

國民政府教育部審定

更新高級
中學教科書
化

學

下冊

王 箴 編著
商務印書館發行

國民政府教育部審定

更新高級
中學教科書
化

學

下冊

王 箴 編著
商務印書館發行

中華民國二十九年三月
 國民政府教育部審定
 奉到普通字第六二八號批

中華民國二十九年八月審定本第一版
 中華民國三十五年四月審定本第三版

 成 翻 印 必 有
 所 權 必 究

更新高級
 學教科書
 化學 二冊

下冊定價國幣壹元壹角

印刷地點外另加運費

編著者 王 箴

發行人 李 宣 龔

上海河南路

印刷所 商務印書館

發行所 商務印書館

◆(B0028B)

(本書校對者陳敬衡)

高級中學教科書

化 學

下 冊 目 次

第二十一章 磷 砷 銻 鉍	277
磷	277
砷	287
銻	290
鉍	292
第二十二章 碳氫化合物	296
第二十三章 燃料 焰	311
燃料	311
焰	323
第二十四章 碳氫化合物之衍生物	329
醇	329

醚	335
醛	336
酮	337
有機酸	338
酯	344
第二十五章 生物體內之有機化合物	347
醣	348
油及脂肪	358
蛋白質	362
精油類及樟腦類	366
膽鹼類	369
第二十六章 食物與營養	372
第二十七章 矽	380
第二十八章 膠體	387
第二十九章 硼	395
第三十章 金屬	401
第三十一章 鈉 鉀 鈹	406
鈉	406
鉀	415

銨	418
第三十二章 銅 銀 金	421
銅	421
銀	427
金	433
第三十三章 鎂 鈣	437
鎂	437
鈣	441
第三十四章 土壤與肥料	452
第三十五章 鋅 汞	457
鋅	457
汞	461
第三十六章 鋁	565
第三十七章 窯業	473
第三十八章 錫 鉛	482
錫	482
鉛	484
第三十九章 銻	491

第四十章	放射性 鐳	496
第四十一章	錳	504
第四十二章	鐵	509
第四十三章	染料 塗料	525
	染料	525
	塗料	527
第四十四章	鉑	531
第四十五章	化學與國防之關係	534
附錄四	一部分元素之物理常數	543
附錄五	重要合金之組成及用途	544
索引		545
譯名對照表		565

高級中學教科書

化 學

下 冊

第二十一章 磷 砷 銻 鉍

242. 氮族元素 (參閱附錄四)

氮(第九章)、磷(phosphorus) P、砷(arsenic) As、銻(antimony) Sb、鉍(bismuth) Bi 五元素稱為氮族元素(nitrogen family elements)或磷族元素(phosphorus family elements)。氮與磷為純粹非金屬，砷與銻兼有非金屬及金屬之性質，而鉍則為純粹金屬。其主要原子價為三與五，故其主要化合物亦大都相似。如以 R 代表此族之元素，則其氫化物之通式為 RH_3 ，其三氧化物為 R_2O_3 ，其五氧化物為 R_2O_5 ，其三氯化物為 RCl_3 ，而其五氯化物為 RCl_5 (氮為例外，無五氯化物)。磷、砷、銻、鉍皆能與鹵素及硫直接化合 (§ 149)。

243. 磷之歷史

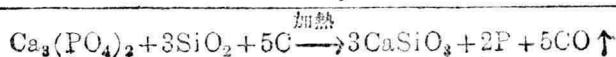
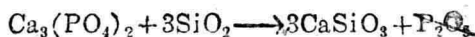
1669 年漢堡 (Hamburg) 之鍊丹家布藍德 (Brandt) 當搜求哲人之石 (philosopher's stone) 時由蒸餾尿之殘滓而發見磷。因其性質奇特與製法祕密，故當時為稀貴之品。近百年來火柴工業逐漸發達，始有大量之出產而成為價廉之物質。

244. 磷之存在

磷為一種活動元素，故不成遊離態存在，但常成磷酸鹽產出，以磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 為最多。纖維磷灰石 (phosphorite 或 phosphate rock) 為磷酸鈣之主要礦物。磷灰石 (apatite, § 191) 除磷酸鈣外尚含氟化鈣或氯化鈣。江蘇東海錦屏山 有此礦石。肥沃土壤含有磷酸鈣以供植物生長。植物質食物大都含有磷之化合物，動物攝取以供營養，即變成複雜有機化合物而存於肌肉、神經、腦髓等中，並成磷酸鈣而為骨、齒之主要成分，故骨灰幾為純磷酸鈣。

245. 磷之製法

將纖維磷灰石或骨灰和砂 SiO_2 及焦炭共熱於電爐中，磷即蒸餾而出。



纖維磷灰石或骨灰與適量之砂及焦炭置於漏斗中，由螺旋器捲入電爐，受兩極間所發生之高溫即起變化而生遊離磷。磷酸鈣 $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ 可視為由氧化鈣 CaO 及五氧化二磷 P_2O_5 所組成，氧化鈣與砂化合為矽酸鈣 (calcium silicate) CaSiO_3 ，熔成礦渣 (slag)

而由出口流出。

五氧化二磷被碳還原而生磷之蒸

氣及一氧化碳，

由管逸出至冷凝器而凝成粗磷，

用蒸餾法精製後

令流入懸於冷水

內之錫管或玻璃管中而凝為棒狀。

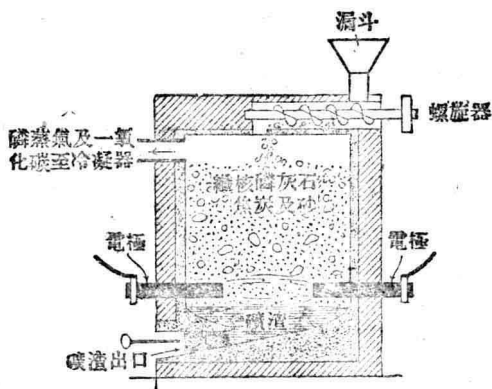


圖 111. 用電爐製磷

246. 磷之性質 (§ 242)

磷普通有白磷 (white phosphorus) 及紅磷 (red phosphorus) 二種同素異形物。由上法製得者為白磷，為白色半透明蠟狀之固體。其分子式為 P_4 。不溶於水，易溶於二硫化碳。性極毒，故為毒鼠及殺蟲劑之原料。觸於皮膚能致猛烈灼傷，不易治愈，故取用時不可用手，並須謹慎。若多吸其蒸氣則患骨疽，故製火柴之

工人常罹此病，而顎骨及齒尤易受其侵犯。白磷極易着火，在 35° 至 45° 時即起燃燒，故須貯藏在水中，並須在水中切取，否則即受刀片之摩擦亦有引起發火之危險。白磷能與多種元素直接化合，與氧尤易，即在常溫亦能於空氣中徐徐氧化而發出一種淡光，名曰磷光 (phosphorescence)，僅能於暗處見之。西名“phosphorus”一字即『帶光體』(light bearer)之意。磷能在空氣及氧中燃燒，發光而生氧化物。與硫成多種化合物，以三硫化四磷 (phosphorus sesquisulphide, 俗稱無毒磷) P_4S_3 為最重

要。

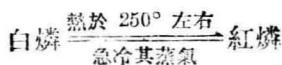
取白磷一小塊溶於二硫化碳中，用玻璃棒蘸之作字畫於紙上而置於暗處，可見發出美麗之磷光。



圖 112. 白磷須貯藏在水中，並須在水中切取

將白磷置於不通空

氣之器具內，加碘屑少許為觸媒，密閉加熱而保持溫度在 250° 左右，則白磷漸變為紅磷。其未變之白磷可加二硫化碳溶去之。若將紅磷在二氧化碳或氮中加熱使成蒸氣而急冷之則成白磷，因紅磷所成之蒸氣與白磷所成之蒸氣相同，而蒸氣凝縮則常成白磷。故白磷與紅磷之變遷可表示如下：



紅磷之化性比白磷弱。二者不同之點列表如下：

	白 磷	紅 磷
性狀	白色半透明蠟狀	暗紅色粉末
比重	1.82	2.05—2.34
臭	似蒜	無
毒性	有	無
自燃	能	不能
化性	強	弱
磷光	發	不發
溶解度	溶於二硫化碳、乙醚等中	不溶於此等溶媒中

247. 磷之用途

(1)製毒鼠藥或殺蟲藥 將白磷與麥粉、油、脂肪等物混合調勻可作毒鼠及殺蟲之用。

(2)製烟霧 磷在空氣中燃燒時生五氧化二磷 P_2O_5 之濃烟霧，歐戰時曾用之。

(3)製火柴 磷之最大用途為製造火柴。火柴之種類甚多，大別可分為二種。

(一)摩擦火柴 用機器將白楊木切成木梗，將其一端先浸入引火物如溶化之石蠟或硫等中，頭上再蘸以膠漿。漿中含有(1)可燃物如白磷或三硫化四磷，(2)氧化劑如氯酸鉀，二氧化錳

或鉛丹 Pb_3O_4 ，及(3)黏合物如膠或糊精。乾後頭上再敷假漆一層，以隔絕空氣。但將此火柴頭在砂紙或其他粗糙之面上摩擦時，則摩擦所生之熱足使與氧化劑接觸之白磷燃燒，石蠟或硫亦即隨而着火，傳至木梗，而木梗亦起燃燒。用白磷所製之摩擦火柴稱爲普通摩擦火柴 (common friction matches)。此種火柴隨處可擦，似較便利。但因白磷性毒，妨礙衛生，世界各國多禁用之。用三硫化四磷所製之摩擦火柴稱爲安全摩擦火柴 (safety friction matches)，俗稱紅頭火柴，無白磷火柴之危險，且能補安全火柴之缺點。

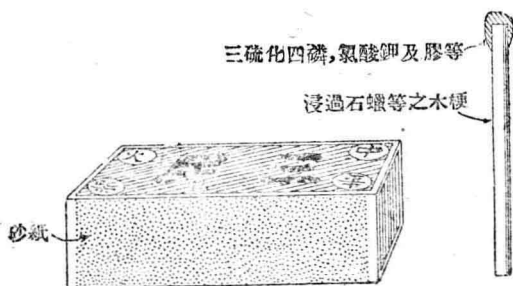


圖 113. 安全摩擦火柴

(二)安全火柴 安全火柴 (safety matches) 俗稱黑頭火柴。其製法略異。以紅磷爲主要原料，不附於木梗而塗於盒之側面。火柴頭之製法同前。惟膠漿中之可燃物爲三硫化二銻 (antimony trisulphide) Sb_2S_3 (天然產者爲黑色固體，製成者

爲紅橙色固體),氧化劑常爲氯酸鉀或重鉻酸鉀。盒之兩側用紅磷,三硫化二銻,玻璃粉及膠調成之混合物塗成薄層。火柴頭在盒之側面摩擦時所發之熱足使與火柴頭接觸處之一小部分紅磷着火,因而引起火柴頭之燃燒。此種火柴之優點在紅磷與氧化劑分置二處,不因意外之摩擦而生火險,且無毒性,故稱安全火柴。

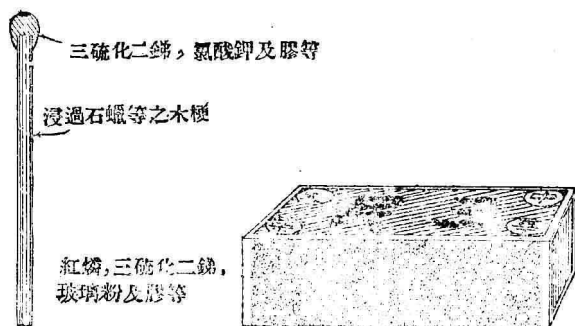


圖 114. 安全火柴

243. 磷之主要化合物

原子價	氯化物或氧化物	酸	鹽
-III	磷化氫 PH_3		氯化磷 PH_4Cl
+III	三氧化二磷 P_2O_3	亞磷酸 H_3PO_3	亞磷酸鈉 Na_2HPO_3
+V	五氧化二磷 P_2O_5	磷酸 H_3PO_4	磷酸鈉 Na_3PO_4

*243. 磷化氫 PH_3

磷與氫能成三種化合物,以磷化氫(一磷化三氫 phosphine)爲最常見,

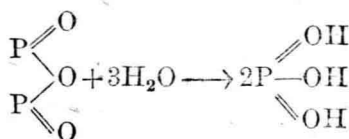
將白磷與氫氧化鉀（或鈉）之濃溶液共同煮沸則生磷化氫及次磷酸二氫鉀 (potassium dihydrogen hypophosphite) KH_2PO_2 。



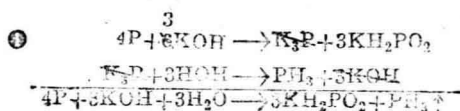
磷化氫為無色氣體，有惡臭及毒性，不溶於水，受熱則分解為磷及氫。純磷化氫易起燃燒，但不能自燃。製時因混有二磷化四氫 P_2H_4 ，故有自燃作用。磷化氫能與鹵素化氫化合而成氫化磷 (phosphonium chloride) PH_4Cl 等之鹽。

250. 磷之氧化物

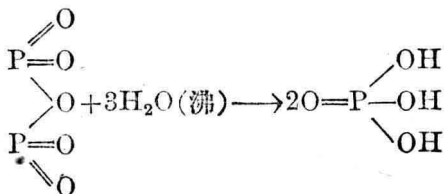
磷在有限之空氣中燃燒時生三氧化二磷 (phosphorus trioxide) P_2O_3 之白色固體。此物與水化合成亞磷酸 (phosphorous acid) H_3PO_3 ，故亦稱亞磷酐 (phosphorous anhydride)。



磷在純氧中或在空氣充足處燃燒時則成五氧化二磷 (phosphorus pentoxide) P_2O_5 (§§ 20, 110) 之白色粉末。溶於沸水

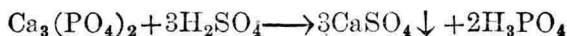


中而生磷酸 H_3PO_4 ，故亦稱磷酐 (phosphoric anhydride)。

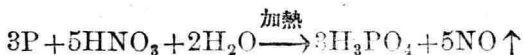


251. 磷酸

磷酸 (phosphoric acid) 亦稱正磷酸 (ortho-phosphoric acid)，舊時常用磷酸鈣與硫酸作用而製備，所成之硫酸鈣 CaSO_4 幾不溶解，故可濾去，磷酸則留於濾液中。



現在則多用電爐法先製成磷，再通入空氣使與磷之蒸氣作用而成五氧化二磷，然後用熱水溶解而成磷酸。將磷與稀硝酸共沸而蒸去水分及過量之硝酸則可得純磷酸 (§ 229)。

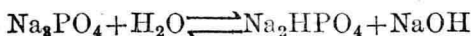


純磷酸為白色結晶形固體，富潮解性而易溶於水。市售之磷酸多為濃厚液體，約含 85%。

磷酸分三步起離子化，能與鹽基中和而生三種磷酸鹽 (phosphates)。



例如與氫氧化鈉作用能生磷酸二氫鈉(sodium dihydrogen phosphate) NaH_2PO_4 (有酸性, 可製焙用粉), 磷酸氫二鈉(disodium hydrogen phosphate) Na_2HPO_4 (通稱磷酸鈉 sodium phosphate) 及磷酸三鈉(trisodium phosphate) Na_3PO_4 。磷酸三鈉能起加水分解而呈鹼性, 故用為家用去污粉之成分:



問 題

1. 骨灰與骨炭有何區別?
2. 一種纖維磷灰石之純度為 60%, 問由此礦石 1000 仟克可製得磷若干仟克?
3. 已習諸元素中何者有同素異形物? 試列舉之。
4. 白磷可在石油中貯存否?
5. 何以紅磷較白磷為安定? 試說明之。
6. 磷與氯、溴、碘能成何種化合物? 此等化合物能與水起何種作用? 試用方程式說明之。
7. 在標準狀況時將磷 5 克在氧 10 升中完全燃燒, 試計算(一)所生五氧化二磷之重量及(二)所餘氧之體積。
8. 試列舉製造普通摩擦火柴及安全火柴之主要藥品, 並比較二者之優劣。
9. 一種骨灰含磷酸鈣 90%, 問由此物 1000 克可製磷酸若干克?