

## 韋斯頓標準電池的製造

劉世安

在電工學、物理學、化學及許多其他科學工作中，常需要一個電位穩定的電池，作為衡量電位的標準，隨着祖國各方面建設的飛躍發展，這種需要目前更為普遍而迫切了。最常用的標準電池是韋斯頓電池，就是鎘、汞和它們硫酸鹽溶液所形成的電池。這種電池在 20°C 時，如果硫酸鎘溶液是飽和的，電位是 1.0183 伏特。因為它的電極反應是可逆的，除非使它輸出稍大的電流，它的電位總是很穩定的，可以維持幾年不變。雖然略受溫度變化的影響，但可用計算方法校正（溫度係數的校正公式書上都有），並且這種變化對一般的應用並不妨礙。

目前市上可以買到的韋斯頓電池，不但價格昂貴，而且使用時不很令人滿意。或是電位不準，或是不穩定。因此，我們決定自己裝置。製造的困難不太大，只要物料純淨，操作仔細，結果可以很好。我們所裝的準確到萬分之五，而且到現在兩個多月，一直很穩定。我們以為除非是做很精密的科學研究，否則對一般的實際應用是足夠作為標準了。現在將我們製造的經驗介紹一下，供同志們參考，並請指正。

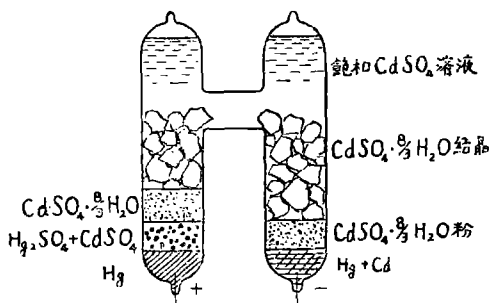
製造成敗的關鍵在於所用汞和硫酸鎘的純淨程度，硫酸鎘溶液之是否確實飽和，及操作過程之是否周密。問題在於十分純淨的藥品不易得到，必須事先加工精製。現在先將各種原料的製備分述如下：

1. **電池外殼**：用玻璃管連接成 H 形如圖。在兩臂底端各鉗入一節鉛絲，作為導線。最好把鉛絲的伸出部分再接上銅絲，纏在管上固定住，以免將鉛絲折斷（如圖）。

2. **水**：洗滌儀器、配製溶液所用水，至少蒸餾兩次。

3. **汞**：必須極純。先用水洗，再以稀硝酸洗，再用水洗。然後用真空蒸餾法蒸餾三次。其操作手續可參考“化學通報”1954年12月號“定量

分析化學中極譜分析法的教學介紹”一文中所介紹的方法。



4. **鎘-汞齊**：其中鎘的含量為 12.5%。如有純淨的鎘，可按所需要重量稱好，略加研磨，放入小燒杯中的純汞中，上面用 0.01 M 硫酸蓋覆，以免鎘被空氣中的氧所氧化，燒杯外以沸水加熱，至所有鎘溶入汞中。這合金在常溫時是固態，不應有能夠流動的汞。如果沒有金屬鎘，可以電解硫酸鎘溶液去製。用所需重量的純汞為陰極，以鉑片為陽極，電解至汞中溶有足夠的鎘為止。合金製成後也須永遠用 0.01 M 之硫酸隔絕空氣（暴露稍久，表面就會生成棕色氧化鎘）。

5. **硫酸亞汞**：此物不穩定，容易受光的影響而自身氧化（有人建議用電解法製備硫酸亞汞。以汞為正極，鉑為負極，硫酸為電解溶液，並不斷攪動汞面。結果硫酸亞汞中含有分佈極細之汞粒，可防止其氧化。因作者未曾用過此法，謹寫出留供參考）。還原分解成高汞及單質汞而變黑，所以必須在臨用前一天製備。可以用純汞 10 克和濃硝酸作用，先製成硝酸亞汞（大概只需 15 分鐘），須注意的是：為了避免亞汞被氧化，須使作用物中餘有少量金屬汞；為了避免加水後亞汞的水解（生成黃色氧化亞汞），必須餘有過量的硝酸。硝酸亞汞生成後，加水使其完全溶解。如果汞已作用完了，或加水即生成黃色沉澱，最好棄去重做。然後將此硝酸亞汞溶液慢慢加入到足夠的 2M 硫酸中，隨加隨

攪，使白色硫酸亞汞沉澱產生完全。用 1M 硫酸以傾瀉法洗滌沉澱至少 5 次，以除盡硝酸根。然後將沉澱浸於 1M 硫酸中，放置暗處，陳化過夜。在製備硫酸亞汞時，應儘量避免見光。

**6. 硫酸鎘結晶及其飽和溶液：**硫酸鎘是製備中最主要的原料，同時也是最難處理的。因為要在電池中裝入結晶的  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ ，以維持溶液的飽和。而這種含水結晶極易風化，一旦風化即溶解極慢，將影響電池的穩定。故買來粉末狀的硫酸鎘不可使用，須先將它做成較大的結晶，用時再研細。同時為了製純，再結晶一次也是必需的。但硫酸鎘的溶解度隨溫度之變化而作不規則之變化，故結晶較難做。可將買來的硫酸鎘溶於過量的冷水中，得澄清溶液，再加熱濃縮，開始產生沉澱即停止加熱（超過  $74.5^\circ\text{C}$  所生固態為  $\text{CdSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ），冷後沉澱又溶解。將此溶液靜置，令它在常溫下自然蒸發，七八天後可得大粒結晶。如果買不到好的硫酸鎘（目前市上不多），而有其他鎘鹽，可以用化學純氫氧化鉀製成氫氧化鎘，充分洗滌沉澱，濾出，溶於硫酸，再結晶兩三次。製得的硫酸鎘結晶應裝於嚴密的瓶中備用。

硫酸鎘飽和溶液（常溫下）的製法是：稱取 70 克  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$ ，用乳鉢研至極細，置 150 毫升小燒杯中，加入 60 毫升 0.015 M 硫酸，然後用機械攪拌至少 30 分鐘，放置備用。

另外尚需臨時研磨十數克  $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{8}{3} \text{H}_2\text{O}$  結晶，使成極細的粉末。

以下介紹裝置的手續。在裝置過程中，有一個主要的原則，就是要使電池中處處充滿確實飽和的硫酸鎘溶液。例如，鎘汞合金上或者沾有一點稀硫酸，再加入硫酸鎘溶液時，合金表面所接觸的就不是飽和溶液了。還有，電池一臂中的硫酸亞汞，千萬不可沾到另一臂中去。

在裝置之前，當然先須用水把電池殼徹底洗淨。烘乾。

**1. 鎘極：**將製得的鎘汞齊用玻璃棒取出一塊放入電池一臂之底，估計約達 1.5 厘米高，上覆 0.01M 之硫酸，將此臂浸在沸水中，至合金熔化。用配有橡皮頭之吸管，吸取 0.01 M 硫酸去洗，每次用約 2 毫升，洗三、四次。自沸水中取出電池。

冷卻後合金凝固，吸出硫酸。再浸入沸水，用同樣方法以飽和硫酸鎘溶液洗滌三次（注意管壁也須沖洗）。洗好後在合金表面上加飽和硫酸鎘溶液約 2 厘米高。再取研細的硫酸鎘粉末倒入溶液，使它覆在合金面上約 2 厘米高，上面加幾粒大結晶，至聯管口。

**2. 汞極：**在電池的另一臂中注入純汞約 1.5 厘米高，上面注入飽和硫酸鎘溶液約 2 厘米高。另在一小燒杯中將預先做好的硫酸亞汞（自硫酸液中濾出）先用 0.01M 硫酸洗三次，濾出，再用飽和硫酸鎘溶液洗三次，加入硫酸鎘粉末（約為硫酸亞汞粉末的  $\frac{1}{4}$ — $\frac{1}{2}$  體積），加入硫酸鎘飽和溶液，使成糊狀，充分攪拌均勻。將此糊狀混合物用吸管吸取，小心滴入管臂，使它經過飽和硫酸鎘溶液，沉積在汞面上約 1 厘米高。上面再覆一層硫酸鎘粉末，約 1 厘米高。加入幾粒大結晶，至聯管口。

在洗滌和調製硫酸亞汞時，必須儘量避免見光，操作要快些，否則很容易分解。還有，硫酸亞汞千萬不可沾到另一臂中，也不要沾到管的上部。在硫酸亞汞中摻入少量極細的汞粒，可以避免它的氧化。

**3. 兩臂裝好後，**自鎘極注入飽和硫酸鎘溶液，使充滿全部電池。然後將兩管口封閉，或用石蠟漬過的軟木塞塞住，並以石蠟封口。把電池裝在適當的小盒中，以避免見光及傾側，預先須在盒上留出兩極導線的小孔，標明正負（按此電池之自然作用，鎘極為負，汞極為正）。此時即完成。

這樣製得的電池，在一週內電位的改變約 0.0004 伏特，以後即永呈穩定。

上面所介紹的方法中，用藥數量沒有說明，因為要看所製電池大小而定，若將附圖電池部分放大，高度為  $2\frac{1}{2}$  吋、寬度為  $1\frac{1}{2}$  吋的大小來做的話，每裝一個大約需硫酸鎘結晶 90 克。汞 20—30 克。

最後，我們願再說明兩點：

**1. 使用標準電池時，**必須用“補償法”，使它不輸出或僅輸出極少量的電流。

**2. 硫酸鎘是相當貴的藥品，**所以洗滌用的飽和溶液及多餘的結晶最好留作別用，棄去可惜。但洗硫酸亞汞用的溶液不要混合。