의 에너지가 吸收되었을 때에 생긴 物質 또는 反應한 物質의 分子數 또는 radical 數를 G 값이라고 한다.

置안에 그대로保管하였다. $B(OCH_3)_3$ (Metal Hydrides Co.)는 glass helices를充填한 40 cm. 길이의 column으로 分溜한 다음 適當한量을 vacuum transfer法에依하여 그림 1과 같은 앰풀(A)에 넣고 真空으로 한채 constriction部(C)를加熱하여封하였다. degassing, vacuum transfer, vacuum seal其他真空中에서의 여러實驗方法은一般vacuum technique에依하였다.^{5,6)} 本實驗에서 使用한固體試料는 A.R. grade를 말리기만하고 그대로使用하였다.

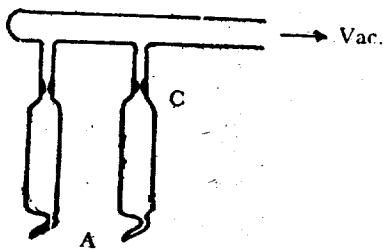


Fig. 1—Ampoules for $B(OCH_3)_3$.

B. 照射試料의 作成

(1) Irradiation cell

Irradiation cell(外徑約14mm의 Pyrex 유리管)에는 그림 2에 圖示한 바와 같이 break off seal이 불

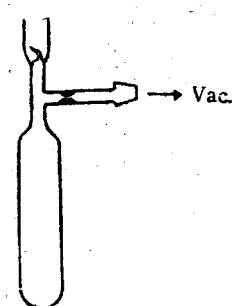


Fig. 2—Irradiation cell.

어 있고 side arm은 T.S. joint에依하여 真空裝置에連結할 수 있게 되어 있다. cell에 試料를充填한 다음 vacuum seal을 하기 위하여 side arm에는 constriction을 만들어 둔다.

(2) 純粹한 methanol의 充填

純粹한 methanol을 cell에充填하는方法은 Lichtin教授가 사용한 바에³⁾依하였다. 即 irradiation cell

을 真空裝置에連結하고 degassing을完全히 끝낸 다음適當한量의 methanol을 vacuum transfer法에依하여 irradiation cell로 보낸다. 그 뒤에 cell을 vacuum seal하였으며 안에 들어있는 methanol의量은 cell의 무게의增加로써 알아내었다.

(3) methanolic solution의 充填

固體物質이 녹은溶液試料를 만드는 境選에는 固體試料를完全히 말린 다음必要한量을 채어 cell에 넣고 真空裝置 안에서 degassing을完全히 하고 그 다음에必要한量의 methanol을 transfer하고 vacuum seal을하였다.

H_2O 가 들어있는溶液을 만들 때에는一定量의蒸溜水를 채어 cell에 넣은 다음 真空裝置 안에서 degassing을 하고 所要量의 methanol을 transfer한 뒤에 vacuum seal을하였다.

$B(OCH_3)_3$ 가 녹은溶液試料를 만들 때에는 $B(OCH_3)_3$ 가 들어 있는 앰풀을 그림 3과 같은管에 넣고 真空裝置에連結하여 degassing을 한 다음 유리管에封入된鐵의 막대(B)를磁石으로上下시킴으로써 앰풀(A)의 끝을깨뜨리고 안에 들어 있는 $B(OCH_3)_3$

를全部 irradiation cell로 transfer하였으며 이 $B(OCH_3)_3$ 의量은 앰풀의무게의差異로부터알아내었다.* 그 다음에所定量의methanol을위

에서 말한方法에依하여 irradiation cell로 보내고 vacuum seal을하였다.

C. Co-60 갱마線의 照射

Co-60 갱마線源으로서는美國Brookhaven National Laboratory放射線化學研究室에備置되어 있는것을使用하였다.⁷⁾ 이線源은圓筒形으로되어있으며地下에埋친鐵管안에貯藏되어있으며鐵管에들어있는一定溫度(室溫)의 물이放射線을遮蔽하도록되어있다.

irradiation cell 안에 들어 있는試料를一定時間地下의所定位置에 넣어 갱마線을照射하였다. 이 때에試料가 받는 dose는上記研究室에서 이미測定한바 있는Fricke dosimeter에對한 dose rate(e.v./ml.)

* 이方法은aluminum bromide와같은吸濕性物質을真空中에서다를때와같은方法이다(reference 6参照)

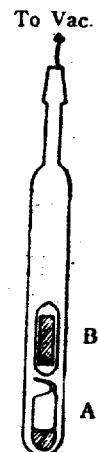


Fig. 3—Apparatus for breaking ampoules of $B(OCH_3)_3$.

min.)에 *과 같은 factor 를 ** 곱해서 얻은 數值에
照射時間 을 곱함으로써 算出하였다.

$$\frac{18 \times (0.790/32.04)}{10 \times (1.021/18.02)}$$

D. 生成物의 定量

(1) 氣體生成物의 分離 定量

照射가 끝난 뒤에 cell 을 真空裝置에 連絡하고 氣體生成物를 methanol로 부터 分離하여 全體量을 定量한 다음 H₂, CO 및 CH₄를 각각 分離定量하였다. 이方法은 Lichtin 教授가 使用한 것과³⁾ 같다. 그러나 氣體生成物의 全量을 McLeod gauge에 依하여 定量한 다음 各成分氣體는改良된 Saunder-Taylor micro-manometric analysis⁴⁾에 依하여 定量하였다. 即 Saunder-Taylor 裝置안에 1.3% (重量)의 Fe₂O₃를 包含하는 CuO를 넣고 그 위에 生成氣體의 一部를 넣은 다음 295°에서 5分間 加熱하여 H₂와 CO를 燃燒시키고 그때 생긴 H₂O와 CO₂를 Mg(ClO₄)₂ 및 "Ascarite"에 각각 吸收시킴으로써 H₂ 및 CO를 定量하였다. 이 定量이 끝난 뒤에 남은 氣體를 다시 CuO 위에 넣고 510°에서 約 20分間 加熱하여 CH₄를 燃燒시키고 그때 생긴 CO₂와 H₂O의 量을 测定하여 CH₄를 定量하였다.

* Fricke dosimeter는 다음과 같은 組成을 가진 點은 水溶液이며 Co-60 캠마線에 對한 G 값은 15.6이다. (reference 8)

H₂SO₄ : 0.8 N

Fe(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O : 0.1388 g./100 ml.

NaCl : 0.0295 g./100 ml.

캠마線照射에 依하여 酸化된 Fe⁺⁺을 定量($a_M = 2.24 \times 10^3$ at 3050°) 함으로써 所定의 geometry에 놓여 있는 Fricke dosimeter가 任意의 Co-60線源으로 부터 받는 dose rate는 上記한 G 값, 15.6을 써서 算出할 수 있다.

** 이 factor는 methanol과 H₂O의 電子密度(electrons/cm³)의 比를 나타낸다. 式에서 0.790 및 1.021은 各 methanol 및 Fricke dosimeter solution의 密度이다. methanolic solution에서는 濃度가 작으므로 캠마線에 너지의 거의 全部가 溶媒인 methanol에 依해서吸收된다고 假定한다. Fricke dosimeter도 點은 水溶液이므로 마찬가지로 溶媒인 물이 캠마線에 너지의 거의 全부를吸收한다고 假定한다.

캠마線의 energy dissipation은一般的으로 Compton 散亂, 光電效果 및 pair production의 세 가지에 基因하지만 Co-60이 내는 캠마線의 에너지範圍(Co-60은 1.17 Mev 와 1.33 Mev의 캠마를 낸다)에서는, 그리고 原子番號가 比較的 작은 元素로構成된 物質이吸收할 때에는 Compton 散亂만을 考慮하여도 좋다.

(2) HCHO 및 (CH₂OH)₂의 定量

HCHO 및 (CH₂OH)₂의 定量도 Lichtin 教授가 使用한 方法에³⁾ 依하였다. 即 氣體生成物을 分離한 다음 試料를 真空裝置로 부터 꺼내고 그 一部에 chromotropic acid를 加하여 나타난 色을 spectrophotometry에 依하여 测定함으로써 HCHO의 量을 定量하였다. Bausch and Lomb, Spectronic 20 Colorimeter를 써서 5700A°에서 测定하였다. 試料의 또 다른 一部를 꺼내어 그 안에 들어 있는 HCHO와 CH₃OH를 完全히 除去한 다음 HIO₄를 써서 (CH₂OH)₂를 HCHO로 酸化시키고 이때에 생긴 HCHO의 量을 위에서 말한 方法으로 测定하여 (CH₂OH)₂를 定量하였다.

實驗結果及討論

A. 純粹한 methanol의 radiolysis.

純粹한 methanol의 radiolysis에 關한 本實驗結果를 綜合하면 表 I과 같다. 그리고 이 結果를 다른 研究者들의 結果와 比較하면 表 II와 같다.

TABLE I
Yields of Products from Radiolysis of Methanol
by Co⁶⁰ Gamma Rays

Energy absorbed (ev/ml) × 10 ⁻¹⁸	G-values (molecules/100ev) for				
	H ₂	CH ₄	CO	HCHO	(CH ₂ OH) ₂
1.75	4.77	0.32	0.07	2.08	3.12
10.5	4.77	0.25	0.10	2.13	2.91
10.5	5.14	0.21	0.08	1.99	3.06
19.3	5.20	0.30	0.09	2.35	3.12
29.8	5.17	0.29	0.08	2.27	3.20
42.1	4.82	0.33	0.10	2.01	2.99

TABLE II
Comparison of Present Results on Gamma Radiolysis
of Methanol with Other Authors' Data

Product	G-values				
	This report	Ref. 3	Ref. 2a	Ref. 2b	Ref. 1c
H ₂	4.98 ± 0.19	4.57 ± 0.08	5.39	4.1	4.0
CH ₄	0.28 ± 0.04	—*	0.54	1.23	0.24
CO	0.09 ± 0.01	—*	0.11	0.15	0.16
HCHO	2.14 ± 0.13	1.91 ± 0.06	1.84	2.05	1.3
(CH ₂ OH) ₂	3.07 ± 0.09	2.91 ± 0.11	3.63	3.1	3.0

* The sum of G(CH₄) and G(CO) was determined to be 0.36 ± 0.04.

이 試驗에서 水素의 G 값에 對한 標準偏差는 比較적 크지만 다른 사람들의 試驗值中 Lichtin 教授(ref. 3)

의結果에 가깝다. methanol試藥을 여러種類使用하고 또精製方法을 달리하여 實驗하였으나 아무런系統的인影響을 보지 못하였다. 그러므로 여기의偏差는 實驗誤差로 밖에 認定할 수 없다.

methane과一酸化炭素의 G값을 合하면 0.37이 되며 이값은 Lichtin教授의結果와完全히一致한다. (Lichtin教授의實驗에서는 CH_4 와 CO의分離定量이完全하지않다). 本實驗에서는重量으로하여 1.3%의 Fe_2O_3 를包含하는 CuO를使用함으로써 Saundar-Taylor分析法을改良하고 이에依하여 CH_4 와 CO를分離定量하였다. 이分離定量法의再現性이 좋다는것을既知의 H_2 , CH_4 , CO混合氣體를使用함으로써確認하였다.

HCHO 와 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 의定量法도 이미濃度를 알고 있는試料를分析함으로써 그의再現性을調査하였다. 그結果±2%以內의再現性을確認하였다. HCHO 와 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 에對한G값은Lichtin教授의實驗結果와實驗誤差範圍內에서一致함을 알수있다.

이와같이本研究에서는純粹한methanol의radiolysis反應으로比較的少量생기는 CH_4 와CO를完全히分離定量할수있었고그들에對한G값이各各0.28및0.09임을알았다. 그리고 H_2 , HCHO 및 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 에對한G값은各各4.98, 2.14및3.07이며이들값이Lichtin教授의result와完全히一致하지는않으나比較的가깝다는것을볼수있다.

methanol의radiolysis反應에서還元生成物과酸化生成物間의materialbalance를보면 $G(\text{Red})=G(\text{H}_2)+G(\text{CH}_4)=5.26$, $G(\text{Ox})=G(\text{CO})+G(\text{HCHO})+G(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)=5.30$ 이며이둘은서로一致한다.

B. methanol溶液의 radiolysis

여러가지溶質을methanol에녹인溶液의radiolysis의實驗結果를綜合하면表I과같다. 이表에서보는바와같이各生成物의G값에對한溶質의濃度의影響은어떤體系의influence를보이지않는다. 이것은實驗誤差가比較的큰데基因하는것으로보인다. 그러나다음과같은몇가지結論을내릴수있다.

물을加한solution에서는大體로 H_2 와 CH_4 의G값은純粹한methanol의境遇보다작고 HCHO 와 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 의G값은反對로크다고할수있다. 即 $G(\text{Red})$ 는減少하고 $G(\text{Ox})$ 는增加한다. 그러므로methanol에물이들어있으면理由는明確하지않으나radiolysis時에물이methanol의酸化를돕는다고

TABLE I
Yields of Products from Radiolysis of Methanolic Solution by Co^{60} Gamma-Rays

Solute	Conc. mole/l	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{CH}_4)$	$G(\text{CO})$	$G(\text{HCHO})$	$G(\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2)$
H_2O	0.040	4.67	0.19	0.07	2.35	3.20
	0.13	4.80	0.27	0.10	2.05	3.04
	0.17	4.71	0.31	0.09	2.39	3.26
	0.17	4.37	0.22	0.06	2.38	2.76
	0.25	4.53	0.22	0.03	2.22	3.14
	0.17	4.40	0.37	0.08	2.69	2.77
$\text{E}(\text{OCH}_3)_3$	0.23	4.39	0.24	0.06	3.03	2.93
	0.031	3.99	0.30	0.09	3.32	1.00
KI	0.046	3.84	0.35	0.10	3.25	1.12
	0.0057	4.07	0.41	0.07	2.17	3.07
KBr	0.0073	4.05	0.54	0.09	2.10	2.37
	0.014	4.29	0.35	0.09	2.16	2.79
KCl	0.053	4.21	0.21	0.03	2.02	2.93
	0.0030	4.25	0.33	0.05	3.80	1.36
NaI	0.011	4.03	0.21	0.08	4.03	1.09
	0.0070	4.35	0.28	0.06	2.38	3.05
NaBr	0.018	4.65	0.35	0.07	2.31	3.35
	0.019	4.36	0.35	0.06	2.49	3.09
NaCl	0.021	4.28	0.33	0.04	2.38	2.97
	0.014	4.11	0.37	0.09	2.17	3.26
NaF	0.016	4.08	0.30	0.06	2.49	3.11
	0.019	4.41	0.31	0.05	2.29	2.49
LiCl	0.046	4.26	0.31	0.11	2.17	2.67
	0.011	4.57	0.35	0.07	2.36	3.32
LiF	0.035	4.47	0.30	0.05	2.56	2.93

結論할수있다.

$\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 가녹은溶液에서는 H_2 와 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 의G값은減少하고反對로 CH_4 와 HCHO 의G값은增加한다. 이때에도 $G(\text{Red})$ 와 $G(\text{Ox})$ 의均衡이成立하지않는다. $G(\text{Ox})=5.7$ 과 $G(\text{Red})=4.7$ 의差異는 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 自體의還元에基因할것으로推測된다.

알칼리金屬의 할로겐化物을녹인溶液에對하여서도무엇한相關性을찾아볼수없다. 그러나大體로보아요드化物과브롬化物은生成物特히 H_2 , HCHO 또는 $(\text{CH}_2\text{OH})_2$ 의G값에比較의큰影響을미치지만鹽化物과弗化物은그리큰影響을주지않는다고結論할수있다.

附記

本研究는著者가在美時Boston University에서實驗한結果이며同大學Lichtin教授에게深甚한謝

這是表하는 바이다.

引用文獻

1. (a) W.J. Skraba, J.C. Burr, Jr. and D.N. Hess: *J. Chem. Phys.*, **21**, 1295(1953)
 (b) W.R. McDonell and A.S. Newton: *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4651(1954)
 (c) W.R. McDonell and S. Gordon: *J. Chem. Phys.*, **23**, 208(1955).
 (d) W.R. McDonell: *ibid.*, **23**, 208(1955)
 (e) G. Meshitsuka, K. Ouchi, K. Hirota and G. Kusumoto: *J. Chem. Soc., Japan*, **78**, 129(1957)
2. (a) G. Meshitsuka and M. Burton: *Radiation Research*, **8**, 285(1958)
 (b) G.E. Adams and J.H. Baxendale, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4215(1958)
3. N.N. Lichtin: *J. Phys. Chem.*, **63**, 1449(1959).
4. Sang Up Choi, N.N. Lichtin and J.J. Rush: *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3225(1960).
5. R.T. Sanderson: "Vacuum Manipulation of Volatile Compounds," John Wiley and Sons, Inc., New York, N.Y. 1948.
6. Sang Up Choi: Ph. D. Thesis, Purdue University, Lafayette, Indiana, U.S.A., 1957
7. H.A. Schwarz and A.O. Allen: *Nucleonics*, **12**, 58(1954)
8. (a) R.M. Lazo, H.A. Dewhurst and M. Burton: *J. Chem. Phys.*, **22**, 1370(1954)
 (b) C.J. Hochandel and J.A. Ghormley: *ibid.*, **21**, 880(1953)
 (c) R.H. Schuler and A.O. Allen: *ibid.*, **24**, 56(1956).

나트로 벤젠 溶液 및 1,2,4-트리클로로 벤젠 溶液內에서의 브롬화겔륨과 브롬화수소 또는 브롬화메칠파의相互作用

崔 相 崇*

(1962. 3. 17. 受理)

Interaction of Gallium Bromide with Hydrogen Bromide and Methyl Bromide in Nitrobenzene and in 1,2,4-Trichlorobenzene.

By Sang Up Choi

Department of Chemistry, Yonsei University

The solubilities of hydrogen bromide and methyl bromide in nitrobenzene and in 1,2,4-trichlorobenzene have been measured in the presence and absence of gallium bromide. When gallium bromide does not exist in the system, the solubilities of HBr and MeBr in nitrobenzene are greater than in 1,2,4-trichlorobenzene, indicating the greater basicity of nitrobenzene than 1,2,4-trichlorobenzene. When there exists gallium bromide in the system, the addition compounds, $\text{GaBr}_3 \cdot \text{HBr}$ and $\text{GaBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{Br}$, have been found to exist in solution. The addition compound of $\text{GaBr}_3 \cdot \text{HBr}$ is stable in nitrobenzene but unstable in 1,2,4-trichlorobenzene. On the other hand the addition compound of $\text{GaBr}_3 \cdot \text{CH}_3\text{Br}$ is unstable in both solvents. All of these unstable addition compounds dissociate into components to large extents according to one of the following equilibria or both:



*延世大學校 理工大學 化學科