室蘭工業大学
学術資源アーカイブ
Muroran Institute of Technology Academic Resources Archive

KCN水溶液中における青銅の擧動：静止水溶液の場合

メタデータ	言語: Japanese
	出版者: 室蘭工業大學
	公開日: 2014-05-20
	キーワード (Ja):
	キーワード (En):
	作成者: 西田, 惠三
	メールアドレス:
	所属:
URL	http://hdl.handle.net/10258/3018

KCN 水溶液中における青銅の擧動

（靜止水溶液の場合）[1]

西　田　惠　三

Behaviour of Bronze in KCN Aqueous Solution (Without Agitation)

Keizo Nishda

Abstract

When a piece of bronze (5.96% Sn) is dipped in KCN aqueous solution, its surface changes and becomes to show tin-like colour with time.

The author studied how such a bronze piece behave in KCN aqueous solution with above phenomenon.

For this purpose, the author measured the natural single potentials of copper, tin and bronze, and the decrement of weight of bronze with time in many kinds of KCN aqueous solution; and then observed the change of its surface with time in those solutions.

The results are as follows; At first, above phenomenon is attributed to the deposition of dissolved tin by the replacement reaction with copper, and that the range of the solution in which such a appearance is shown is in more concentrated solution than N/300～N/400.

Nextly, the decrement of weight of bronze is increased with the concentration of solution, and in the range mentioned above, in one time CN^- ions predominate in the action to bronze, and in other OH^- ions do, so these both effects are observed alternatively in the curve of the decrement weight of bronze with time.

I. 緒　　言

青銅片をKCN水溶液に浸漬しておくと，時間の經過と共にその表面が白色味を帶びた金屬光澤を示し，一種の鍍金狀態になつてくる。[2] 元來青銅は銅と錫の合金であるが，銅單獨では多量のKCN水溶液によつて錯鹽をつくり，かえつて溶解が進行することは周知のところである。一方，錫單獨でも又 KCN の加水分解によつて生ずる OH^- イオンの作用によつて，もし多量にあればこれも錯鹽をつくつて，溶解することが考えられる。しからば，これらの兩金屬の合

1 本研究の一部を昭和27年6月日本金屬學會北海道支部大會および同年11月全國大會で發表した。
2 表面に錫がついていることは前以つて分析によつて確認した。

金である青銅がKCN水溶液中では，いかに振舞うであろうか，何故浸漬によつて青銅の表面がこの様に變化してくるのであろうか，しかもその様な變化がKCNのいかなる濃度範圍において可能であるか，更に又，浸漬による青銅の溶解が單純に進行するものであろうか，これらの諸點を檢討する目的を以て本研究を行なつた。

II. 試料および研究方法

青銅試料はE.G.工業製の青銅(5.96% Sn)であるが，他に0.35% Pが入つている所謂，燐青銅である。これを0.5 mm厚に壓延したものを375°Cで2時間燒鈍したものである。その結果試料の粒子は大体均一な大きさを示し，双晶をなしているのが見られるが，金屬間化合物の存在は認められない。

これを10 mm×35 mmの寸法に形成し，エメリーペーパー06仕上げをし，更にアルミナ粉末でバフ研磨し，最後にベンゼンでよく洗滌して使用した。

研究方法としては，大別すると次の通りである。

a) 純金屬の銅；錫について各種濃度のKCN水溶液$\left(\text{飽和溶液},^{3}\ 1N,\ \frac{N}{10},\ \frac{N}{100},\ \frac{N}{500},\ \frac{N}{1000}\right)$中における單極單位の時間的變化の測定。

b) 青銅試料の單極電位の時間的變化の測定

c) 青銅試料の重量の時間的變化の測定

d) 青銅試料の浸漬による表面變化の觀察

e) その他

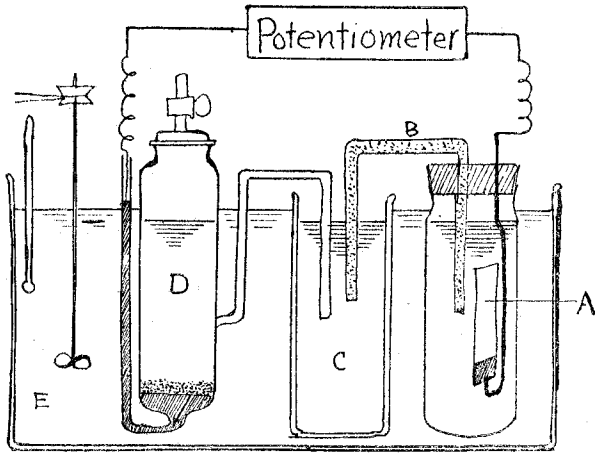
純金屬については，銅の單極電位測定の場合には電解銅の丸棒を用い，錫の場合には化學錫より成形した丸棒を使用したが，共に標準狀態に調整し，[4] その表面積が青銅試料のそれと一致する様にし，共に不必要の部分はピツチおよびワツクスで被覆した。たゞし銅；錫共にその重量變化を測定する場合は，青銅試料と同形のものに仕上げて使用した。

測定溫度はすべて25°Cを基準とし，短時間±2°Cのずれがあつたが，これは本研究においては影響が少いものと考えられる。測定時間は大体50時間を限度とし，必要に應じて延長した。使用した溶液の量は25ccで，電位測定の場合は丁度この容積を持つ容器を用い，第1圖に示す様な測定裝置で行ない，重量變化測定の場合には45cc入りの太型試驗管で，これに試料を立てかけて行なつた。本測定中は全然攪拌を行なわなかつた。

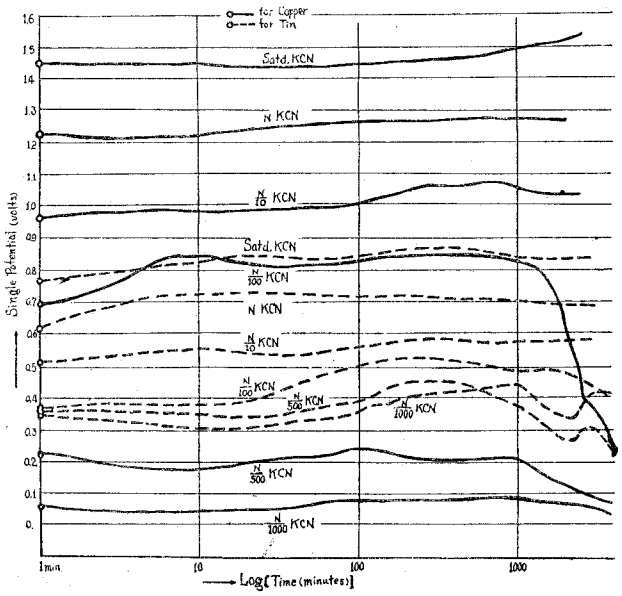
重量變化の測定にあたつては，一定時間浸漬後，取出してすみやかに水洗し，無水アルコール洗滌，ついでベンゼン洗滌を行なつて乾燥をはやめ，秤量後再び原溶液に浸漬する方法をと

3 これは測定の結果7.89N (15°C)であつた。

4 銅電極としては，あらかじめ大体成形して後これを450°Cで2時間燒鈍してから研磨使用した。錫電極は鑄造したものをそのまゝ研磨して用いた。



第1圖　單極電位測定裝置
A：試　片
B：飽和 KCl 寒天ブリッヂ
C：中間液（飽和KCl）
D：飽和甘汞電池
E：恒溫槽



第2圖　銅・錫金屬の單極電位の時間的變化（25°C.）

つた。後述するごとく，この方法によつても單極電位に變化を生ずる時刻と大差なく，その變化を認めることが出來かつ1個の試料について，その減少量の追跡を主眼としているため，本方法を採用した。[5]

電位測定用の連液管としては飽和 KCl 寒天ブリッヂを用いたが，使用に先立つて，一方の端を使用する溶液と同一濃度の液に2日間浸漬してから用い，この先端を試料面に接近させた。

III. 測定結果

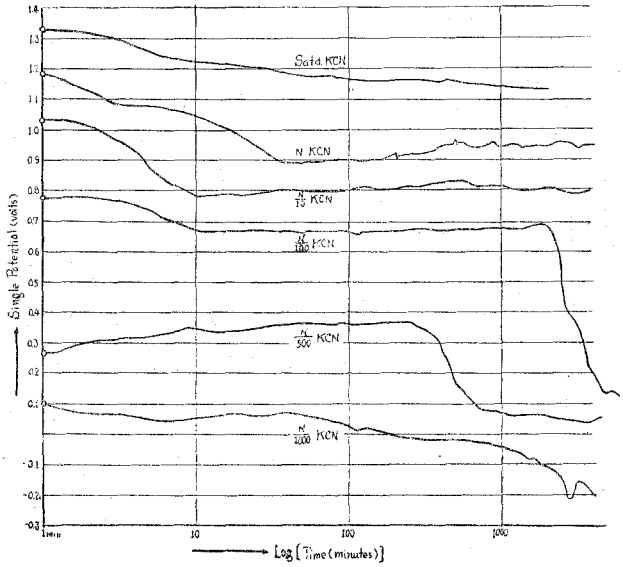
a) 純金屬の單極電位

全般的に言つて電極の表面狀態により，常にその時間的經過に對する電位の値が幾分異なつて來るが，非常に注意して行なえば大体 10 mV の範圍におさまる。數回の測定から最も確からしいものを圖示すると第2圖の通りである。この圖（および以後の電に位の圖）は横軸時間（分）の對數，縱軸は單電極位（V）を表わすが，この電位は水素標準電位の値に對して卑の値

5　一定時間浸漬に對して1個の試料を使用する方法をとつてみたが，その測定値が非常にばらつくので，その傾向を充分知ることが出來なかつた。

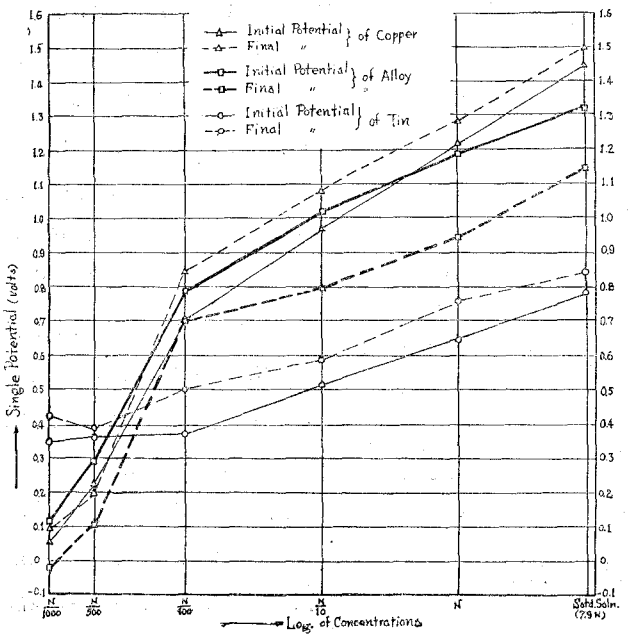
を正とし，圖の上方にとつてあ。なおこの種電位の値は液間起電力を無視している。

この圖から判る通り，兩金屬共に高濃度溶液程初期電位が卑の方にあり，低濃度溶液程貴の方にある。しかも飽和溶液から $\frac{N}{100}$ 溶液迄は銅；錫兩極共に各濃度に對し，それぞれ大体同じ電位の差を示している。たゞし銅の場合は $\frac{N}{100}$ 溶液に浸漬すると，1500分頃から電位が著しく貴化してくる。しかも $\frac{N}{500}$, $\frac{N}{1000}$ では上記の關係とは異なり，はるかに貴の値を示しており，その時間的變化も少い。



第3圖　合金の單極電位の時間的變化 (25°C.)

錫については $\frac{N}{100}$, $\frac{N}{500}$, $\frac{N}{1000}$ で電位に大差がなく，その初期電位が特に接近している。しかし 1000 分をこえると，相互に離れていたものが接近しつつ降下してくる。

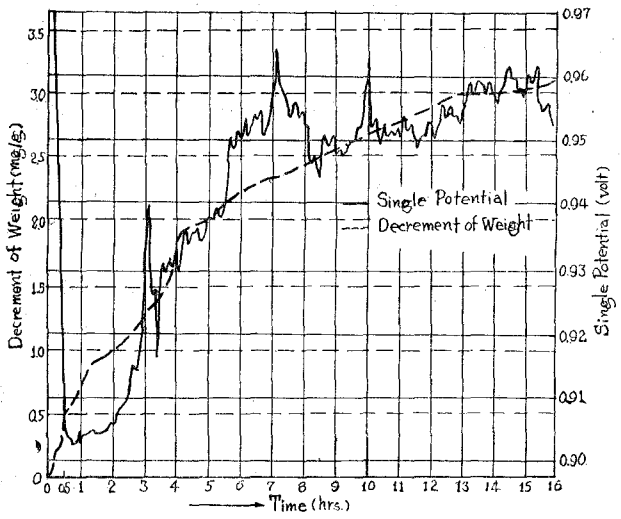


第4圖　銅；錫；合金の初期及び最終電位

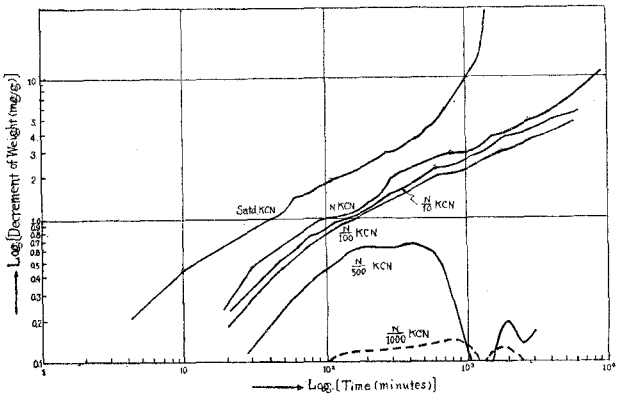
b)　青銅試料の單極電位

この場合も前の純金屬の場合と同様の方法で測定した。その結果を第3圖に示す。

全体的傾向は溶液の濃度が減少するに從つて，その値が貴の方に移る。又ある濃度について時間的經過を見るに，最初短時間で急激に電位が降下し，それから大体一定値となつている。飽和溶液の場合は測定の最後迄降下の過程をたどる。$\frac{N}{100}$ では



第5圖　青銅の重量減少と單極電位の時間的比較 (NKCN)



第6圖　各種濃度の KCN 水溶液中における青銅の腐蝕減量 (25°C)

1700分頃から更に大いに電位降下が起こり，$\frac{N}{500}$ではこれが短時間で起こり，$\frac{N}{1000}$では更に短時間で起こつている。

しかしながら，この一定電位の區域を更に詳しく檢討するとそこに微小な變化が見られる。即ち5～10分間で繰返される周期的變化の外に，長時間にわたるうねりも見られ，しかもこれは同一濃度の溶液では大体同一時間で生じている。

以上の銅；錫および青銅の電位について初期電位（浸漬後1分）と 1000 分經過後の電位を各濃度について示すと第4圖の通りである。これより分かる通り，青銅の電位は銅の電位とその濃度に對する傾向が似ており，更に又銅と錫の電位が大体$\frac{N}{300}$～$\frac{N}{400}$附近の濃度で大小が異なつてくるのが分かる。この濃度より高濃度では銅は錫に對して卑であり，これより低濃度になるとそれが逆になつている。

c）青銅試料の重量變化

重量の變化と單極電位に現われる變化とが，時間的に對應するか否か，1N KCN 水溶液についてその兩者を比較してみると第5圖の通り，殆どその時間的變化が對應しており，從つて本測定方法による重量減少が，電極反應の別な表現として採用出來ることが考えられる。勿論嚴密に言えば，本測定法は浸漬の定常狀態を破るため，この方法による重量の變化が，電位に現われる變化よりも早く現われることは確かである。

青銅試料の重量變化を各濃度について測定した結果を一括して示すと第6圖の通りである。

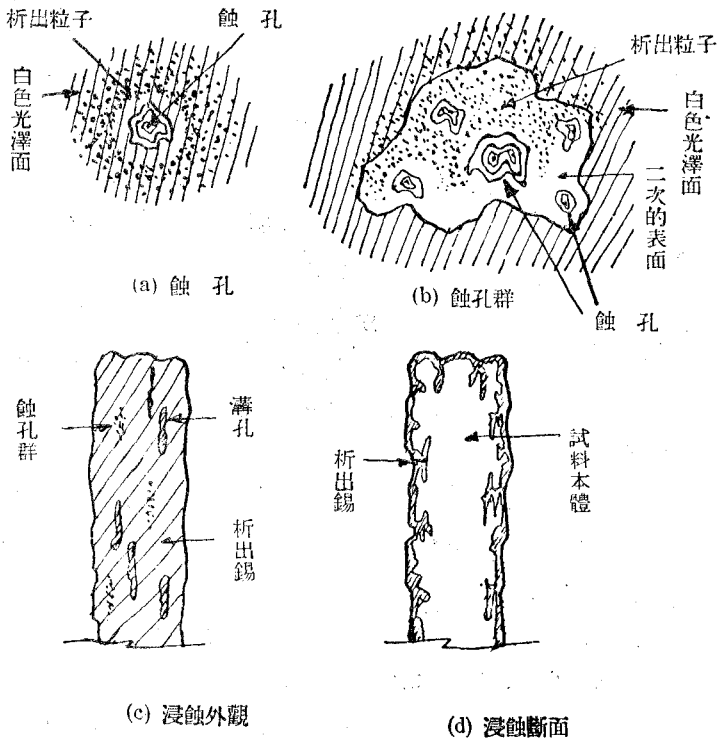
6　普通の重量變化の表現としては，單位面積當りの重量變化 (g/cm²) や浸蝕度 (cm) 等があるが唯今の場合不適當であるので（減少量）/（初めの重量）を用いた。

この圖は横軸が時間(分)の對數，縦軸は重量減少量 (mg/g) の對數表現である。[6] この表現を兩軸とも直線的目盛の表現と比較して，この時間の範圍内では，共に直線的變化がそのまま再現されるから，これによつて減少量の時間的傾向が知られる筈である。たゞし短時間；微少減少量程擴大される結果になつている。

全般的に言つて時間の經過と共に重量の減少が大となるが，飽和溶液の場合を除いては，長時間程それが小となつて來る。

ここで注目すべきことは，溶液の濃度が飽和と 1N との場合では，同一時間における減少量が格段と異なつていること，又 1N～$\frac{N}{100}$ の範圍内では大した相異がないこと，および $\frac{N}{500}$～$\frac{N}{1000}$ では高濃度にくらべて著しい相異があり，ある時間經過すると，かえつてその重量が增加すること等である。

又各濃度について見るに，その重量減少變化に明確なクニツクがある時間で生じている。例えば飽和溶液では 40 分頃で減少量が少し緩慢になるが，すぐ又急激に增加して 60 分頃で 1



第 7 圖 浸蝕狀態(略示)

つのクニツクを生じ，120 分頃から 300 分頃迄はその時間的變化が直線的增加で，それから又一時減少し，更に又急激に增加して行くのが見られる。

1N の場合では 90 分頃から減少量が少なくなり，それから又增加し，300 分頃から 700 分頃迄は殆ど直線的に增加し，又一時增加が止んでから再び增加が始まり，2700 分頃から又直線的增加をしている。$\frac{N}{10}$，$\frac{N}{100}$ではこのクニツクがあまりはつきりしないが，それでもその存在が分かる。たゞしこの場合には長時間におよぶ程直線的傾向が少なくなつている。勿論これらのクニツクの繰返しは時間がたつ程長時間にわたる。$\frac{N}{500}$，$\frac{N}{1000}$ ではある時間たつと，かえつて重量の增加が見られることは先にのべた通りである。

d) 青銅試料の浸漬による表面變化の觀察

以上の測定と對應して別に試料を使用して大体時間を區切つて浸漬し，取出してその表面を顯微鏡で觀察した（約 400 倍）。

例えば 1N 溶液に浸漬した場合には，短時間の中は判らないが，30～60 分では少し白色味のました光澤を有する平滑表面であるが，120 分頃から表面に細孔が出來，180 分になると更に白色光澤の中に銅色を示す細孔が見えて來る。しかも第 7 圖 (a) の様に孔の周圍には析出物の跡が明かである。更にこれが進むと (b) の様にもなる。これらの細孔が連續すると溝となり 400 分頃には銅色を示す細孔が見えなくなり，今度は內部に深く浸蝕が進む様になり，表面は一面に粒狀析出物で被覆される。50 時間經過した時には第 7 圖 (c)；(d) の様な外觀および斷面を示している。

濃度が低くなるとこの溝が短時間の中に出來る。$\frac{N}{100}$ では 180 分頃から旣に出來ている。$\frac{N}{1000}$ では 60 分頃で微細な孔があるが，これは上記の孔とは異なつている。しかし 200 分頃になれば，細孔の上に沈積結晶物が見え始め，1500 分頃には，丁度星芒形を呈した結晶が明かに見られる。しかしこの結晶が何であるかは唯今の所不明である。

IV. 測定結果の解析および考察

a) 銅；錫の單極電位

一般無機化學の示すところによれば，銅に關しては，KCN 水溶液中で先づ OH^- イオンの作用を無視すること，[7]

7 銅は又 OH^- イオンに對しても $Cu+2(OH^-)\rightarrow Cu(OH)_2+2e$ の如く反應し，これより $Cu(OH)_2 \rightleftharpoons Cu^{++}+2(OH^-)$ の如く 2 價の銅イオンが出來る。しかし多量の CN^- イオンがあれば，これも 1 價に還元されて後，錯イオンを作るが，不足の場合はそのまゝ存在する。これは $\frac{N}{100}$ 溶液で長時間浸漬する時溶液が青色を示すことから知られる。

$$Cu + 2(CN^-) \rightarrow Cu(CN)_2 + 2e$$

ここでeは1當量の陰イオンが放電する電荷を示す。これが更に反應すると

$$2Cu(CN)_2 \rightarrow Cu_2(CN)_2 + (CN)_2\uparrow$$

これが多量の CN^- イオンに出會うと

$$Cu_2(CN)_2 + 6(CN^-) \rightarrow 2Cu(CN)_4^{\equiv}$$

一方僅かながら次式によつて Cu^+ イオンが存在する。

$$Cu_2(CN)_2 \rightleftarrows 2Cu^+ + 2(CN^-)$$

以上の2式を綜合すると

$$Cu^+ + 4(CN^-) \rightleftarrows Cu(CN)_4^{\equiv}$$

これから CN^- イオンが多量にある場合には反應が右側に進行し，これがため銅の溶解が進む。しかして單極電位に現われる値は，この溶液中にある Cu^+ と銅電極との間に形成される。[8]

一方錫に對しては，KCN 水溶液が加水分解する結果，

$$KCN + H_2O = KOH + HCN$$

から生ずる HO^- イオンの作用のみと考えられ，

$$Sn + 2(OH^-) \rightarrow Sn(OH)_2 + 2e$$

しかして多量の OH^- イオンがあれば，

$$Sn(OH)_2 \rightarrow HSnO_2^- + H^+$$

一方僅かながら次の反應も行なわれ，

$$Sn(OH)_2 \leftrightarrows Sn^{++} + 2(OH^-)$$

この兩式を綜合すると

$$Sn^{++} + 2(OH^-) \rightleftarrows HSnO_2^- + H^+$$

ここで OH^- イオンが多量ある時には反應が右側に進み H^+，OH^- と結合して H_2O となる。そしてここでも液中にある單純イオン Sn^{++} が錫極と共に電位の値を決定する。[9]

結局高濃度溶液では銅も錫も單純イオンとしてよりはむしろ，錯イオンとして存在している方がはるかに多く，從つて第4圖に見られる通り，その電位は濃度の對數に比例する。そして

---

8 銅の單極電位 $E_{Cu^+}=E^0_{Cu^+}-\frac{RT}{nF}\ln[Cu^+]$，および $K=\frac{[Cu^+][CN^-]^4}{[Cu(CN)_4^{\equiv}]}=5\times10^{-28}$ とを組合せて $E_{Cu^+}=E'_{Cu^+}+0.059\log[CN^-]^4$。これに $[CN^-]\fallingdotseq1$(INの場合)の時の電位 $E'_{Cu^+}=1.25$ V（浸漬後1000分の値）を代入すると，$\frac{N}{100}$ 迄は第4圖の銅電位の濃度對數に對する傾斜と殆ど一致するのが見られる。

9 この場合にも $K=\frac{[Sn^{++}][OH^-]^3}{[HSnO_2^-]}=8.3\times10^{-23}$ を用い，$E_{Sn^{++}}=E'_{Sn^{++}}+\frac{0.059}{2}\log[OH^-]^3$ から濃度の對數に對する錫電位の値をとつて見ると，第4圖の場合と大体一致している。勿論この場合にも，液本体でなく試料電極面の近傍における場合である。

又大体 $\frac{N}{300}\sim\frac{N}{400}$ を境として銅と錫の電位が反轉するから若し銅極と錫極とを同時に浸漬するとこの臨界濃度より高濃度では，兩金屬イオンがある濃度に達すると，單獨に溶解するよりも

$$2Cu + Sn^{++} \rightarrow 2Cu^{+} + Sn$$

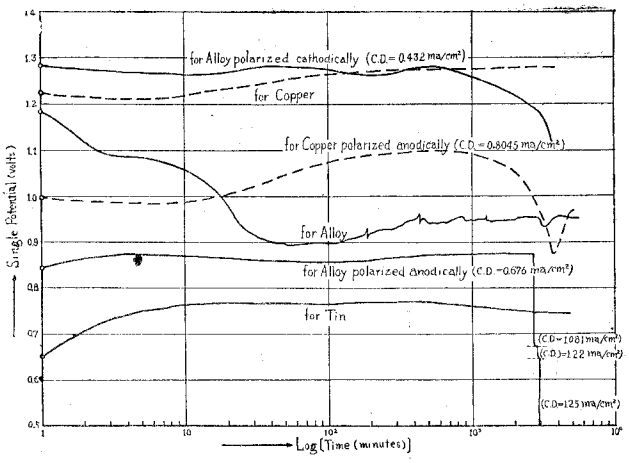
の反應の方が容易となり銅は錫と置換する。[10] 實際の場合にも銅極に錫が鍍金される現象が見られる。

b) 青銅試料の單極電位

前記銅；錫兩金屬の電位から考えると，青銅試料の場合には次の通りである。即ち，この場合，青銅が大体銅と錫との固溶体をなしているから，試料表面には銅原子數：錫原子數＝30：1の割合にあると考えられる。これが溶液中ではそれぞれの單極電位の差異[11] から，銅が錫に對して陽極となつて銅單獨の場合よりも溶解しやすいことになる。一方錫の部分は銅に對して陰極となつて錫自身は單獨の場合よりも溶解しがたいことになる。

この様にして青銅の母体である銅原子が次第に溶解して行くが，これと共に錫原子もその周圍が溶出するので，液中に拋出されて溶解するであろう。そして生成した Sn^{++} イオンが，勿論錯イオンを作るが，靜止液であるので，試料面の近くで蓄積された Sn^{++} イオンがある濃度に達すると，先の置換反應によつて試料面に析出することになる。從つて時間がたてば試料面を錫が被覆することになる。しかしながら，若し完全に錫が試料表面を被覆するのであれば，當然錫電極の電位を示す筈であるが，測定結果から見れば，時間の經過と共に兩金屬の電位の中間の電位を示すのであるから $\left(\frac{N}{100}\text{ 迄}\right)$，まだ銅が試料面に露出していることになろう。

それ故，青銅試料の電位に何が示されるかと言えば，最初は銅の電位が示され，そして，これはそのイオンの濃度によつて決定されるが，段々と錫が析出して來ると，銅の露出面積が少なくなり，從つてその時の電位は，そこにある Cu^{+} イオン濃度と，更に銅の溶解分極の結合された値とな



第8圖　銅および合金の分極電位の時間的變化 (NKCN)

10　計算の結果上記反應が平衡にある場合の兩種イオン濃度の關係を示すと $[Sn^{++}]^{1/2}/[Cu^{+}]=7.04\times10^{-12}$ で從つて Sn^{++} は Cu^{+} にくらべて非常に少濃度でも置換出來ることが分る。

11　勿論單獨の金屬の場合とは幾分異なるけれどもその溶解の初期においては大差ないであろう。

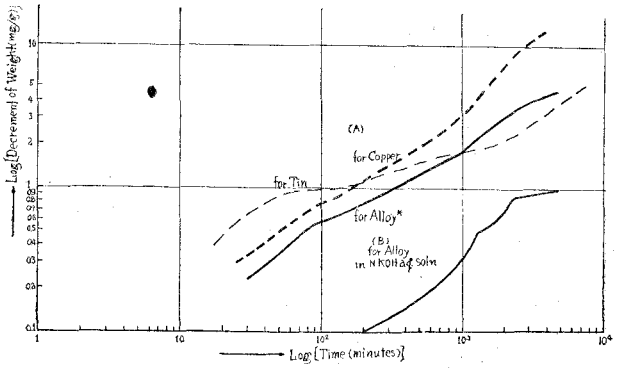
つて現われ，その結果，兩金屬の中間の電位をとるものと考えられる。長時間浸漬すると試料面の平滑性が失われ，銅の露出部分が細孔の中のみとなり，一方析出した錫も又OH^- イオンによつて溶解するため，新しい銅面が露出することになり，從つて電位が不安定となる。

電位解析の一例として，最も變化の大である IN KCN 溶液の場合をあげると，浸漬後3分位で電位の降下（貴化）が一時やみ，しばらく安定する。これは錫の析出がやみ，このため銅の溶解が一定となつたことを示す。それから又急激に降下するのは，又新しく試料面に錫が析出して來るためである。35分頃になつて電位が安定するのは，再び析出錫の溶解により，銅の溶解が一定となつたことを示す。勿論前よりもはるかに露出面積が小となつている。これより時間が長くなると表面の平滑性がなくなり，試料面各部分で，上記の變化が行なわれる結果，電位の振動が生じて來る。しかし全体的に見て 90 分および 720 分頃にも一度貴化が起り，これが又卑の方に移行するのは析出錫の溶解によるものであろう。

更に IN KCN 溶液に對して，銅を陽極に分極した場合，青銅試料を陽；陰兩極に分極した場合（相對極として白金極を使用）を參考までに示すと第8圖の通りである。これを見ても分る通り，銅を陽極に分極すれば，その電位が貴化し，青銅試料を陽極に分極すると，最初から銅の溶出を大にし，又錫の析出をも大にする外に，一度析出した錫の再溶解は疎止されるので，最初から銅の溶解が一定となり，從つて長時間にわたつて電位の變化がなく，更に大きく分極する程，その値が貴化している。測定後の試料は一面に錫が析出し，しかも所々に銅色孔が見える。又これを陰極に分極すると，銅の溶解を疎止するため，電位は著しく卑の値をとる。

c）青銅試料の重量變化

一般的に言つて KCN の濃度が大である程，その重量減少量が大であるのは，その單極電位の値が，より卑であり，又液の電導度も大で，しかも錫の化學的溶解量も大であるためである。特に飽和溶液の場合には，減少量が非常に大であつて，長時間の浸漬によつて殆ど錫のみのスケレツトン狀となる。これは錫の OH^- イオンによる溶解量が大であることは勿論，試料表面から銅の溶解が激しくて，析出した錫もブロツク的に剝離することにもよるであろう。



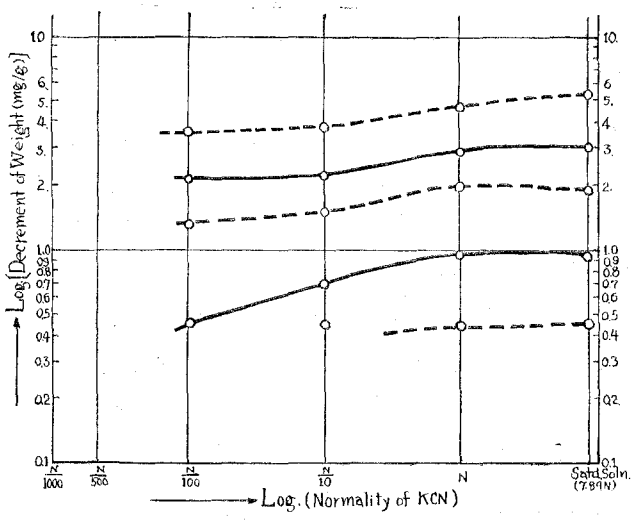
第9圖　各種金屬合金の腐蝕減量の時間的變化
(A)：NKCN 水溶液中［*前もつて錫を溶解した水溶液］
(B)：NKOH 水溶液中

次に重量變化曲線上に現われるクニツクについて考えて見る。一般的に言つて，溶解

減少量の時間的經過には，直線的，拋物線的，對數曲線的および指數函數的變化を示すことが知られている。これは試料面の性質および溶液の性質によつて上記諸樣式に分かれるものである。

本研究結果を檢討するに，飽和溶液および $\frac{N}{500}$ 以下の低濃度溶液の場合を除けば，その減少量は大体時間の對數的變化を示しているが，その曲線の中に直線的變化を示す場合と曲線的變化（上に凹）を示す場合とが含まれ，しかもこれらが交互に現われている。從つて，この現象の原因が何であるかと言えば，先づ第一に考えられるのは，錫の析出による溶解量の減少があげられる。しかしながら，錫の銅による置換析出によるのみであるならば，一方の樣式だけが現われ，一度錫が析出したならば，その試料中の銅の溶解が減少し，從つて單一な對數曲線的變化か指數函數的變化を示すであろう。

このことに關連して更に研究を行なつた結果を一括して示すと第9圖の通りである。即ちIN KCN水溶液に對して銅のみを浸漬した場合には丁度100分頃に減少傾向の變化が現われる外，大したクニツクが見られない。又錫に對しても，うねりが幾分あるけれども，これにも別にクニツクがない。更に又先の錫の浸漬に使用した水溶液（7800分浸漬し，その減量が5.6mg/g）に青銅試料を浸漬した場合には，實線で示される通り，これ又銅の場合と似た傾向を示すだけである。勿論その減少量は銅よりも少ない。純HCN水溶液による測定は唯今の場合困難で出來なかつたが，KCN水溶液中の OH^- イオンを前以つて錫の溶解によつて大部分消費してしまつておくと（從つて液中には Sn^{++} イオンが澤山ある），青銅試料を浸漬しても重量變化にクニツクが生じて來ない。この場合には，先に溶解していた Sn^{++} イオンが一度青銅試料面に析出すると，それの再溶解は起り難い。しかも重量減少量が時間と共にかなりあるところから見て，當然青銅試料の溶解は繼續されていると見てよく，從つて OH^- イオンの作用が少い結果，クニツクが現われないと考えるのが妥當であろう。



第 10 圖　青銅の周期的溶解性

更に又IN KOH水溶液（これはIN KCN水溶液における OH^- イオン濃度と同じである）に青銅試料を浸漬

した場合を見ると，圖に示される通り，非常に溶解量が少ないけれども大体曲線的溶解を示しており，しかもその間にクニツクが現われている。勿論この場合には CN^- イオンが皆無であるので，もつぱら OH^- イオンの作用による影響が現われ，當然この場合には錫が試料表面から溶解し去るであろう。

先の重量變化の結果から，各濃度における直線的變化と曲線的變化を示す際の試料の減量値を一括して示すと，第 10 圖の通りである。ここで實線で示される減少量に達すると曲線的溶解が始まり，破線で示される値に達すると直線的溶解を示す。飽和溶液の場合と IN 溶液の場合とではその値に大差がないけれども，これを時間的に見れば，前者がはるかに後者よりも短時間でこの變化を行なつていることが知れる。

V. 綜合考察

以上の個々の測定に對する考察および觀察を綜合すると次の通りである。即ち青銅試料を KCN 水溶液（高濃度）に浸漬し，しかも全然攪拌を行なわなければ，その溶解生成物が試料表面附近で非常に早く定常狀態になり，それからその生成物が液本体に擴散する速度に應じて溶解が進行することになる。さて銅は錫の共存によりそれのない場合よりも早く溶解して，その附近の CN^- イオンと結合し，更に錯イオンを作つて溶解が進行し，一方錫も又母体金屬の溶解によつて液中に拋出され溶解する。そしてこれも錯イオンを作つて一層溶解が進行する。しかしながら，試料表面の近くでは，攪拌を行なわないため，銅と錫との置換に必要な濃度に達することが容易であり，今度は錫が試料面に析出することになる。從つて試料表面は錫で被覆されて行くと溶解量が少なくなる。特に攪拌しない場合には，試料全面にわたつて錫の析出する可能性が大である。[12] しかしながらこの場合にも完全にその全表面を被覆するのではなく，細孔が澤山あつてもとの地肌が露出している。

さて試料面附近では，この銅溶解によつて CN^- イオンが多量消費されるため，OH^- イオンが段々と增加し，これがため先に析出した錫に對する溶解作用が大となり，一度析出した錫も又溶解し，從つて，青銅試料の本体を前よりも多く露出する結果となる。以上の變化は浸漬後短時間の中は，試料表面が平滑であるため，電極電位の値にはつきり現われるが，時間の經過と共にその平滑性が失なわれる結果，はつきり現われて來ない。

溶液の濃度が減少すれば，この現象が現われ難くなり，銅；錫の錯イオンが生成するにたる濃度以下の溶液では，全然別な反應が行なわれ，前記現象が現われない。

以上の考察から，全般的に青銅試料の溶解の主傾向の原因となるものは CN^- イオンであり，

12 攪拌が非常に大である場合には液の流動方向に從つて錫の析出する場所が異なつて來ることが實驗的に確められた。

その間に生ずるクニツクの原因となるものは，主に OH^- イオンの作用によるものであると考えられる。

しかしながら，本研究においては，試料に含まれている燐の影響については，全然考えておらず，又溶液中に含まれる溶解空氣（特に酸素）の作用についても考えていない。從つて更に細部に關しては，別の機會において論ずることにする。

VI. 要　　約

以上の考察から次のことが要約される。

1) 青銅（5.96% Sn）を KCN 水溶液に浸漬しておくとその表面が錫で被覆されるが，これは青銅表面から溶解した錫が，銅との置換反應によつて析出したものである。そしてこの様な現象の現われる KCN の濃度は大体 $\frac{N}{300}$～$\frac{N}{400}$ 以上である。

2) 青銅の溶解量は大体 KCN の高濃度程大であるが，飽和溶液では特に著しく，$\frac{N}{500}$ 以下の低濃度では，ある時間が經過すると，かえつて重量が増加してくる。

3) 上記 1) に示した高濃度の範圍では，溶解にあたつて，その溶解の時間的變化にクニツクが現われるが，この溶解量の主傾向を定めるものは，CN^- イオン濃度であり，その間のクニツクは，OH^- イオン濃度であると考えられ，これらの作用が交互に現われている。

終りにあたつて本研究に關して色々と御指導および御教示下さつた北大工學部の幸田教授ならびに岡本教授に感謝の意を表する次第である。

（昭和 28 年 3 月 31 日受付）