

問題 11 シアン化物の平衡

西暦 2000 年 1 月 30 日、金鉱山にある廃水のため池で事故があり、約 10 万立方メートルものシアン化物を含む廃水がサモシュ川へ流出した。汚染の広がり、ついには中央ヨーロッパを流れるティサ川やドゥナ川にまで達し、そこでは大量の魚が死んだ。2 月 15 日に、ハンガリーで人気のある TV ニュース番組において簡単な実験が放映された。まず、汚染河川において測定された値と同程度の濃度に調製された NaCN 溶液が用意された。この溶液中に放された魚は死んだが、この溶液にさらに硫酸鉄(II)を加えると魚は死ななかった。その TV 番組では、シアン化物による環境への影響を低減するために硫酸鉄(II)を用いるべきだと述べられた。しかしながら、実際の汚染河川より採取した試料水を使って同じ実験をくりかえしたところ、硫酸鉄(II)を加えた後でさえも、魚は死んだ。残念なことに、夜のニュース番組でこの 2 番目の実験については触れられなかった。

基礎となる化学現象を明確にするために、シアン化物イオン選択複合電極を主に使用した一連の詳細な実験を、専門家が計画した。まずはじめに、それぞれ 3 種の pH 値に調整した濃度の異なる溶液(3 種)を用いて電極の較正を行った。すべての実験において、温度は 25°C であった。電極の示した値は次のようであった。

	1.00 ppm NaCN	10.0 ppm NaCN	100 ppm NaCN
0.01 mol/dm ³ NaOH	497.3 mV	438.2 mV	379.1 mV
0.001 mol/dm ³ NaOH	497.7 mV	438.6 mV	379.5 mV
pH = 7.5 緩衝溶液	598.9 mV	539.8 mV	480.7 mV

a) これらの測定値をもとに、HCN の酸解離定数を計算せよ。

緩衝剤で pH=7.5 に保たれた 49.0 mg/dm³ の NaCN 溶液 100 cm³ に、FeSO₄·7H₂O 結晶を 40.0 mg 加えた。この pH において、水溶液中の鉄(II)イオンと溶存酸素との反応はあらゆる条件の下で定量的に進行し、水酸化鉄(III)の沈殿を生ずる。沈殿とシアン化物イオンとの間で可能な錯形成反応は無視する。

b) この酸化還元反応の反応式を記せ。

実験で用いられた溶液すべてにおいて、はじめに含まれる溶存酸素の濃度は 8.00 mg/dm³ であった。この溶液で電極の示した値は、585.9 mV であった。鉄(II)イオンはシアン化物イオンと 1 種類の錯体のみを形成し、その配位数は 6 である。

c) この錯形成反応をあらわすイオン反応式を記せ。その錯体の安定度定数を見積もれ。

魚についての毒性に関するデータ(LC₅₀: 24 時間さらされたときの半数致死濃度)を表に示す。

	LC ₅₀
シアン化物イオン*	2.1 mg/dm ³
Na ₄ [Fe(CN) ₆]·3H ₂ O	6·10 ³ mg/dm ³

*錯形成していない全シアン化物濃度 = [HCN] + [CN⁻]

溶存酸素の減少は、わずかな容積で行う実験では魚にとって大きな問題ではないが、自然環境下ではおそらく重要であろう。

- d) A実験結果および毒性データから得られる結論は、TVのニュース番組で示された実験結果と一致するか？

汚染の広がりに関して全く知られていなかったことだが、汚染された水には金属、主として銅が含まれていた(金鉱山では驚くほどのことではないが)。我々の周りの環境において、銅はよく銅(II)として存在しているが、汚染された水中ではシアン化物イオンがあるために銅(I)として存在していた。

- e) 銅(II)とシアン化物イオンとの間でおこる反応の化学反応式を記せ。

汚染された水から採取した実際の試料のpHは7.5、全シアン化物含量(錯形成したもの、錯形成していないもの、および水素イオンと結合したシアン化物イオンも含む)は26 ppm、全銅含量は21 ppmであった。シアン化物イオン選択電極でこの溶液を測定したところ534.6 mVの値を示し、また電気化学的な測定より錯形成していない銅(I)イオンの濃度は約 2×10^{-15} mol/dm³であった。銅(I)イオンはシアン化物イオンと段階的に錯形成をしていき、最終的には配位数3にまでいたる。[CuCN]の錯生成定数は、他の2種の錯イオンの値に比べ無視できる。濃度8.00 mg/dm³の溶存酸素が3種の銅(I)-シアノ錯体と共存することになる。

- f) この溶液中で、銅(I)-シアノ化物の沈殿は析出するか？(ただし、[CuCN]の溶解度積を $L_{\text{CuCN}} = 3.5 \times 10^{-19}$ とする。)

- g) いま考慮している溶液中に主として存在する銅(I)錯体(複数の場合もありえる)の配位数を決めよ。それ(ら)の銅(I)シアノ錯体の安定度定数を見積もれ。

銅(I)シアノ錯体の毒性は、NaCNの毒性とよく似ている。[Cu(CN)₂]⁻の毒性は、LC₅₀=4.5 mg/dm³である。汚染された水から採取した試料100 cm³に、FeSO₄·7H₂O結晶を40.0 mg加えた。この溶液をシアン化物イオン選択電極で測定をしたところ、592.3 mVの値が得られた。

- h)** この試料中に存在する、種々の錯体の濃度を求めよ。この溶液は、毒性があると予測されるか? その予測は、TVで放映されなかった実験の結果と一致するか?