

中等專業學校教學用書

普通無機化學

下 冊

A. Г. КУЛЬМАН 著

張祖慶 張永平 譯

高等教育出版社

中等專業學校教學用書



普通無機化學

下 冊

A. I. 庫里曼 著

張祖慶 張永平 譯

吳 柳 凡 校

高等教育出版社



本書係根據蘇聯國立農業書籍出版社 (Государственное издательство сельскохозяйственной литературы) 出版的庫里曼 (А. Г. Кульман) 著 “普通無機化學” (Общая и неорганическая химия) 1952 年第五版 (修訂版) 譯出的。原書是蘇聯的農業、林業、畜牧與獸醫等中等技術學校的教科書和一般農業工作者的參考書。

本書中譯本分三冊出版。

參加本書翻譯工作的爲東北農學院蘇聯教材翻譯室張祖慶、張永平兩同志；校閱者是該院化學教研組吳柳凡同志。

本書上冊由商務印書館出版，中冊起改由本社出版。

普 通 無 機 化 學

下 冊

書號177(課170)

庫 里 曼 著

張 祖 慶 張 永 平 譯

高 等 教 育 出 版 社 出 版

北京琉璃廠一七〇號

(北京市書刊出版業營業許可證出字第〇五四號)

新 華 書 店 總 經 售

京 華 印 書 局 印 刷

北京南新華街甲三七號

開本850×1168—1/32 印張7 11/16 字數 205,000

一九五四年十二月北京第一版 印數15,001—17,000

一九五五年三月北京第二次印刷 定價 0.93元

下 冊 目 次

第十六章 磷與氮副族的其他元素	345
磷及其化合物	345
§ 1. 磷在自然界中的存在 § 2. 磷的製備及其性質 § 3. 磷化氫和磷根 § 4. 磷的氧化物 § 5. 農業中的磷	353
砷及其化合物	353
§ 6. 砷的分佈 § 7. 砷的製備及其性質 § 8. 砷化氫 § 9. 砷的氧化物 § 10. 含砷物質的用途	357
銻和鉍	357
§ 11. 銻及其化合物 § 12. 鉍及其化合物 § 13. 氮副族	
實驗室作業	
作業 № 30. 對磷酸鹽的定性反應	360
作業 № 31. 研究硫酸對磷灰鈣石的作用	361
作業 № 32. 檢查砷化合物中的砷	362
第十七章 碳。燃料的概念	364
碳及其化合物	364
§ 1. 碳的分佈 § 2. 碳的同素異形現象 § 3. 同素異形現象 § 4. 吸收力 § 5. 碳的化學性質 § 6. 一氧化碳 § 7. 碳酐 § 8. 碳酸及其鹽類(碳酸鹽) § 9. 鹽的水解 § 10. 水的硬度 § 11. 氰化物	387
燃料的概念。熱化學法則	387
§ 12. 燃料的熱值 § 13. 燃料的種類 § 14. 熱化學法則	
實驗室作業	
作業 № 33. 酸對碳酸鹽的作用	397
作業 № 34. CO ₂ 的製備及其實驗	398
作業 № 35. 水的暫時(酸式碳酸鹽的)硬度的測定	398
第十八章 矽及其化合物。硼	400
§ 1. 矽的分佈及其性質 § 2. 矽酐與矽酸 § 3. 矽酸鹽 § 4. 陶瓷工業	

§ 5. 耐火材料 § 6. 水泥工業 § 7. 玻璃工業 § 8. 矽與氟的化合物 § 9.
碳副族元素總論 § 10. 硼及其化合物

第十九章 膠體413

§ 1. 膠體的一般概念 § 2. 膠體分散系統的製備 § 3. 分散系統 § 4. 吸
附作用 § 5. 疏水膠體與親水膠體 § 6. 疏水膠體的溶膠 § 7. 親水膠體的
溶膠 § 8. 凝固作用 § 9. 膨脹。膠溶作用。膠凍形成作用 § 10. 膠體脫水
收縮作用

實驗室作業

作業 № 36. 氫氧化鐵的溶膠425

第二十章 金屬。金屬的通性427

§ 1. 金屬的物理性質 § 2. 合金 § 3. 最重要的合金 § 4. 對合金的熱分析
法的概念 § 5. 金屬與合金的意義 § 6. 金屬的化學性質 § 7. 金屬狀態的
本性 § 8. 金屬在自然界的存在 § 9. 選礦。浮選 § 10. 從礦石中提煉金
屬。冶金學 § 11. 金屬的腐蝕 § 12. 腐蝕的種類 § 13. 電池理論 § 14.
金屬腐蝕的電化學理論 § 15. 鍍鋅的鐵與白鐵的腐蝕 § 16. 防止金屬的腐
蝕 § 17. 金屬的表面覆蓋層 § 18. 抗蝕合金 § 19. 改變周圍條件以防止
腐蝕 § 20. 保護金屬的電化學方法

實驗室作業

作業 № 37. 浮選472

作業 № 38. 用炭來還原氧化鉛473

第二十一章 週期系的第 I 族金屬475

§ 1. 週期系第 I 族的元素 § 2. 鈉及其化合物 § 3. 鉀及其化合物 § 4. 鉀
肥 § 5. 鹼金屬族總論 § 6. 銅副族元素 § 7. 銅 § 8. 銀 § 9. 金

實驗室作業

作業 № 39. 苛性鈉的製備488

作業 № 40. 鈉離子和鉀離子的定性反應488

第二十二章 週期系的第 II—VII 族金屬491

第 II_A族金屬491

§ 1. 第 II 族金屬的通性 § 2. 鈹副族 § 3. 鋁和鎂 § 4. 鹼土金屬 § 5.

鈣及其化合物 § 6. 鋇及其化合物。鐳 § 7. 鋅副族 § 8. 鋅 § 9. 鎘和汞	
第 III—VII 族金屬	497
§ 10. 鋁及其化合物 § 11. 錫和鉛 § 12. 鉛蓄電池作用的電化學原理 § 13.	
鈦 § 14. 鈮。鉭 § 15. 第 VI 族金屬 § 16. 鉻 § 17. 鎳和鎢 § 18.	
錳副族 § 19. 錳	
實驗室作業	
作業 № 41. 幾種金屬的定性反應	514
第二十三章 第 VIII 族金屬	518
§ 1. 鐵礦 § 2. 鼓風爐 § 3. 煉鐵原料 § 4. 鼓風爐工作的化學原理 § 5.	
生鐵 § 6. 生鐵的改鑄 § 7. 柏塞麥法 § 8. 湯瑪斯法 § 9. 馬丁法 § 10.	
電爐煉鋼法 § 11. 鋼的熱處理 § 12. 鋼的化學熱處理 § 13. 普通的碳素鋼	
§ 14. 合金鋼與特種鋼 § 15. 硬質合金 § 16. 鐵及其化合物 § 17. 鎳與鈷	
§ 18. 鉑族金屬	
附錄 3 某些物質的工業名稱和普通名稱	
附錄 4 最重要元素的一覽表	
附錄 5 某些酸的鹽類名稱的附加表	
附錄 6 最重要的酸根一覽表	
附錄 7 氣體的密度	
附錄 8 化學上的某些重要常數	
俄中名詞對照表	

第十六章 磷與氮副族的其他元素

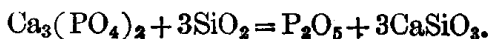
磷及其化合物

§ 1. 磷在自然界中的存在 因為磷是化學性很活潑的元素，所以在自然界中沒有純磷；但是成化合物狀態的磷則分佈很廣（約佔地殼全重的 0.1%）。在自然界存在的磷化合物中以磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 最為重要，它是磷灰鈣石和磷灰石的組成部分。磷灰鈣石和磷灰石含有不同數量的磷酸鈣，但以磷灰石含磷酸鈣最多。

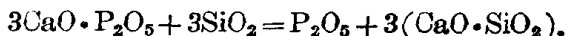
蘇聯是世界上磷酸鹽原料最豐富的國家。

動物的骨中含有呈磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 狀態的磷；其次，磷是很多蛋白質的組成部分。土壤中的無生命的有機物質內也含有磷，這種磷在變成無機物時便成為各種不同的磷酸鹽，而主要是成為磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 。

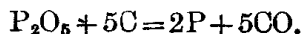
§ 2. 磷的製備及其性質 把搗碎的磷灰鈣石、砂和炭的混合物放在電爐內加強熱便可製得純磷。磷灰鈣石中的磷酸鈣與砂中的砂土 SiO_2 按下列方程式起作用：



此反應可視為氧化物的相互作用：



所生的磷酐 P_2O_5 再被炭還原成磷：



磷在分出時呈蒸氣狀態，在水中收集後便得黃磷。

已知磷有數種同素異形體，其名稱是根據其特有的顏色而定的。黃磷的熔點為 44°C ，沸點為 278°C 。因為它的燃點約為 50°C ，所以很容易引起火災；因此黃磷應貯藏在水中。黃磷在燃燒時能產生由磷酐 P_2O_5 的固體微粒所形成的濃烟。磷（在空氣中，或者說在有氧時）在黑暗中能自行發光，這就是“磷”名的來源（磷的拉丁文—phosphorus 即是“光的體現者”之意）。黃磷很毒，內服 0.1 克黃磷即可致死。能溶於二硫化碳 CS_2 。

在密閉的容器內加熱至 $150\text{—}300^{\circ}\text{C}$ 或在光的長期照耀下，黃磷便變成紅磷，紅磷是（各種色度的）紅紫色的固體粉末。紅磷的性質與黃磷的性質大不相同，紅磷無毒，化學活潑性較次於黃磷，不溶於二硫化碳；因為它的燃點為 240°C ，故無火災的危險。

在紅磷方面的研究已確定：紅磷本身也包括兩種同素異形體，即紫色同素異形體和紅玉色同素異形體；這兩種變體可以單獨得到。它們的某些物理性質不同，例如紅玉色磷的燃點為 346°C ，而紫磷的燃點則約為 240°C 。

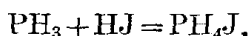
加熱至 350°C 和在 200 大氣壓下，紅磷便變成黑磷。黑磷的性質似石墨，有油膩感，能導電，化學性較不活潑。

純磷多用於火柴工業中。火柴頭由氯酸鉀 KClO_3 、二氧化錳 MnO_2 、重鉻酸鉀 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 及硫化銻 Sb_2S_3 與玻璃粉和膠水混和而成。火柴盒側面所塗的是紅磷、玻璃粉及膠水。火柴頭與火柴盒的側面摩擦時，火柴便燃燒起來。現在已知有很多其他物質也可以製造火柴。

黃磷可以製燃燒彈。也可利用磷在燃燒時產生大量白色濃烟（ P_2O_5 ）的性能以製造烟幕彈和烟幕等。

磷為非金屬，能形成負 3 價、正 3 價及正 5 價的離子（ P^{-3} 、 P^{+3} 及 P^{+5} ）。易與很多元素，如氧、氯、溴、硫等化合。能直接與金屬化合而形成磷化物，如磷化鈣 Ca_3P_2 是。

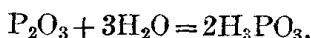
§ 3. 磷化氫和磷根 磷和氫能形成若干化合物。其中最重要的是磷化氫 PH_3 ，是具有不快氣味的有毒氣體。磷化氫的組成與氨 NH_3 相似，但穩定性則較氨為差(PH_3 在溫度 400°C 左右時分解，但 NH_3 則在 700°C 左右時才分解)。其次，磷化氫不與含氧酸化合；與氫鹵酸 (例如與 HJ) 化合時則形成正一價的磷根 PH_4J ：



PH_4J 叫做磷根。 PH_4J 為碘化磷，它的組成與碘化銨相似，但穩定性則遜於碘化銨，能被水分解而析出磷化氫 PH_3 ，而碘化銨則溶於水中而不分解。磷根的其餘化合物更不穩定。

§ 4. 磷的氧化物 磷與氧能形成若干化合物，其中最重要的有亞磷酐 P_2O_3 和磷酐 P_2O_5 。

亞磷酐 P_2O_3 為白色晶體，在 23.8°C 時熔化。在通常條件下它的分子能發生聚合作用： $2\text{P}_2\text{O}_3 = \text{P}_4\text{O}_6$ 。與水化合則產生亞磷酸：

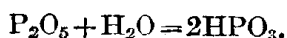


亞磷酸 H_3PO_3 為白色的結晶物質，易溶於水。為強還原劑：能從 AgNO_3 中分出銀和從 CuSO_4 中分出銅等。到目前為止還沒有製得三個氫完全被取代的亞磷酸鹽 (例如 Na_3PO_3)。只能產生第一亞磷酸鹽 和第二亞磷酸鹽 (例如 NaH_2PO_3 和 Na_2HPO_3)。因此雖然亞磷酸的分子中有三個氫原子，但我們也應該把亞磷酸當作二鹼度酸看。亞磷酸的鹽類稱為亞磷酸鹽。

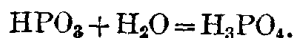
磷酐 P_2O_5 是最穩定的磷的氧化物，易在磷燃燒時生成，為白色鬆軟的粉末，能吸收大量水分，因此可用作強烈的脫水劑。

隨條件的不同，磷酐能與不同量的水化合而生成各種不同的磷酸。

當磷酐溶於冷水中時便形成偏磷酸 HPO_3 ：



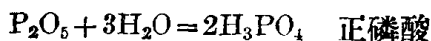
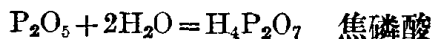
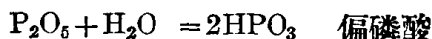
當把偏磷酸的水溶液煮沸時，偏磷酸便轉變為正磷酸 H_3PO_4 ：



當加熱至稍高於 210°C 時，正磷酸便失去一部分水而轉變成焦磷酸 $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ：



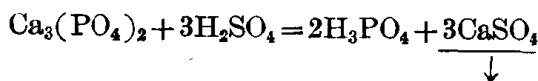
上述三種酸可視作磷酐 P_2O_5 與分量不同的水分子化合後的產物：



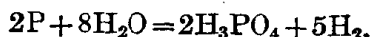
偏磷酸在純淨狀態時為易溶於水的玻璃狀物質，是一鹼度酸，因此只能形成正鹽。偏磷酸的鹽類稱為偏磷酸鹽，例如 NaPO_3 是偏磷酸鈉。

焦磷酸為能溶於水的固體物質。焦磷酸的鹽類稱為焦磷酸鹽。雖然焦磷酸為四鹼度酸，但它主要形成第二焦磷酸鹽，例如 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 是第二焦磷酸鈉。

磷的最重要化合物——正磷酸是用硫酸與磷灰鈣石作用而製得的。磷灰鈣石中的磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 與硫酸作用，其反應如下：



H_3PO_4 溶液易與溶度很小的硫酸鈣分離。在高溫下用水汽將純磷氧化也可製成正磷酸：



純淨狀態的正磷酸是一種晶體，在 42.35°C 時熔化。在實驗室中通常利用正磷酸的水溶液。正磷酸的鹽類稱為正磷酸鹽或簡稱磷酸鹽。因為正磷酸是三鹼度酸，所以正磷酸能形成三種類型的鹽，即第一磷酸鹽、第二磷酸鹽及完全取代的磷酸鹽。

下面列舉的是正磷酸與其各種酸根的結構式及相應鹽類的名稱：

酸		原子價	相應鹽類的名稱
$\begin{array}{c} \text{H} + - \text{O} - + \\ \text{H} + - \text{O} - + \\ \text{H} + - \text{O} - + \end{array} \text{P} \begin{array}{c} + - \\ + - \end{array} \text{O} \text{ 或 } \text{H}_3\text{PO}_4$		0	—
酸根			
$\begin{array}{c} - \text{O} - + \\ \text{H} + - \text{O} - + \\ \text{H} + - \text{O} - + \end{array} \text{P} \begin{array}{c} + - \\ + - \end{array} \text{O} \text{ 或 } \text{H}_2\text{PO}_4$		- 1	第一磷酸鹽或 磷酸二氫鹽
$\begin{array}{c} - \text{O} - + \\ - \text{O} - + \\ \text{H} + - \text{O} - + \end{array} \text{P} \begin{array}{c} + - \\ + - \end{array} \text{O} \text{ 或 } \text{HPO}_4$		- 2	第二磷酸鹽或 磷酸氫鹽
$\begin{array}{c} - \text{O} - + \\ - \text{O} - + \\ - \text{O} - + \end{array} \text{P} \begin{array}{c} + - \\ + - \end{array} \text{O} \text{ 或 } \text{PO}_4$		- 3	正磷酸鹽或 簡稱磷酸鹽

正磷酸的鈣鹽的價值最大。按溶度的不同可分為：

$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ——第一磷酸鈣——最易溶解，含於使用很廣的肥料——過磷酸鈣中。

$\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ——第二磷酸鈣——為難溶於水的鹽，但易溶於酸中。

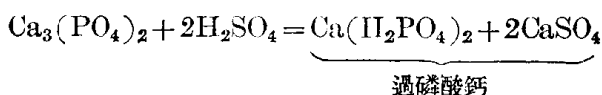
$\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ——磷酸鈣——為完全取代的鹽，實際上不溶於純水中〔在 400,000 份重量的水中祇能溶解一份重量的磷酸鈣（呈磷灰石狀的）〕。

§ 5. 農業中的磷 磷為植物的營養元素。施用磷酸肥料，能提高收穫量並可改善收穫物的品質（如可提高禾穀類作物的蛋白質含量百分率和甜菜的含糖百分率等）。最重要的磷酸肥料有下列數種：

1. 磷灰鈣石粉和磷灰石粉為將磷灰鈣石和磷灰石磨細而成的粉末。含有大量的磷（含有 20% 或 20% 以上的 P_2O_5 ）^①，但磷以難溶解的鹽 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的狀態存在於這些肥料中，因此比較不易被植物吸收。

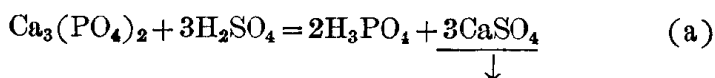
① 表示土壤和肥料等的磷含量時，通常把磷含量折算為 P_2O_5 （即折算成磷酐）的含量。

2. 過磷酸鈣。爲了提高磷灰鈣石和磷灰石中的磷對植物的有效程度，可用硫酸處理之。這樣可使不溶解的中性磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 變爲可溶於水的酸式鹽 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ ，其反應方程式如下：



過磷酸鈣是有價值的肥料。過磷酸鈣中的磷易被植物吸收。

3. 重過磷酸鈣。製造重過磷酸鈣時，要用製備正磷酸 H_3PO_4 時所需的硫酸量與磷灰鈣石起作用：



含土雜質及所產生的硫酸鈣 CaSO_4 便沉澱下來，但磷酸則仍留在溶液中。除去沉澱物，把所得的磷酸用蒸發法濃縮之。然後取下述分量的磷灰鈣石(雜物愈少愈好)與所得的磷酸起作用。起作用時所需的磷酸量是按“使可溶性的鹽〔即第一磷酸鈣 $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ 〕以最終產物的形式出現”的原則計算的。其反應爲：



重過磷酸鈣含磷的形式與過磷酸鈣含磷的形式相同，但重過磷酸鈣所含的外來雜質較少，約含 40—45% 的 P_2O_5 。

製造重過磷酸鈣時可利用含磷百分率較低的磷灰鈣石，但此法的主要缺點是必須把大量的水分蒸發掉。

4. 磷酸二鈣(преципитат)〔譯者註〕。在製造磷酸二鈣的過程中沒有上面所說的缺點。製磷酸二鈣時，使從磷灰鈣石中所得到的磷酸〔見反應式(a)〕被石灰乳所飽和，至形成第二磷酸鈣 $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 爲止：



〔譯者註〕 也有譯作“沉澱磷酸鈣”的。

所得到的鹽因不能溶解而沉澱下來，這沉澱物就是磷酸二鈣。

磷酸二鈣是有價值的肥料，含 P_2O_5 30—35%。 $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$ 雖不溶於水，但試驗證明磷酸二鈣中的磷能很好地被植物吸收。此與土壤溶液的酸性反應有關，也與根的酸性分泌物對肥料的活潑作用有關。

5. 湯瑪斯磷肥是被合理利用的冶金工業的廢物(見第二十三章，§8)，呈黑色粉末狀出售。其磷含在化合物 $Ca_4P_2O_9$ 或 $Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaO$ 內。因此湯瑪斯磷肥比磷酸鈣多含了一個 CaO 分子，即是說前者的鹼性較後者為強。所以湯瑪斯磷肥對於酸度過高的土壤(例如泥炭土及沼澤土等)特別有益，因為它一方面能中和土壤中過高的酸度，另一方面又能增加土壤中磷的含量。

6. 骨粉。骨中含有大量的磷酸鈣 $Ca_3(PO_4)_2$ ，所以骨粉也可以作肥料用。製骨粉肥料時，應先除去骨中的蛋白質及脂肪，然後碾成粉末。所得的產物稱為骨粉。骨粉有好幾種，平均含有 25% 的 P_2O_5 。

7. 熱製磷酸肥料(термофосфаты)。將磷灰鈣石或磷灰石與各種物質一起加熱所得到的肥料為熱製磷酸肥料，採用此種製法的目的是使磷變成更易被植物吸收的化合物。

用磷灰鈣石與鹼金屬的碳酸鹽一起熔化時可以得到較好的結果。這時所得到的磷化合物可以用分子式 $Ca_3Na_2P_2O_9$ 或 $Ca_3K_2P_2O_9$ 大約地表示之。

湯瑪斯磷肥也是一種熱製磷酸肥料。

混合磷酸肥料。目前很注意製造混合磷酸肥料，其中最重要的有下面數種：

1. 安福粉(аммофос) $NH_4H_2PO_4$ (化學名為第一磷酸銨或磷酸二銨)平均含 11% N 和 44% P_2O_5 。

2. 二銨安福粉(диаммофос) $(NH_4)_2HPO_4$ (化學名為第二磷酸銨或磷酸氫銨)含 20% N 和 52% P_2O_5 。

3. 氮磷鉀肥(азофоска)為很有價值的肥料，它含有三種最重要的

營養元素——氮、磷、鉀，這三種元素在其中都處於易被植物吸收的狀態。它幾乎不含雜物。把二鉍安福粉 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 的溶液與硝酸鉀 KNO_3 溶液混和，再利用溶液的結晶作用而製成氮磷鉀肥。這種肥料是粉狀的晶體。由於原料物質比例的不同，製造出來的氮磷鉀肥也就有好幾種，它們所含的植物營養元素 $(\text{N}, \text{P}_2\text{O}_5, \text{K}_2\text{O})$ 的百分率也就有差別。

應注意過磷酸鈣的氨化作用。過磷酸鈣中含有游離的硫酸，此硫酸被氨所飽和時便得到氨化過的過磷酸鈣。酸性是過磷酸鈣的主要缺點，但經過氨化作用的過磷酸鈣便沒有這種缺點，此外，這種過磷酸鈣是複式肥料（氮磷肥）。

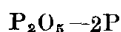
革命前的俄國只有極薄弱的磷酸鹽工業。磷酸鹽工業在蘇聯事實上是從頭建立起來的。僅在第一個五年計劃期間所建立的數個過磷酸鈣工廠，其總生產率便超過革命前磷酸鹽工業的產品很多倍。現在，強大的磷肥工廠已建立起來。在磷肥的生產上，蘇聯已佔世界第一位。

上面已經指出：土壤、植物及肥料中的磷含量通常是折算成磷酐 P_2O_5 的含量來表示的，雖然所有上述物質並不含有游離磷酐（這種折算具有假定的性質）。

假如已知 P_2O_5 的百分含量，便很易算出純磷的含量和實際上存在於某種物質內的任何磷化合物的含量。參看下面的例題，便將知道這種計算是如何進行的。

題 1：肥料中含有 16% P_2O_5 ，那麼這種肥料的含磷百分率多少？

解：取肥料 100 公斤，其中含 16 公斤 P_2O_5 。現在計算一下在 16 公斤 P_2O_5 中含多少磷。千克分子 P_2O_5 重 $31 \times 2 + 16 \times 5 = 142$ 公斤，142 公斤 P_2O_5 含 $31 \times 2 = 62$ 公斤磷。根據下式即可算出 16 公斤 P_2O_5 中的 P 量：



$$142 \text{ 公斤} - 62 \text{ 公斤} \quad x = \frac{16 \times 62}{142} \approx 7 \text{ 公斤}$$

$$16 \text{ 公斤} - x$$

因此在 100 公斤肥料中含有 7 公斤磷，也即是 7% 的磷。

題 2：磷灰石的樣品中含 24% P_2O_5 ，試計算 1) 此樣品含磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 的百分率；2) 要使磷灰石含磷酸鈣 300 公斤，應取多少公斤磷灰石？

解: 100 公斤磷灰石含 24 公斤 P_2O_5 。要計算 24 公斤 P_2O_5 相當於多少公斤的 $Ca_3(PO_4)_2$, 首先應將磷酸鈣寫成氧化物的形式: $Ca_3(PO_4)_2 = 3CaO + P_2O_5$, 然後按下式計算:

$$Ca_3(PO_4)_2 = P_2O_5 + 3CaO$$

$$\begin{array}{rcl} 310 \text{ 公斤} & - & 142 \text{ 公斤} \\ x & - & 24 \text{ 公斤} \end{array} \quad x = \frac{310 \times 24}{142} = 52.4 \text{ 公斤}$$

因此, 100 公斤該磷灰石樣品, 含 52.4 公斤或 52.4% 的 $Ca_3(PO_4)_2$ 。

本題的第二小題可按下式計算:

$$\begin{array}{l} \text{在 100 公斤磷灰石中含 52.4 公斤 } Ca_3(PO_4)_2 \\ \text{在 } x \text{ 公斤磷灰石中含 300 公斤 } Ca_3(PO_4)_2 \end{array}$$

$$x = \frac{300 \times 100}{52.4} = 572.5 \text{ 公斤磷灰石}$$

題 3: 標準的過磷酸鈣含 14% P_2O_5 , 問此數值等於 $Ca(H_2PO_4)_2$ 的多少百分含量?

解: 100 公斤過磷酸鈣含 14 公斤 P_2O_5 , 將 14 公斤 P_2O_5 折算成相當於 $Ca(H_2PO_4)_2$ 的含量:

$$Ca(H_2PO_4)_2 = CaO + P_2O_5 + 2H_2O$$

$$\begin{array}{rcl} 234 \text{ 公斤} & - & 142 \text{ 公斤} \\ x & - & 14 \text{ 公斤} \end{array} \quad x = \frac{234 \times 14}{142} = 23.1 \text{ 公斤}$$

因此, 100 公斤標準過磷酸鈣含有 23.1 公斤 $Ca(H_2PO_4)_2$, 或換言之, 含 23.1% $Ca(H_2PO_4)_2$ 。

題 4: 在磷酸二鈣中含 60% $CaHPO_4$, 問此數值相當於 P_2O_5 的多少百分含量?

解: $2CaHPO_4 = 2CaO + P_2O_5 + H_2O$

$$\begin{array}{rcl} 272 \text{ 公斤} & - & 142 \text{ 公斤} \\ 60 \text{ 公斤} & - & x \end{array}$$

$$x = \frac{60 \times 142}{272} = 31.3 \text{ 公斤}$$

因此, 100 公斤磷酸二鈣中含有 31.3 公斤的 P_2O_5 , 即含 31.3% P_2O_5 。

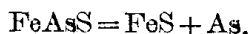
砷及其化合物

§ 6. 砷的分佈 在動物體及植物體的成分中只有微量的砷 (As, 原子量: 74.91), 在土壤與植物的灰分中, 砷的含量也很少。在一些礦

物中含有砷的化合物。

在自然界中，純淨狀態的砷很少見到。砷以化合物的狀態生成礦物：雄黃 As_4S_4 ，雌黃 As_2S_3 ，硫砷鐵礦 FeAsS 等。

§ 7. 砷的製備及其性質 大部分的砷是用煅燒天然硫砷鐵礦的方法製成的。燃燒時游離的砷便昇華，冷卻後成為固體。其反應方程式如下：



砷能形成若干同素異形體，即所謂 α 、 β 及 γ 砷。在普通條件下以 γ 砷最穩定。

γ 砷具有暗淡的金屬光澤，能傳熱和導電。加熱時便昇華，而不熔化。加熱至 400°C 時便開始燃燒，且發出淡藍色的火焰，同時產生亞砷酐 As_2O_3 。 γ 砷又稱為灰砷或金屬砷。砷的這種變體具有顯著的金屬性質，但又不能把它列入金屬中。

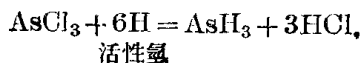
α 砷的性質類似黃磷：能在黑暗中發光，容易燃燒，能溶於二硫化碳中。 α 砷能迅速地（尤其在光照中）變成較穩定的 γ 砷。 β 砷的性質與黑磷相似：色黑，不易氧化。

純淨的砷可用來製造彈丸（往鉛中加入千分之幾的砷可以使彈丸堅硬和具有特殊光澤）。其次，可加少量的砷於紅銅中，使紅銅在高溫時較難氧化。大量的砷被用來製造各種砷製劑。

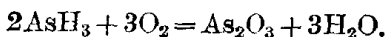
在高溫下砷能和很多金屬及非金屬起作用。砷在化合物中常為負 3 價、正 3 價及正 5 價（即生成 As^{-3} 、 As^{+3} 及 As^{+5} 離子）。按化學性質說，砷是兩性元素；它一方面具有微弱的金屬性質，另一方面又具有顯著的非金屬性質。

砷的化合物有毒（因此在進行與砷有關的工作時應特別謹慎）。

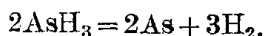
§ 8. 砷化氫 砷與氫能形成若干化合物。現在來談談其中的一種——砷化氫（或胂 AsH_3 ）。當活性氫與砷的化合物起作用時便很易產生砷化氫，例如：



砷化氫爲具有大蒜氣味的極毒氣體，燃燒時發出淡藍色的火焰並產生白煙狀的亞砷酐 As_2O_3 ：



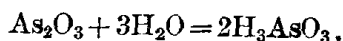
砷化氫是不穩定的物質，稍微加熱便會分解成砷及氫：



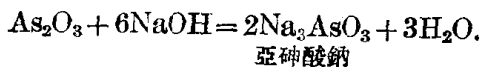
砷化氫與氨的差別較與磷化氫 PH_3 的差別更大；砷化氫不但絲毫不與水起作用（氨能與水起作用），而且既不與含氧酸起作用，也不與鹼鹵酸起作用。在氨 NH_3 、磷化氫 PH_3 及砷化氫 AsH_3 三種化合物中，以砷化氫爲最不穩定，這說明了砷的金屬性質較磷，尤其較氮爲顯著。

§ 9. 砷的氧化物 砷與氧能化合成兩種氧化物：亞砷酐 As_2O_3 及砷酐 As_2O_5 。

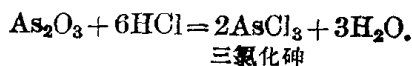
亞砷酐 As_2O_3 （在工業上稱爲砒霜）是白色粉末，在水中溶解得很少，溶於水中時成（正）亞砷酸 H_3AsO_3 ：



只能取得溶液狀態的亞砷酸。溶液蒸發時亞砷酸便分解。亞砷酸鹽較爲穩定。用鹼與亞砷酐起作用便可製得亞砷酸鹽，例如：



亞砷酐也能與酸起反應，例如可與鹽酸起反應，其反應方程式如下：



上述的這些反應都表示出亞砷酐的兩性性質。

砷酐 As_2O_5 爲能在空氣中發生潮解的白色晶體，與水作用能生成正砷酸（常簡稱砷酸）：

