

Co-60 감마선에 의한 Methanol 및 Methanolic Solution의 Radiolysis

崔 相 崇*

(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 $G(C_2H_4O_2)=3.07$.

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 要

近年에 이르러有機化合物의放射線化學에 관한研究가 많이 進行되고 있다. 比較的 簡單한 分子인 methanol의 radiolysis도 여러 研究者들에 의하여 研究되어 왔다.^{1,2,3} 이 中의 두 研究는² 純粹한 methanol과 몇몇 methanolic solution을 Co-60 감마선에 照射하였을 때에 일어나는 化學變化를 檢討하여 radiolysis에 대한 mechanism을 提案한 것이며 最近의 한 研究는³ 純粹한 methanol 및 여러 種類의 methanolic solution의 radiolysis에 관한 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, $(CH_2OH)_2$ 에 대한 G값⁴의 一致를 보여주지 않을 뿐만 아니라 比較的 少量으로 생기는 CO 및 CH_4 에 대한 G값이 精密하게 測定되어 있지 않다.

또 最近에 著者는 $B^{10}(n, \alpha) Li^7$ 反應에서 생기는 recoil에 의한 methanol의 radiolysis를 研究한 結果

H_2 , HCHO, $(CH_2OH)_2$, CO, CH_4 들의 G값이 Co-60 감마선에 의한 radiolysis 때와 判異함을 알았다.⁵ 이 들 두 境遇를 嚴密히 比較하기 爲해서는 $B(OCH_3)_3$ 를 methanol에 녹인 溶液에 대한 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, $(CH_2OH)_2$ 에 대한 G값을 精密히 測定하여 앞서 다른 사람들이 報告한 結果와 比較하고 또 CO 및 CH_4 에 대한 G값을 確實히 하려고 企圖하였다. 그리고 (2) $B(OCH_3)_3$, H_2O , 할로겐화알칼리 등을 methanol에 녹인 溶液의 gamma radiolysis를 調査하여 이들 溶液이 radiolysis에 미치는 影響을 究明하려고 하였다.

實 驗

A. 物質의 精製

Methanol은 Lichtin 教授가 使用한 方法⁶에 의하여 精製하였다. 即 Fisher 會社製의 "Certified Reagent" methanol을 Todd column에서 分溜한 다음 眞空裝置 안에서 金屬 Mg(Dow Chemicals Co.)로 脫水하고 녹아있는 氣體를 除去(degassing)하여 眞空裝

* 延慶大學校 理工大學 化學科

⁴ 100 eV의 에너지가 吸收되었을 때에 생기는 物質 또는 反應한 物質의 分子數 또는 radical 數를 G값이라고 한다.

관안에 그대로 보관하였다. $B(OCH_3)_3$ (Metal Hydrides Co.)는 glass helices를 충전한 40 cm. 길이의 column으로 분할한 다음 적당한량을 vacuum transfer 법에 의하여 그림 1과 같은 앰플(A)에 넣고眞空으로 한계 constriction部(C)를加熱하여 封하였다. degassing, vacuum transfer, vacuum seal 其他眞空안에서의 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은 A.R. grade를 말리기만 하고 그대로 使用하였다.

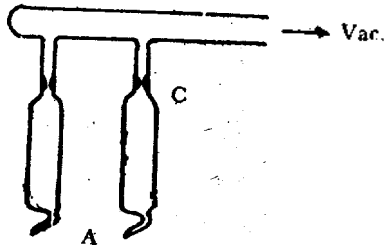


Fig. 1—Ampoules for $B(OCH_3)_3$.

B. 照射試料의 作成

(1) Irradiation cell

Irradiation cell (外徑 約 14mm.의 Pyrex 유리管)에는 그림 2에 圖示한 바와 같이 break off seal이 붙

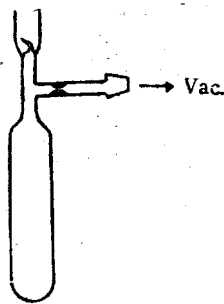


Fig. 2—Irradiation cell.

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

(2) 純淨한 methanol의 充填

純淨한 methanol을 cell에 充填하는 方法은 Lichtin 教授가 使用한 바에³⁾ 依하였다. 卽 irradiation cell

을 眞空裝置에 連結하고 degassing을 完全히 끝낸 다음 適當한 量의 methanol을 vacuum transfer 법에 依하여 irradiation cell로 보낸다. 그 뒤에 cell을 vacuum seal 하였으며 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을 만드는 境遇에는 固體試料을 完全히 말린 다음 必要한 量을 제어 cell에 넣고 眞空裝置 안에서 degassing을 完全히 하고 그 다음에 必要한 量의 methanol을 transfer 하고 vacuum seal을 하였다.

H_2O 가 들어있는 溶液을 만들 때에는 一定量의 蒸溜水를 제어 cell에 넣은 다음 眞空안에서 degassing을 하고 所定量의 methanol을 transfer 한 뒤에 vacuum seal을 하였다.

$B(OCH_3)_3$ 가 녹은 溶液試料을 만들 때에는 $B(OCH_3)_3$ 가 들어 있는 앰플을 그림 3과 같은 管에 넣고 眞空裝置에 連結하여 degassing을 한 다음 유리管에 封入된 鐵의 막대(B)를 磁石으로 上下사킴으로써 앰플(A)의 끝을 깨뜨리고 안에 들어 있는 $B(OCH_3)_3$



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

를 全部 irradiation cell로 transfer 하였으며 이 $B(OCH_3)_3$ 의 量은 앰플의 무게의 差異로부터 알아 내었다.* 그 다음에 所定量의 methanol을 위에서 말한 方法에 依하여 irradiation cell로 보내고 vacuum seal을 하였다.

C. Co-60 線源의 照射

Co-60 線源으로서는 美國 Brookhaven National Laboratory 放射線化學研究室에 備置되어 있는 것을 使用하였다.⁷⁾ 이 線源은 圓筒形으로 되어 있으며 地下에 묻힌 鐵管안에 貯藏되어 있으며 鐵管에 들어있는 一定溫度(室溫)의 물이 放射線을 遮藏하도록 되어 있다.

irradiation cell 안에 들어 있는 試料을 一定時間 地下의 所定位置에 넣어 線源을 照射하였다. 이때에 試料이 받는 dose는 上記研究室에서 이미 測定한바 있는 Fricke dosimeter에 對한 dose rate(c.v./ml/

* 이 方法은 aluminum bromide와 같은 吸濕性物質을 眞空안에서 다룰 때와 같은 方法이다(reference 6參照)

min.)에*너름과 같은 factor 불** 곱해서 얻은 數値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 cell을 眞空裝置에 連絡하고 氣體生成物을 methanol로부터 分離하여 全體量을 定量한 다음 H₂, CO 및 CH₄를 各各 分離 定量하였다. 이 方法은 Lichtin 教授가 使用한 것³⁾과 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. 卽 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 各各 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 測定하여 CH₄를 定量하였다.

* Fricke dosimeter는 다음과 같은 組成을 가진 묽은 水溶液이며 Co-60 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.

겜마線照射에 依하여 酸化된 Fe⁺⁺을 定量(am=2.24 × 10³ at 3050A°) 함으로써 所定의 geometry에 놓여 있는 Fricke dosimeter가 任意의 Co-60線源으로부터 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 各 methanol 및 Fricke dosimeter solution의 密度이다. methanolic solution에서는 濃度가 작으므로 겜마線에 너지³⁾의 거의 全部가 溶媒인 methanol에 依해서 吸收된다고 假定한다. Fricke dosimeter도 묽은 水溶液이므로 마찬가지로 溶媒인 물이 겜마線에 너지의 거의 全部를 吸收한다고 假定한다.

겜마線의 energy dissipation은 一般의 Compton 散亂, 光電效果 및 pair production의 세가지에 基因하지만 Co-60이 내는 겜마線의 에너지範圍 (Co-60은 1.17 Mev와 1.33 Mev의 겜마를 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. 卽 氣體生成物을 分離한 다음 試料을 眞空裝置로부터 꺼내고 그 一部에 chromotropic acid를 加하여 나타난 色을 spectrophotometry에 依하여 測定함으로써 HCHO의 量을 定量하였다. Bausch and Lomb, Spectronic 20 Colorimeter를 써서 5700A°에서 測定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 測定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 | 2.03 | 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 實驗에서 水素의 G 값에 對한 標準幅差는 比較的 크지만 다른 사람들의 實驗值中 Lichtin 教授(ref. 3)

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

methane 와 一酸化炭素의 G 값을 合하면 0.37이 되며 이 값은 Lichtin 教授의 結果와 完全히 一致한다. (Lichtin 教授의 實驗에서는 CH₄ 와 CO의 分離定량이 完全하지 않다). 本實驗에서는 重量으로 하여 1.3%의 Fe₂O₃를 包含하는 CuO를 使用함으로써 Saun-der-Taylor 分析法을 改良하고 이에 依하여 CH₄와 CO를 分離定量化하였다. 이 分離定量化의 再現性이 좋다는 것을 既知의 H₂, CH₄, CO 混合氣體를 使用함으로써 確認하였다.

HCHO 와 (CH₂OH)₂의 定量化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 (CH₂OH)₂에 對한 G 값은 Lichtin 教授의 實驗結果와 實驗誤差範圍內에서 一致함을 알 수 있다.

이와 같이 本研究에서는 純粹한 methanol의 radiolysis 反應으로 比較的 少量 生기는 CH₄와 CO를 完全히 分離 定量化할 수 있었고 그들에 對한 G 값이 各 各 0.28 및 0.09임을 알았다. 그리고 H₂, HCHO 및 (CH₂OH)₂에 對한 G 값은 各 各 4.98, 2.14 및 3.07이며 이들 값이 Lichtin 教授의 結果와 完全히 一致하지는 않으나 比較的 加깝다는 것을 볼 수 있다.

methanol의 radiolysis 反應에서 還元生成物과 酸化生成物 間의 material balance를 보면 G(Red)=G(H₂)+G(CH₄)=5.26, G(Ox)=G(CO)+G(HCHO)+G(C₂H₄O₂)=5.30이며 이 둘은 서로 一致한다.

B. methanol 溶液의 radiolysis

여러 가지 溶質을 methanol에 녹인 溶液의 radiolysis의 實驗結果를 綜合하면 表 III과 같다. 이 表에서 보는 바와 같이 各 生成物의 G 값에 對한 溶質의 濃度의 影響은 어떤 體系的인 傾向을 보이지 않는다. 이것은 實驗誤差가 比較的 큰데 基因하는 것으로 보인다. 그러나 다음과 같은 몇가지 結論을 내릴 수 있다.

물을 加한 溶液에서는 大體로 H₂와 CH₄의 G 값은 純粹한 methanol의 境遇보다 작고 HCHO와 (CH₂OH)₂의 G 값은 反對로 크다고 할 수 있다. 卽 G(Red)는 減少하고 G(Ox)는 增加한다. 그러므로 methanol에 물이 들어있으면 理由는 明確하지 않으나 radiolysis時에 물이 methanol의 酸化를 돕는다고

TABLE III
Yields of Products from Radiolysis of Methanolic Solution by Co⁶⁰ Gamma-Rays

| Solute | Conc. mole/l | G(H ₂) | G(CH ₄) | G(CO) | G(HCHO) | G(C ₂ H ₄ O ₂) |
|-----------------------------------|--------------|--------------------|---------------------|-------|---------|--|
| H ₂ O | 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 |
| B(OCH ₃) ₃ | 0.17 | 4.40 | 0.37 | 0.08 | 2.69 | 2.77 |
| | 0.23 | 4.39 | 0.24 | 0.06 | 3.03 | 2.93 |
| KI | 0.031 | 3.99 | 0.30 | 0.09 | 3.32 | 1.00 |
| | 0.046 | 3.84 | 0.35 | 0.10 | 3.25 | 1.12 |
| KBr | 0.0057 | 4.07 | 0.41 | 0.07 | 2.17 | 3.07 |
| | 0.0073 | 4.05 | 0.54 | 0.09 | 2.10 | 2.37 |
| KCl | 0.014 | 4.29 | 0.35 | 0.09 | 2.16 | 2.79 |
| | 0.053 | 4.21 | 0.21 | 0.03 | 2.02 | 2.93 |
| NaI | 0.0030 | 4.25 | 0.33 | 0.05 | 3.80 | 1.36 |
| | 0.011 | 4.03 | 0.21 | 0.08 | 4.03 | 1.09 |
| NaBr | 0.0070 | 4.35 | 0.28 | 0.06 | 2.38 | 3.05 |
| | 0.018 | 4.65 | 0.35 | 0.07 | 2.31 | 3.35 |
| NaCl | 0.019 | 4.36 | 0.35 | 0.06 | 2.49 | 3.09 |
| | 0.021 | 4.28 | 0.31 | 0.04 | 2.38 | 2.97 |
| NaF | 0.014 | 4.11 | 0.37 | 0.09 | 2.17 | 3.26 |
| | 0.016 | 4.08 | 0.30 | 0.06 | 2.41 | 3.11 |
| LiCl | 0.019 | 4.41 | 0.31 | 0.05 | 2.29 | 2.49 |
| | 0.046 | 4.26 | 0.31 | 0.11 | 2.17 | 2.67 |
| LiF | 0.011 | 4.57 | 0.35 | 0.07 | 2.36 | 3.32 |
| | 0.035 | 4.47 | 0.30 | 0.05 | 2.56 | 2.93 |

結論할 수 있다.

B(OCH₃)₃가 녹은 溶液에서는 H₂와 (CH₂OH)₂의 G 값은 減少하고 反對로 CH₄와 HCHO의 G 값은 增加한다. 이 때에도 G(Red)와 G(Ox)의 均衡이 成立하지 않는다. G(Ox)=5.7과 G(Red)=4.7의 差는 B(OCH₃)₃ 自體의 還元에 基因할 것으로 推測된다.

알칼리金屬의 鹵素化合物을 녹인 溶液에 對하여서도 뚜렷한 相關性을 찾아 볼 수 없다. 그러나 大體로 보아 鹵素化合物과 브롬化合物은 生成物 特히 H₂, HCHO 또는 (CH₂OH)₂의 G 값에 比較的 큰 影響을 미치지만 鹽化合物과 弗化合物은 그리 큰 影響을 주지 않는다고 結論할 수 있다.

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

안을 表하는 이다.

引用 文 獻

1. (a) W.J. Skrabala, 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).

니트로 벤젠 溶液 및 1,2,4-트리클로로 벤젠 溶液內에서의
브롬화갈륨과 브롬화수소 또는 브롬화메틸과의 相互作用

崔 相 業*

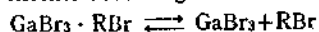
(1962. 3. 17. 受理)

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