

應用新科技

電化學實驗

工學博士

田中正三郎著

賴耿陽譯著

復漢出版社印行

改訂新版

應用新科技

電化學實驗

工學博士

田中正三郎著

賴耿陽譯著

改訂新版

50週年紀念
1973-1988
中南圖書公司

復漢出版社印行

中華民國七十一年二月出版

電化學實驗

版權所有
翻印必究

平裝 二角四分
精裝 二角八分

原著者：田中正三郎

譯著者：賴耿陽

出版者：復漢出版社

地址：台南市德光街六五一號
郵政劃撥三一五九一號

發行人：沈岳林

印刷者：國發印刷廠

地址：台南市安平路五五六號

本社業經行政院新聞局核准登記局版台業字第〇四〇二號

序

電化學工業主要仰賴實驗室內的研究，也可說今天的電化學工業大都誕生於小規模的實驗。

電化學的實驗比其他化學實驗較具數理性，實驗與理論在數值上很一致，故其數字為其後建立大工業的有力參考資料。其他的工業就很難直接引用實驗室內的數字。

在此意義下，電化學實驗—特別是實驗室內的研究很有意義，本書作者多年鑽研此道，以具體的實驗及研究結果，公開多項數字，但願有助於讀者諸君。

凡 例

主要縮寫或記號的意義如下

D_A	陽極電流密度	P	電滲壓
D_K	陰極電流密度	p	滲透壓
A	安培	n	原子價
$M.A.$	毫安培	$t^\circ C$	攝氏 t 度
V	伏特	ln	自然對數
$M.V.$	毫伏特	\log	常用對數
$A.S.$	安培小時	K	常數(大都指平衡常數)
$W.S.$	瓦特小時	M	分子濃度
$K.W.$	仟瓦	N	規定度
$K.W.S$	仟瓦小時	l_a, l_c	陰, 陽離子當量傳導度
$1-3A.$	1 乃至 3 安培	V_a, V_c	陰, 陽離子的移動速度
$F. (或\oplus)$	1 法拉第(96500 庫侖 = 26.8A.S.)	n_a, n_c	陰, 陽離子遷移率
E	電壓或電動力	χ	比傳導度
R	氣體常數	λ	當量傳導度
T	絕對溫度	μ	分子傳導度
E_o	絕對電位差	C	溶液或離子濃度
E_h	1 規定氫電極標準	$W(或R)$	電阻
E_o	1 規定甘汞電極標準	A	電解電位
		$[H^+]$	氫離子濃度

電化學實驗法 / 目次

第1篇 電化學實驗總論..... 1

1. 總說..... 1
 1. 電學單位及歐姆定律... 1
 2. 法拉第定律及電化學當量..... 2
 3. 電流效率及能量效率..... 3
 4. 電流密度、電流濃度及電量濃度..... 6
2. 電量計..... 7
 1. 銀電量計..... 7
 2. 銅電量計..... 8
 3. 水銀電量計..... 10
 4. 氣體電量計 (gas coulombmeter) 11
 5. 瓦斯捕集裝置及操作... 13
3. 標準電池..... 15
 1. 克拉克標準電池 (Clark standard cell) 15
 2. 威斯敦 (或鎘) 標準電池 (Weston standard cell) 15
 3. 水銀精製法..... 17
4. 氫電極..... 17
 1. 構造及種類..... 18
 2. 氫氣的發生及清淨法..... 19
 3. 各種金屬黑附着法..... 19
5. 甘汞電極..... 20
 1. 製作法..... 20
 2. 電位差..... 22
 3. 其他的標準電極..... 24
6. 電阻器類..... 25
 1. 測定橋 (measuring bridge) 25
 2. 電阻箱 (resistance box) 26
 3. 滑動電阻器 (slide sheostat) 27

4. 電位差計 (potentiometer)	28	5. 液體電阻器 (liquid rheostat)	30
7. 示零器、電流計、電壓計	30		
1. 毛細管電計 (capillary electrometer)	31	4. 電壓計 (Voltmeter) 及電流計 (Ammeter)	33
2. 靜電電位計	32	5. 真空電壓計	34
3. 檢流計 (Galvano -	31		
8. 電解用器具	36	4. 攪拌裝置	39
1. 電解用隔膜	36	5. 連接捻頭、支持台及其他	41
2. 電極的製造	37		
3. 電解槽及電導度槽	38	2. 整流器類	42
9. 電源及整流器	42		
1. 直流電源	42		

第2篇 基本測定實驗

1. 離子遷移率	45		
實驗 1	45		
2. 離子的移動速度	49		
實驗 2	49		
3. 歐姆定律及分極電壓	51		
實驗 3	51		
4. 銀電量計與銅電量計之比較	55		
實驗 4	55		
5. 以銅電量計校正電流計	56		
實驗 5	56		
6. 電解質溶液的電導度	57		
實驗 6 比傳導度、當量傳導度及難溶性鹽類的溶解度	57	實驗 7 電離度及電離常數	62
7. 電池電動力	65		

實驗 8 利用測定橋 、檢流計及電壓計 (或標準電池)的 測定法.....	66	實驗 9 利用毛細管電 氣計、標準電池及電 阻箱的測定法.....	68
8. 濃淡電池.....	76	實驗 10 單極電位差... 散電位差.....	69 76
實驗 11 難溶性塩類 或錯離子生成所致 電動力的變化及擴		實驗 12 難溶性塩類 的溶解度.....	82
9. 氣體電池.....	83	實驗 14 氫氣電池及水 的離子積.....	85
實驗 13 克納爾氣體 電池.....	83		
10. 氧化還原電池.....	86		
實驗 15	86		
11. 電解電壓.....	89	實驗 17 單極上的電解 電壓.....	91
實驗 16 溶液的電解 電壓.....	89		
12. 過電壓.....	93		
實驗 18	93		

第3篇 應用測定及試驗..... 98

1. 電示滴定法.....	98		
I. 電位滴定法.....	98		
實驗 19 沉澱反應... 98		應.....	102
實驗 20 氧化還原反		實驗 21 中和反應.....	105
II. 電導滴定法.....	109		
實驗 22	109		
III. polarograph 法及電流滴定法.....	112		
2. 氫離子指數的測定.....	112		
I. 總說.....	112		
II. 測定法.....	114		
實驗 23 氫電極法(氣體電池法).....	114

實驗 24 苯醌合苯二	酚電極法	118
3. 電滲透及流動		120
實驗 25 電滲透	實驗 26 電泳動	120 123
4. 乾電池		125
I. 總說		125
II. 試驗法		127
實驗 27		127
5. 鉛蓄電池		129
I. 總說		129
II. 試驗法		131
實驗 28		131

第 4 篇 金屬的電解析出及特殊電解例 134

1. 電解分析		134
I. 總說		134
1. 金屬的電解析出	2. 特殊的電解分析法	134 137
II. 分析法		138
實驗 29 銅及鎳的分	實驗 31 銅鎳合金(白	銅)的分析
離及定量		138 145
實驗 30 黃銅的電解	實驗 32 陰極電位限定	下的銅析出法
分析		142 146
2. 電鍍法		148
I. 總說		148
II. 電鍍實驗例		150
實驗 33		150
III. 光澤電鍍及電解研磨		157
3. 電鑄法		159
I. 總說		159
II. 電鑄實驗		163
實驗 34 包覆電鑄(實驗 35 平板、薄肉雕	板、中空體等的電鑄
不導體上的電鍍)		163 166

4. 有機酸及其塩類的電解	167
實驗 36 蟻酸的電解	氧化 167
5. 交流及交直流併用電解	171
實驗 37 交流電解	171
實驗 38 交直流併用	電解 173
I. 交流併用的影響	174
II. 實驗例	175

第 5 篇 無機化合物的電解製造 179

1. 電解製造實驗總說	179
1. 電解氧化及還原	179
2. 氫過電壓及還原實驗	181
3. 氧過電壓及氧化實驗	181
4. 離子的色及電解製造用	183
觸媒及添加劑	183
2. 氯化鹼的電解	184
實驗 39 次亞氯酸鈉	185
實驗 40 氯酸鉀	190
3. 苛性鈉及氯 (隔膜法)	193
實驗 41 陽極氣體成分及鹼生成量的變化	193
實驗 42 氯及氫氧離子濃度與電流效率的關係	196
4. 過氯酸鉀 (得自氯酸鉀)	198
I. 用白金電極製造	198
實驗 43	198
II. 過氧化鋁電極的製法	200
III. 利用過氧化鉛電極製造過氯酸塩類	203
5. 過硫酸及過硫酸塩類	204
實驗 44 過硫酸銨 (隔膜法)	204
實驗 45 過硫酸鉀 (隔膜法) 及過氧化	204
實驗 46 過硫酸鉀及過硫酸銨 (無隔膜法)	211

實驗 47 過硫酸及卡	洛酸.....213
6. 鉻或鐵鉻齊的電解氧化.....	214
實驗 48	214
7. 重鉻酸鉀 (得自鉻酸鉀)	219
實驗 49	219
8. 錳或鐵錳齊的電解氧化.....	221
實驗 50	221
9. 過錳酸鉀.....	223
實驗 51	223
10. 氯化鋁銨 (得自塩酸及鋁極)	226
實驗 52	226
11. 紅白塩 (得自黃血塩)	228
實驗 53	228
12. 硫酸第二鈷 (得自硫酸第一鈷)	231
實驗 54	231
13. 鋁、鈳明礬 (得自偏鈳酸銨)	232
實驗 55	232
14. 過硼酸鈉 (得自硼砂及碳酸鈉)	235
實驗 56	235

第6篇 有機化合物的電解製造..... 240

1. 三碘甲烷 (得自酒精)	240
實驗 57	240
2. 三溴甲烷 (得自丙酮)	243
實驗 58	243
3. 三氯甲烷 (得自四氯化碳)	245
實驗 59	245
4. 硝基苯的電解還原.....	247
實驗 60 偶氮苯.....	248
實驗 61 對稱二苯肼	
及對二氨基聯苯.....	250
實驗 62 氧化偶氮苯.....	253
實驗 63 β -苯肼.....	255
實驗 64 副氨基酚.....	256

實驗 65 苯胺與 o -	及 p - 氯苯胺.....258
5. 苯肼 (得自苯肼).....	262
實驗 66	262
6. 去氧咖啡因的還原.....	264
I. 去氧咖啡因.....	264
實驗 67	264
II. 茶葉素.....	265
7. 異丙醇 (得自丙酮).....	266
實驗 68	266
8. 水楊醛 (得自水楊酸鈉).....	269
實驗 69	269
9. 樟腦酸 (得自樟腦).....	272
I. 樟腦酸 (利用樟腦氧化).....	272
實驗 70	272
II. 關連實驗: 用過錳酸鉀法製造糖精.....	274
10. 龍腦 (樟腦還原而得).....	276
實驗 71	276
11. 醌及對苯二酚 (得自苯).....	277
實驗 72	277
12. 苯甲醛及安息香酸 (得自甲苯).....	280
I. 苯甲醛及安息香酸.....	280
實驗 73	280
II. 關連實驗: 正確基安息香酸 (得自正確基甲苯).....	285
13. 蒽醌 (得自蒽).....	285
實驗 74	285
14. 氯銨 T.....	288
實驗 75	288
15. 利用活性鎳黑電極的電解還原例.....	290
I. 活性鎳黑電極 (還原用) 的調製.....	290
II. 2 - 甲基, 4 - 氨基, 5 - 氨基, 甲基嘧啶.....	291

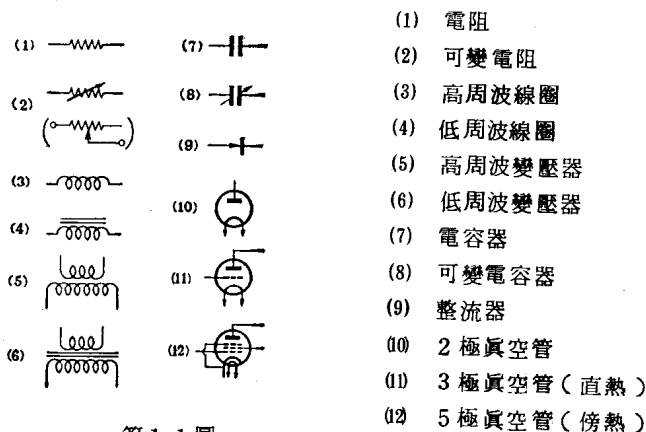
第1篇 電化學實驗總論

1. 總說

電化學的實驗依目的而用各種不同的機械、器具，故須先瞭解它們的構造及機能，注意其使用法。精密的測定實驗用精巧昂貴的機械時，更是如此。缺乏機械知識不只得不到正確的結果，也會招致意外的破損。本篇敘述一般機械器具類的構造及使用法，併述實驗操作上必要的處理方法及基礎事項等。

1. 電學單位及歐姆定律

第 1.1 表為電化學用的主要電學單位，第 1.1 圖為配線圖常用的記號。



第 1.1 圖

起電力 (或電位差) E (伏特)、導體電阻 W (歐姆)、通過電流

第 1.1 表 電學單位

電流強度，安培 (Ampere)	硝酸銀水溶液電解 1 秒間析出 1.118mg 銀的電流強度 (以 A 表示)
電量，庫侖 (Coulomb)	1 安培電流通 1 秒間時的電量。 電量 = 電流強度 × 通電時間。1 安培小時 (A. S.) = 3600 庫侖，1 法拉第 (1 F) = 96500 庫侖 = 26.8 安培小時
電位量，伏特 (Volt)	電阻 1 歐姆的導體每秒通 1 庫侖電流時，其兩端的電位差 (以 V 表示)
電阻，歐姆 (Ohm)	長 106.3 cm，切斷面 1mm ² 的水銀柱在 0°C 的電阻 (以 Ω 表示)，比電阻 = 1 cm 立方體的電阻，長 l cm，切斷面 S cm ² ，比電阻 r 的導體之電阻 = $r \frac{l}{S}$
電導度，莫 (Mho)	1 cm 立方液體的比電阻之倒數稱為比傳導度，單位為莫，以分子傳導度及當量傳導度表示。
電能，瓦特 (Watt)	電壓 1 伏特，電流 1 安培小時的能量。電能 = 電流強度 × 電壓，1 仟瓦 = 1.36 馬力，1 瓦特秒 = 1 伏特 · 庫侖 = 1 焦耳 = 0.239 卡，1 瓦特小時 (W. S.) = 3600 焦耳

強度 I (安培) 之間有歐姆定律 (Ohm's law) 的下示關係。

$$I = \frac{E}{W} \quad \text{或} \quad E = WI$$

將電分解要求的電流強度通於電路時，廣用此定律選擇電壓的大小、電流計、電壓計、電阻器等。

2. 法拉第定律及電化學當量

A. 法拉第定律 (Faraday's law)

電解析出的物質質量與電解用電量之間有一定的法則，法拉第電解定律即其一。

(a) 法拉第第一定律

「在同一電解質的電分解中，電解生成物量正比於電解用電量」。亦即析出的物質質量正比於電量，與電流強度無關，例如 $1 A$ 電流通 x 小時而析出銅 a 公克時，以 $2 A$ 電解 $\frac{x}{2}$ 小時， $3 A$ 電解 $\frac{x}{3}$ 小時都可析出 a 公克的銅，欲析出 $2a$ 公克的銅時，需要 $2x$ 安培小時的電量。

(b) 法拉第第二定律

「以相同的電量電解不同的數種電解質時，各種電解生成物量之比等於這些物質化學當量之比」。

例如 3 個電解槽分別裝(1)鹽酸(2)硝酸銀液(3)氯化鎳液，連結它們而通電流時，在第一槽陰極上發生 $1.008 g$ 氫的期間，第二槽發生 $107.88 g$ ，第三槽析出 $29.34 g$ 鎳，同時，第一及第三槽的陽極發生 $35.46 g$ 氯，第二槽發生 $8 g$ 氧。換言之，以一定電量分解的各種物質質量正比於該物質的化學當量。

硝酸銀水溶解通 1 庫侖電量時，陰極上析出 $0.00118 g$ 銀，欲析出銀 1 克當量 ($107.88 g$) 時，需要 $\frac{107.88}{0.00118} = 96494$ 庫侖。

析出各物質 1 克當量所需電量相同，約 96500 庫侖。此值對所有元素為共通的常數，此稱電化學常數 (electrochemical constant)，又稱 1 法拉第，以 F 表示， $1 F = 96500$ 庫侖 = $26.8 A.S.$ 。

B. 電化學當量 (electrochemical equivalent)

以 $1 F$ (96500) 除各元素 1 克當量所得的數—亦即 1 庫侖 (或 1 安培小時) 電量析出的各元素量通常稱為電化學當量，亦即單位電量析出的離子質量。第 1.2 表為主要元素 1 安培 (秒或小時) 的電解當量。

3. 電流效率及能量效率

A. 電流效率 (Current efficiency)

根據法拉第定律，生成的電解物應正比於電解用電量，實際上，由

第 1.2 表 元素的電化學當量

元素名	記號及原子價	mg / 1 安培 秒	g / 1 安培 小時	元素名	記號及原子價	mg / 1 安培 秒	g / 1 安培 小時
鋁	Al ⁺⁺⁺	0.0936	0.337	鐵	Fe ⁺⁺⁺	0.1929	0.6944
銻	Sb ⁺⁺⁺	0.4152	1.495	鉛	Pb ⁺⁺	1.0737	3.8648
砷	As ⁺⁺⁺	0.2590	0.9323	鋰	Li ⁺	0.0719	0.2589
銀	Ba ⁺⁺	0.7118	2.5623	鎂	Mg ⁺⁺	0.1260	0.4536
鉍	Bi ⁺⁺⁺	0.7185	2.5867	錳	Mn ⁺⁺	0.2846	1.0246
溴	Br [']	0.8282	2.981	汞	Mn ⁺⁺⁺	0.18974	0.6831
鎳	Cd [']	0.5824	2.096		Hg [']	2.079	7.483
鎘	Ca ⁺⁺	0.2076	0.7476		Hg ⁺	1.0394	3.7420
鈣	F [']	0.1969	0.709	鉬	Mo ⁺⁺	0.4974	1.7908
氟	Au [']	2.045	7.360	鎳	Ni ⁺	0.3040	1.093
金	Au ⁺⁺⁺	0.6815	2.453		Ni ⁺⁺⁺	0.2027	0.7297
氫	H ⁺	0.01045	0.03704	氮	N ⁺⁺⁺	0.0484	0.1742
硒	Ce ⁺⁺⁺	0.4845	1.7440	銀	Ag [']	1.1180	4.0242
氯	Cl [']	0.3675	1.3228	鈉	Na [']	0.2383	0.8580
鉻	Cr ⁺⁺	0.2694	0.970	銻	Sr ⁺⁺	0.454	1.634
	Cr ⁺⁺⁺	0.1796	0.647	硫	S ^{''}	0.1662	0.5983
鈷	Co ⁺	0.3055	1.100	鈦	Th ⁺⁺⁺	0.6021	2.1676
	Co ⁺⁺⁺	0.2037	0.7333	錫	Sn ⁺⁺	0.6150	2.214
銅	Cu [']	0.6588	2.3715		So ⁺⁺⁺	0.3075	1.107
	Cu ⁺⁺	0.3295	1.1857	鈦	Ti ⁺⁺⁺	0.1246	0.4486
氧	O ^{''}	0.08290	0.2984	鎢	W ⁺⁺	0.9534	3.4323
白	Pt ⁺	1.0115	3.6413		W ⁺⁺⁺⁺	0.3178	1.1441
金	Pt ⁺⁺⁺	0.5057	1.8206	鈾	U ⁺⁺	0.82285	2.9623
鉀	K ⁺	0.4052	1.4586	鈳	V ⁺⁺	0.26427	0.9514
碘	I [']	1.3152	4.7347	鋅	Zn ⁺⁺	0.3387	1.2193
鉍	Ir ⁺⁺⁺	0.5003	1.8011	銻	Zr ⁺⁺⁺	0.2347	0.8450
鐵	Fe ⁺⁺	0.2893	1.0416				

於副反應等，電解生成物量比理論計算值少。亦即，欲生成 1 克當量電解生成物時，1F 電量相當於必要的最小電量，實際的電解需要 1F 以上的電量。

電流能率是以理論上算出的製品 g 數除實際所得 g 數的百分率。電化學當量表中的數值為理論計算值。從此表及插入同一電路的電量計所指示的用電量，算出理論值，除實驗值，乘 100 而得。用電量的概值為電流計指示數與時間的相乘積，要求精確值時須用電量計。

電解還原或氧化時，不易將電流全部有效用於還原或氧化，通常電流的一部份消費於發生氫或氧氣。研究電解反應時，須不中斷電解，隨

時測定過程中的電流效率，觀察電流有效利用的比率。在電解槽裝設氣體捕集裝置，在同一電路中串聯插入氣體電量計，在同一時間分別捕集兩器發生的氣體，讀其容積。分析電解槽發生的氣體，觀察其氧氣及氫量。相對於電量計發生的氣體 A c.c. (氫為 $\frac{2}{3} A$ c.c. , 氧為 $\frac{1}{3} A$ c.c.) , 電解槽發生的氣體為氫 a c.c. , 氧 b c.c. , 則

$$\text{用於還原的氫百分率 (還原率)} = \frac{\frac{2}{3} A - a}{\frac{2}{3} A} \times 100 \% \quad \dots\dots(1)$$

$$\text{用於氧化的氧百分率 (氧化率)} = \frac{\frac{1}{3} A - b}{\frac{1}{3} A} \times 100 \% \quad \dots\dots(2)$$

還原之際，理論上為 $b = \frac{1}{3} A$ c.c. , 一部份氧將已還原者氧化 ($\frac{1}{3} A > b$) , 造成損失，所以還原的電流效率是從(1)式減去(2)式。同樣，氧化之際為 ($\frac{2}{3} A > a$) , 一部份氫還原氧化體，氧化的電流效率是從(2)式減去(1)式。關係如下：

電量計氣體 (A. c. c.)		電解槽氣體 (a+) c. c.		還原率 (%)	氧化率 (%)	電流能率	
H ₂	O ₂	H ₂	O ₂			還原	氧化
$\frac{2}{3} A$	$\frac{1}{3} A$	a	b	(1) $\frac{\frac{2}{3} A - a}{\frac{2}{3} A} \times 100$	(2) $\frac{\frac{1}{3} A - b}{\frac{1}{3} A} \times 100$	(1) - (2)	(2) - (1)