

우라늄 화합물의 합성과 성질에 관한 연구 (제 1 보).

비스(운데카텅스토포스파토)우라늄(IV)산 이온, $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 염

李哲偉 · 蘇玄秀[†]

서강대학교 이공대학 화학과

(1982. 2. 5 접수)

Synthesis and Properties of Uranium Compounds (I). Salts of

Bis(undecatungstophosphato)uranate(IV) Anion, $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$

Chul Wee Lee and Hyunsoo So[†]

Department of Chemistry, Sogang University, Seoul 121, Korea

(Received Feb. 5, 1982)

요 약. 단결정을 키우기에 적절한 용해도를 가진 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 구아니디늄염을 합성하였다. 이 염 혹은 칼륨염을 사용하여 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 안정도를 용액의 pH의 함수로 조사하였으며, pH 3~7에서 안정함을 발견하였다. 이 영역에서 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 대 U^{4+} 의 몰비가 2이상 되게 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 가하고 22.7 kK(ϵ 1030 $M^{-1}cm^{-1}$)대의 세기를 측정함으로써 U^{4+} 를 비색정량하는 방법을 개발하였다. $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 사용하여 우라늄을 회수하는 방법을 개발하기 위해, $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 를 두 다른 방법으로 분해시켜 분리된 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 정량하였다. $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 의 회수율은 염기를 가해 분해시켰을 때 약 70%, $K_2S_2O_8$ 로 산화시켜 분해시켰을 때 약 80%이었다. 본 연구를 위해 $VOSO_4$ 를 이용한 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 의 비색정량법도 개발하였다.

ABSTRACT. A guanidinium salt of $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$, the solubility of which is adequate for crystal growing, has been synthesized. Using this salt or potassium salt, we have measured the stability of $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ as a function of pH of the solution and found that the anion is stable for the pH range 3~7. We have developed a colorimetric method for determining the concentration of U^{4+} . In this method $PW_{11}O_{39}^{7-}$ is added to U^{4+} in such a quantity that the mole ratio $PW_{11}O_{39}^{7-}/U^{4+}$ exceeds 2 and the intensity of the 22.7 kK band (ϵ 1030 $M^{-1}cm^{-1}$) is measured. In order to develop a continuous method to recover uranium, we have determined the amount of recovered $PW_{11}O_{39}^{7-}$ after decomposing $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ by adding either a base or an oxidizing agent. The percentage of $PW_{11}O_{39}^{7-}$ recovered was approximately 70% when a base was used and approximately 80% when $K_2S_2O_8$ was used. A colorimetric method for determining $PW_{11}O_{39}^{7-}$ has also been developed.

서 론

우라늄 이온 U^{4+} 가 어떤 헥테로다중 이온들과 착물을 형성하는 것은 Marcu 등에 의해 처음으로 발견되었으며¹, $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 칼륨염의 합성이 1977년에 Marcu 등²과 Tourne 등³에

의해 보고되었다.

우리는 이른바 "구멍을 가진"헥테로다중 이온들이 U^{4+} 이온과 안정한 착물을 형성하는 사실을 이용하여, 우라늄의 비색정량법과 분리법을 개발할 가능성을 조사하였다. 또한 우라늄-헥테로다중 이온 착물의 구조를 결정하는 데 사용할

수 있는 큰 단결정을 얻으려고 노력하던 중에 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 구아니딘염을 합성하였다. 이 부분에서는 이런 연구의 결과를 기술하고자 한다.

실 험

합 성

$K_7PW_{11}O_{39} \cdot 15H_2O$ 는 Souchay의 방법을 따라 합성하였다⁴. $K_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 20H_2O$ 는 $U(SO_4)_2$ 대신에 상용으로 구입한 UCl_4 를 사용하여 Marcu 등²의 방법과 비슷한 방식으로 합성하였다.

구아니딘염을 합성하기 위해 $K_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 20H_2O$ 를 물에 녹이고, 염화구아니딘염의 포화 용액을 가하였다. 진한 갈색 침전이 분리되었으며 상등액은 무색이었다. 이 침전을 더운 물에 녹여 두번 재결정화하였다. 이렇게 해서 얻은 침전의 수용액을 천천히 증발시켜 진한 갈색의 단결정들을 얻었다. 이 물질의 가시광선-자외선 및 적외선 스펙트럼들은 보고된 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 스펙트럼들과 잘 일치하였다^{3,5}. 그러므로 원소 분석은 C, H, N에 국한하였다. $(CN_3H_6)_{10}[U(PW_{11}O_{39})_2] \cdot 2H_2O$ 에 대한 계산: C 1.9, H 1.0, N 6.7. 실측: C 1.9, H 1.0, N 6.6.

U^{4+} 의 비색정량

초산 우라닐 용액을 존스 환원기(Jones reductor)를 통과시킨 다음, 그 용액의 일부를 취하여 Kolthoff 등⁶의 적정법으로 U^{4+} 의 농도를 측정하였다. $K_7PW_{11}O_{39}$ 혹은 $Na_3PW_{12}O_{40}$ 를 pH 6인 초산-초산칼륨(혹은 나트륨)완충용액에 녹이고, 헤테로다중 이온대 U^{4+} 의 물비가 2 이상이 되게 U^{4+} 용액을 가한 뒤, 22.7 kK(ϵ 1030 $M^{-1}cm^{-1}$)의 세기를 측정하였다. 이 때의 세기로부터 계산한 U^{4+} 의 농도는 위의 적정법으로 결정된 농도와 $\pm 4\%$ 의 범위 안에서 일치하였다.

다중 이온을 어느 정도 과량으로 사용해야 U^{4+} 이온 전부가 착물을 형성하는지를 알아보기 위해, 같은 때의 세기를 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 와 U^{4+} 의 물비의 함수로 측정하였다. (U^{4+} 는 수용액 중에 녹아 있는 산소에 의해 산화되므로 모든 용액에

질소를 통해 산소를 제거하였다.) 그 결과를 Fig. 1에 나타내었다.

안정도 측정

pH 0~14범위에서 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 안정도를 알아보기 위해, 22.7kK(ϵ 1030) 때의 세기를 측정하였다. 이 착물의 수용액에 산이나 염기를 가했을 때, 실온에서는 일정한 pH에 도달하는데 매우 오랜 시간이 걸렸으므로, 70~80°C에서 한 시간 동안 유지한 다음에 pH와 위의 때의 세기를 측정 하였다. 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다.

$PW_{11}O_{39}^{7-}$ 의 비색정량

$[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 를 분해하여 우라늄과 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 회수하는 실험에서 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 의 회수율을 결정하기 위해 이 음이온의 비색정량법을 개발하였다. $K_7PW_{11}O_{39}$ 혹은 $Na_3PW_{12}O_{40}$ 를 pH 5인 완충용액에 녹이고, VO_4^{2-} 를 가하였다. 20.0 kK(ϵ 750)에서 흡수때의 세기를 측정하여 VO_4^{2-} 와 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 의 물비의 함수로 표시하면 Fig. 3과 같다. 이 물비가 1~6인 영역에서

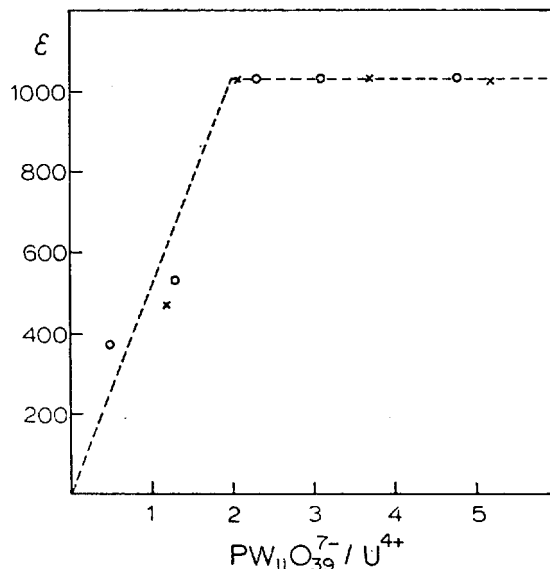


Fig. 1. Variation of $\epsilon(22.7 kK)$ with mole ratio $PW_{11}O_{39}^{7-}/U^{4+}$. Here ϵ represents the absorbance when the total concentration of uranium is 1M and the sample path length is 1 cm. x and o represent the experimental values when $Na_3PW_{12}O_{40}$ and $K_7PW_{11}O_{39}$ in buffer solutions of pH 6 were used respectively.

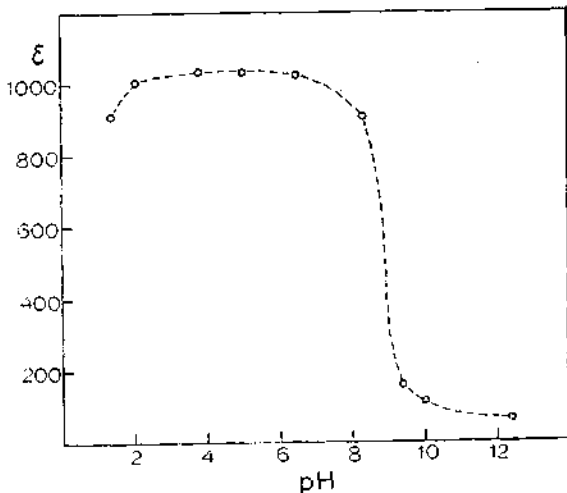


Fig. 2. Stability of $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ as a function of pH. ϵ represents the absorbance at 22.7 kK when the total concentration of uranium is 1 M and the sample path length is 1 cm.

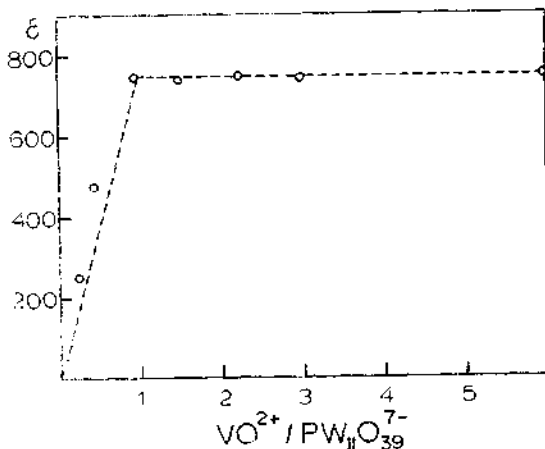


Fig. 3. Variation of $\epsilon(20.0 \text{ kK})$ with mole ratio $VO^{2+}/PW_{11}O_{39}^{7-}$. Here ϵ represents the absorbance when the total concentration of $PW_{11}O_{39}^{7-}$ is 1 M and the sample path length is 1 cm.

흡수띠의 세기가 일정하므로, 아래에서는 이 몰비가 2~3인 영역에서 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 정량하였다. (20.0 kK의 띠는 $PVW_{11}O_{40}^{6-}$ 에 의한 것이며, VO_4 는 이 과정에서 빛을 흡수하지 않는다.)

$[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 분해

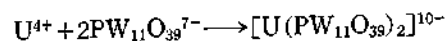
염기를 가하는 법. 70~80°C에서 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 수용액에 염기를 가해 pH 13.5가

되게 하였더니, 용액은 무색으로 변했으며 노랑색 침전이 생겼다. 여과하여 침전을 분리한 후, 상등액에 산을 가해 pH 5가 되게 하였다. 위에 기술한 방법으로 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 정량하였더니, $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 에 들어 있던 양의 약 70%이었다.

산화법. $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 염을 물에 녹이고 70~80°C로 가열한 후, 이것에 H_2O_2 나 $K_2S_2O_8$ 의 수용액을 가하니 용액이 갈색으로부터 노랑색으로 변하였다. H_2O_2 를 가했을 때는 노랑색 침전도 생성되었다. $K_2S_2O_8$ 으로 산화한 용액에 염화 구아니딘염의 포화 용액을 가했더니, $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 의 구아니딘염 염이 침전으로 떨어졌다. 상등액을 기울여 따라 내고, 침전을 물에 녹인 후 다시 염화 구아니딘염의 포화 용액을 가해 같은 과정을 되풀이 하였다. 이런 과정을 세 번 거친 후 마지막 구아니딘염 염 중의 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 정량하였더니, 회수율이 약 80%이었다.

결과 및 고찰

Fig. 1에 보인 바와 같이, $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 대 U^{4+} 의 몰비가 2를 넘으면 22.7 kK 띠의 세기가 일정하게 되는데, 이것은 반응



이 완전하게 일어났음을 뜻한다. 따라서 이 몰비가 2를 넘게 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 약간 과량으로 사용하여 22.7 kK 띠 (ϵ 1030)의 세기를 측정함으로써 우라늄을 정량할 수 있다. 이런 방법으로 결정된 농도는 적정법으로 결정된 농도와 $\pm 4\%$ 범위에서 일치하였다.

이 방법을 비색 정량법으로 이용하기 위해서는 실험실에서 합성해야 하는 $K_7PW_{11}O_{39}$ 대신에 상품으로 구입할 수 있는 $Na_3PW_{12}O_{40}$ 를 사용하는 것이 편리하다. $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 는 pH 3~7에서 분해하여 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 로 변하는 것이 알려져 있다.⁸ $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 를 이용한 비색 정량법의 한가지 불리점은 22.7 kK 띠의 몰흡광계수가 1030 밖에 되지 않으므로 Arsenazo III 방법⁹에 비해 그 sensitivity가 1/100 밖에 되지 않는 것

이다. 그러나 시약을 쉽게 구할 수 있고 매우 간단한 방법으로 U^{4+} 를 정량할 수 있으며, 과량의 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 사용할 때 pH 3~7에서 한 가지 화학종만 생성되는 이점이 있으므로, 이 방법이 유용한 경우가 있을 것이다.

$PW_{11}O_{39}^{7-}$ 대 U^{4+} 의 몰비가 2 이하인 영역에서는 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 이외에 U^{4+} (수화된 화학종 포함)와 $[U(PW_{11}O_{39})]^{3-}$ 가 존재할 수 있을 것이다. Fig. 1에 표시된 실험값(흡광도)들에는 이 화학종들이 모두 기여할 것이다. pH 6인 완충 용액 중의 U^{4+} 의 몰 흡광 계수는 22.7 kK에서 $6 M^{-1}cm^{-1}$ 로 측정되었으므로 이것의 기여는 무시할 수 있다. 따라서 $[U(PW_{11}O_{39})]^{3-}$ 와 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 몰 흡광 계수가 다를 경우, 몰비가 1인 곳에 변곡점이 나타날 것이다. 란탄족 이온들과 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 의 계들에서는 이런 변곡점이 측정되었다¹⁰. 우리의 계에서도 이런 변곡점을 찾기 위해서 노력하였으나, 실험값의 재현성이 좋지 못해 뚜렷한 변곡점을 찾지 못하였다. 이 영역에서 재현성이 좋지 못한 이유 중의 하나는 용액에 질소를 통해 산소를 제거하였으나, 실험 과정 중에 산소가 녹아 들어가 U^{4+} 와 $[U(PW_{11}O_{39})]^{3-}$ 가 부분적으로 산화되기 때문일 것이다. 몰비가 2 이상인 경우에는 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 가 산소에 의해 산화되지 않기 때문에 재현성이 좋았다.

우리는 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 구조를 X선 회절법으로 결정하는 데 사용할 수 있는 단결정을 기르기 위해 여러가지 양이온의 염을 합성하였으며, 구아니딘염이 단결정을 기르기에 적절한 용해도를 가진 것을 발견하였다. 그러나 그 사이에 이 착이온과 비슷한 $[U(GeW_{11}O_{39})_2]^{12-}$ 의 세슘염의 구조가 보고되었으므로¹¹, $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 구조를 결정하는 것은 큰 의미가 없게 되었다. $[U(GeW_{11}O_{39})_2]^{12-}$ 에서 각 $GeW_{11}O_{39}^{8-}$ 이온은 4자리 리간드로 볼 수 있으며, 우라늄 원자는 8개의 산소 원자들과 결합하고 있다. UCl_4 나 수용액 중의 U^{4+} 이온은 산소 분자에 의해 쉽게 산화되는 반면에, $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 는 산소 분자에 의해 산화되지 않는 것은, 이와 같이 우라늄 원자가 두 개의 4자리 리간드로

잘 포위되어 있어서 산소 분자가 접근할 수 없기 때문일 것이다. 그러나 $[U(PW_{11}O_{39})]^{3-}$ 에서는 한 쪽이 열려 있거나 혹은 물 분자들이 우라늄 원자에 배위하고 있을 것이므로 쉽게 산소 분자의 공격을 받을 수 있을 것이다.

$PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 사용하여 U^{4+} 를 회수하는 방법을 개발하기 위해서는 형성된 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 를 우라늄과 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 로 분해하여 우라늄을 회수하고 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 다시 사용할 수 있어야 한다. 우리는 용액의 pH를 변화시키는 방법과 산화시키는 방법을 조사하였다.

우선 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 안정도를 pH의 함수로 측정한 결과는 Fig. 2와 같다. 이곳에 나타나 있는 바와 같이 이 착이온은 pH 2.5~7에서 안정하다. 이 범위는 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 가 안정한 범위와 대략 일치하며⁸, 이 범위 밖에서 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 와 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 가 둘 다 분해한다. 70~80°C에서 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 용액의 pH를 13.5로 올린 다음 침전으로 떨어진 우라늄 화합물을 분리하고, 상등액의 pH를 5로 내렸을 때 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 가 약 70% 회수되었다. $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 는 pH 13.5에서 안정하지 못하므로⁸, 회수율이 70%나 되는 것은 놀라운 일이었다. 이것은 pH 13.5에서 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 는 빠르게 분해되는 반면에 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 는 느리게 분해되어, 우라늄 화합물을 분리하고 상등액의 pH를 5로 내릴 때까지 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 의 70%가 분해되지 않고 남아 있었던 것으로 해석할 수 있다. 따라서 이 방법에서는 실험하는 속도에 따라 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 70% 이상 회수할 수 있으나, 100%를 회수할 수는 없다.

염기를 가해서 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 를 분해시키는 과정에서 관찰된 한가지 흥미있는 사실은 pH 9 근방에서 용액의 색깔이 푸른 빛으로 변하는 것이다. 이것은 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 의 분해 중에 U^{4+} 에 의해 환원되는 헥테로다중 이온이 생성됨을 뜻한다. 우리는 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 합성 중에 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 는 U^{4+} 에 의해 환원되어 헥테로다중 블루로 변하는 것을 발견하였으나, 염기성 용액에서 $PW_{12}O_{40}^{3-}$ 가 생성되는 증거는 지금까지 알려져 있지 않으므로 아마 다른 새로운 화학종이

형성되는 것으로 추측된다.

강한 산화제를 가해서 $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 를 분해시켰을 때, $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 의 회수율은 약 80%이었다. 그러나 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 는 산화제의 영향을 받지 않을 것이므로, 이것을 구아닌딘염 염으로 회수하는 과정에서 상당한 부분을 잃어버린 것으로 보인다. 따라서 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 의 보다 나은 회수법을 개발할 수 있을 것으로 보인다. $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 를 산화제로 분해시킨 뒤, 과잉의 산화제가 남아 있는 상태에서는 V(IV)이 V(V)으로 산화되기 때문에 $VOSO_4$ 를 사용하여 $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 정량할 수 없다. 산화된 우라늄은 암모니아를 가하여 침전시키는 표준적인 방법을 적용하여 회수할 수 있다.

요약하면, $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 는 U^{4+} 를 비색정량하는데 사용할 수 있다. 또한, $[U(PW_{11}O_{39})_2]^{10-}$ 의 형태로 우라늄을 회수한 뒤, $PW_{11}O_{39}^{7-}$ 를 재사용하는 순환 과정을 개발할 수 있을 것이다.

끝으로 본 연구를 지원하여 준 아산사회복지사업재단에 깊은 감사를 드린다.

인 용 문 헌

1. Gh. Marcu, M. Rusu and A. V. Botar, *Rev. Roumaine Chim.*, **19**, 827 (1974).
2. Gh. Marcu and M. Rusu, *Rev. Roumaine Chim.*, **22**, 227 (1977).
3. C. Tourné and G. Tourné, *Rev. Chim., Miné- rane*, **14**, 83 (1977). $K_{10}U(PW_{11}O_{39})_2$ 의 흡수 띠 : 22.7 kK($1030 M^{-1}cm^{-1}$), 19.6(850)S, 15.9(150) S, 14.4(220), 12.0(12)S, 11.4(16), 10.7(9)S, 9.34(61), 9.05(65), 8.66(86). S는 shoulder를 나타냄.
4. P. Souchay, "Ions Minéraux Condensés," P. 93, Masson et Cie, Paris, 1969.
5. S. C. Termes and M. T. Pope, *Transition Met. Chem.*, **3**, 103 (1978).
6. I. M. Kolthoff and J. J. Lingane, *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 1871 (1933).
7. D. P. Smith, H. So, J. Bender, and M. T. Pope, *Inorg. Chem.*, **12**, 685 (1973).
8. p. Souchay, "Ions Mineranx Condensés," P. 97, Masson ét Cie, Paris, 1969.
9. S. B. Savvin, *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, **127**, 1231 (1959).
10. R. D. Peacock and T. J. R. Weakley, *J. Chem. Soc. (A)*, 1836 (1971).
11. C. Tourné, G. Tourné and M.-C. Brianço, *Acta Cryst.* B36, 2012 (1960).

1. Gh. Marcu, M. Rusu and A. V. Botar, *Rev.*