

15.「磷」(P) 元素的介紹

國立嘉義大學 應用化學系 和 高雄醫學大學 醫藥暨應用化學系 蘇明德教授

文章內容版權為蘇明德教授所有，如需引用請聯繫midesu@mail.ncyu.edu.tw

A standard periodic table of elements is displayed, showing groups IA through VIIA and group 18. Phosphorus (P, atomic number 15) is highlighted in red in its group V position.

The table also includes two additional rows below the main body:

- The first row is labeled "鑑系元素" (Actinide elements) and contains 14 empty boxes.
- The second row is labeled "銅系元素" (Platinum metals) and contains 6 empty boxes.

英文 : phosphorus
簡稱 : P

原子序 : 15
原子量 : 30.973762 amu

熔點 : 44.2°C
沸點 : 280.5°C
密度 : 1.82 g/cm³(20°C)

說到「磷」元素的發現，在歷史上充滿著傳奇性。研究西方化學史的學者們一致認為，「磷」大概是在1669年由一位叫 Hennig Brand (1630-1710) 的德國人首先發現的。至於他的職業是什麼？有的說他是一個江湖醫生；也有的說他是一個破產商人；還有的說他是一位煉金術士；更有可能他身兼三職，甚至被化學史專家稱為『最後一位煉金術士』。

他是怎樣發現「磷」的呢？據說他原本是想從尿裏提煉出金子，因而他在蒸尿的過程中，偶然地在曲頸瓶的接受器裏發現到一種特殊的白色固體，像是蠟，帶有蒜臭味，在黑暗中不斷發光，就稱它為Kalte Feuer (德文，「冷火」)。後來才知道：他偶然發現的這種物質叫『白磷』。

德國化學家馬格拉夫 (Andreas Sigismund Marggraf, 1709-1782，圖1)首先研究了「磷」和相關化合物的一些性質。1769年瑞典化學家甘恩 (Johan Gottlieb Gahn, 1745-1818，圖2)證明「磷」存在於人和

動物的骨骼中。
1771年，瑞典化學家許勒 (Carl Wilhelm Scheele, 1742-1786，圖3)指出：人和動物的骨骼是由『磷酸鈣』($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$)組成，組成，並在1775年加熱骨灰和硫酸，也得到「磷」。

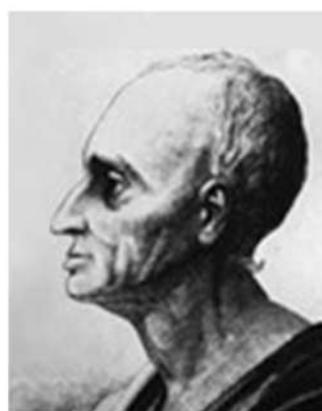


圖1、Andreas Sigismund Marggraf, 1709-1782
© Public Domain



圖2、Johan Gottlieb Gahn, 1745 – 1818
© Public Domain



圖3、Carl Wilhelm Scheele, 1742 – 1786
© CC BY-SA 4.0

15.「磷」(P)元素的介紹

其實，「磷」廣泛存在於動植物體中，因而「磷」最初是從人和動物的尿以及骨骼中取得的，這和古代人們從礦物中取得金屬元素有很大的不同。所以說，「磷」算是第一個從有機體中取得的非金屬元素。同時，「磷」是地球上第11個最常見的化學元素。

法國化學家拉瓦錫 (Antoine Laurent de Lavoisier, 1743–1794, 圖4) 首先把「磷」列入化學元素行列。他燃燒了「磷」和其它物質，進而確定了空氣的組成。因此，有人說「磷」的發現促進了人們對空氣的認識。

「磷」的英文名字叫做Phosphorus，是由希臘文Phos (光) 和Phoro (攜帶) 兩詞組成，意思是『光的攜帶者』，也就是『發光物』的意思。「磷」的元素符號因而採用P表示。

中文最初採用「燐」做為「磷」的名字，因為古人認為死人和牛馬的血變為「燐」，即『鬼火』。東漢哲學家王充 (西元29年～約西元97年，圖5) 所著〈論衡·論死篇〉中寫道：

「人之兵死也，



圖4、Antoine-Laurent de Lavoisier, 1743 – 1794
© Public Domain



圖5、東漢王充
西元29年-約西元97年
圖片來源：知乎

世言其血為燐，人夜行見燐，若火光之狀。」也就是說，「燐」在中國古書中表示物質在空氣中自動燃燒的現象。後來根據中文化學元素命名原則，固態的非金屬元素以石為部首，因此「燐」改為「磷」。

前面說過，「磷」在最初被發現時取得的是『白磷』，是白色半透明晶體，熔點攝氏44.2度，在空氣中會緩慢氧化，產生的能量以光的形式放出，因此會在暗處發光。當「磷」在空氣中氧化到表面上，積聚的能量使溫度達到攝氏45度時，「磷」便會自燃。

在暗處把『白磷』暴露在空氣中，『白磷』就會被空氣中的『氧氣』緩慢地氧化成『五氧化二磷』(P_2O_5)，同時發出淡綠色的光(圖6)。因此有些山上蘊藏著豐富的「磷」礦時，它們若露出地面與『氧氣』一接觸，



圖6、磷自燃所發出淡綠色的光

便會發出一閃一閃的『螢光』，遠遠看去就像是一盞盞的燈火。同樣地，當人們在漆黑的夜晚路過荒郊的墳地時，常會看到一團團淡綠色的火光，它飄忽不定時隱時現，人們稱它為『鬼火』。長期以來，人們一直把『鬼火』看成是一種神祕的東西，由此還引出了《聊齋誌異》中一個又一個的鬼故事。

其實『鬼火』並不神祕，它是動物屍體腐爛後，體內的「磷」化合物被土壤中的細菌分解成『磷化氫』(P_2H_4) 氣體後冒出地面，遇到空氣後會自燃。也就是說，『鬼火』

15.「磷」(P)元素的介紹

的謎底就是「磷」的『自燃』。

化學家把同一種元素組成，但化學和物理性質都不同的物質叫做『同素異形體』。「磷」的『同素異形體』中，最重要的就是『白磷』(又叫『黃磷』，圖7)、『紅磷』(圖8)和『黑磷』(圖9，又叫『紫磷』。因為『黑磷』具有像金屬一樣的光澤，故又稱為『金屬磷』)等。



圖7、白磷為蠟狀的固體物

© CC BY-SA 3.0



圖8、紅磷

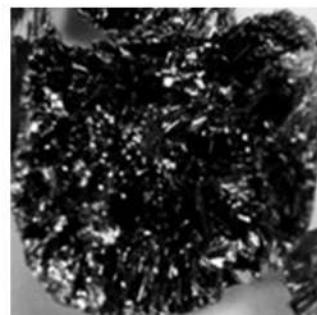


圖9、黑磷(又叫“紫磷”)

『白磷』是一種蠟狀的固體(圖7)。注意『白磷』有劇毒。反之『紅磷』無毒。這很有趣，雖然都是同一元素「磷」生成的，但內部結構不同，表現出來的性質也不同，這正是『同素異形體』的重要特徵。

當『白磷』含有少量雜質時，就會變成淡黃色，因此人們也常稱『白磷』為『黃磷』。『白磷』的熔點很低，只有攝氏44.2度，在空氣中受到輕微的摩擦就會『自燃』。你可以想像，如果『白磷』落在你身上，『白磷』會『自我燃燒』起來，這時要撲滅『白磷』燃燒是多麼的困難。為安全起見，通常把『白磷』儲存在水中，這樣既可隔絕空氣，還可保持溫度在它的『自燃』點以下，而且可以阻止『白磷』的蒸氣跑出危害人體健康

。在切割『白磷』時，也必須把它放在盛水的槽中，用小刀或用剪刀在水面下切割，絕對不能暴露在空氣中進行。切割完的大塊也應放回原瓶，繼續保存在水中(圖10)。

把『白磷』放在密閉的容器中，加熱到攝氏240度，就會轉變成『紅磷』。有趣的是，如果把『紅磷』加熱到攝氏416度就會昇華，它的蒸氣冷卻後又會轉變成『白磷』。



圖10、存放於水中的白磷

正因為「磷」容易『自燃』，在過去「磷」常用來製造火柴，這大概是從1830年開始的，是在「磷」發現大約160年後，而且這種使用只維持了十多年。這是因為「磷」在被發現後，產量仍不大，而『白磷』有劇毒，0.1公克的『白磷』足以使人死亡，人們吸入『白磷』蒸氣後會發生牙床、骨頭壞死病症。『白磷』與一些氧化劑混合製成的火柴也很容易著火，效果雖然很好，可是不安全，把這種火柴放在衣服裏會引火焚身。

直到1845年，奧地利化學家施勒特爾(Anton Schrötter von Kristelli, 1802-1875，圖11)發現了『紅磷』，才真正確定『白磷』和『紅磷』是屬於『同素異形體』。



圖11、Anton Schrötter von Kristelli, 1802 - 1875

© Public Domain

由於『紅磷』的熔點攝氏240度比『白磷』高出許多，受熱後

15.「磷」(P)元素的介紹

能轉變成『白磷』而燃燒，再加上『紅磷』無毒，因此後來人們用『紅磷』代替『白磷』製造出安全火柴(圖12)。安全火柴的火柴頭



圖12、紅磷製作而成的火柴

圖片來源：Pexels，由 Pixabay 所拍攝
<https://www.pexels.com/zh-tw/photo/67543/>

上沾上『氯酸鉀』($KClO_3$)和『三硫化二銻』(Sb_2S_3)，『紅磷』則塗在紙條上貼在火柴匣的兩側。當火柴頭在火柴匣的側面上摩擦時，就會發熱而燃燒。

不管是『紅磷』還是『白磷』，燃燒後都會放出濃濃的白煙，白煙的主要成分是『五氧化二磷』(P_2O_5)。在軍事上用的燃燒彈和煙幕彈中就裝有『白磷』，把煙幕彈引爆後，『白磷』就會在空氣中迅速燃燒，生成大量的『五氧化二磷』。『五氧化二磷』的白色小顆粒懸浮在空氣中便形成了煙霧，使敵人看不清目標。『五氧化二磷』若接觸到水，會生成『磷酸』(H_3PO_4)，也由於『白磷』毒性大，對人體組織尤其是對鼻子和下巴傷害較大，因此在接觸時要異常小心。

溫度低於攝氏34~40度時，『白磷』在空氣中與氧反應並發出白光。這個反應與發『磷光』相似，通常稱為『化學發光』(Chemiluminescence，圖13)。



圖13、軍事上用的燃燒彈和煙幕彈中就裝有白磷，將煙幕彈引爆後會生成大量濃濃白煙，其白煙成分為五氧化二磷。白磷在空氣中與氧反應並發出白光。這個反應與發磷光相似，通常稱為“化學發光”。

圖片來源：<https://www.middleeastmonitor.com/>

至於「磷」的第三種『同素異形體』——『黑磷』，它看起來像黑色粉末。『黑磷』可經由『白磷』強加壓力製得，並且『黑磷』具有像金屬一樣的光澤，因此又稱為『金屬磷』。除此之外，『黑磷』有個有趣的性質，就是『黑磷』雖是個非金屬物質，但可以傳導電流，因此可製作成導電材料。

簡單的說，物質裏原子相互靠近會形成不同能階，這是每個原子間電子相互作用所造成的。『基本態』(Ground State)指的是所有電子在最低能階的狀態，其它具有高能量狀態則通稱電子的『激發態』(Excited State)。當電子接受到較多能量時會跳到『激發態』。因處在『激發態』的電子會不穩定，故電子再以『放光』的方式釋放能量回到『基本態』。

(1)當化學分子吸收入射光後，該分子內的電子會從『單重基本態』(Singlet Ground State)跳躍到『單重激發態』(Singlet Excited State)，再從『單重激發態』跳回到原先的『單重基本態』，由此方式所放出來的光，就稱為『螢光』(Fluorescence)。比如說：夜明珠在白天吸收了光能量之後，夜明珠的電子會跳到較高能量的『激發態』，黑夜中我們就可看到夜明珠的『激發態』電子釋放能量回到『基本態』時所發出的『磷光』。手錶也常用『磷光』材料幫助我們在黑暗中看清幾點幾分。

(2)反之，當化學分子吸收入射光後，該分子內的電子會從『單重基本態』跳躍到『三重激發態』(Triplet Excited State)，再從『三重激發態』經由各種方式跳回到原先的『單重基本態』，由此方式所放出來的光，就稱為『磷光』(Phosphorescence)。

今天，當說到『磷光』現象或發『磷光』的材料時，人們仍把「磷」和『光』聯繫在一起。從字面上來說，一種含「磷」材料受到光照射時會發光常被說成是發『磷光』，也有可能是不含「磷」的材料會發出『磷光』或『螢光』。這種光照射本身可以成為另一種光源。例如：『硫化鋅』(ZnS)是一種衆所

15.「磷」(P)元素的介紹

周知的發『螢光』的材料(圖14)，當『硫化鋅』受到快速運動的電子撞擊時會發出『螢光』，電視映像管就利用這種效應產生電視圖像。

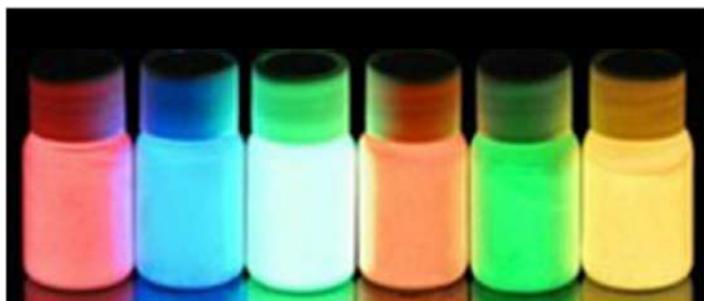


圖14、硫化鋅(ZnS)螢光粉

「磷」有個著名的放射性同位素，叫做『磷-32』(^{32}P)，它在醫學和工業上非常有用，因為常拿來做為『追蹤劑』。比如說，已知「磷」會存在於身體裏許多部位(像骨骼、牙齒)，因此具有放射性的『磷-32』可做為『追蹤劑』去研究身體的各部位，以及其在人體內的化學變化，甚至可以幫助找到在腦、眼、乳房、皮膚等的腫瘤(癌)細胞，以便及早治療。帶放射性的『磷-32』也可以殺死腫瘤細胞，有助於減緩或阻止病變。『磷-32』還可幫助確定一個人的含血量有多少。

不僅如此，『磷-32』在其它科學研究上也相當有用。例如『磷-32』常添加到輪胎上，然後偵測輪胎使用時發出的輻射，藉以得知輪胎那裏磨損，以及需要多長時間才能造成如此的磨耗。

「磷」在自然界中絕大部分以『磷酸鹽』岩石的型式存在，又稱為『磷礦石』(圖15)。這種岩石主要由『磷酸鈣』($(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$ 和『氟磷灰石』($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$)所組成，後者是一種含



圖15、磷礦石

『鈣』、『氟』和『磷酸根』的礦物。每年數百萬噸的商用的「磷」經由碳在『二氧化矽』(SiO_2)的存在下加熱『磷酸鈣』製得。美國之所以是世界上「磷」的最大生產國，是因為美國的「磷」礦石的產量占全世界總量的三分之一。

『磷酸鹽』的一個重要用途就是製造肥料。製造『磷肥』的主要原料是『磷礦石』。前面提到過，『磷礦石』的主要成分是『磷酸鈣』。由於『磷酸鈣』難溶於水，因此不易被植物吸收，化學工業製造『磷肥』的目的就是加工『磷礦石』，使它轉化為易溶於水的『磷酸鹽』，以利農作物的吸收。

祕魯沿海的小島上有著豐富的『磷礦石』，有趣的是這裏『磷礦石』是由海鳥製造出來的。成千上萬的海鳥在這些小島上棲息，時間一長便在島上形成了厚厚的鳥糞層，由於鳥糞中含有大量的「磷」能製造『磷肥』，因此這些鳥糞泥土竟成了祕魯的一種重要的出口物資(圖16)！



圖16、磷礦石是由海鳥製造出來的，成千上萬的海鳥在這些小島上棲息，時間一長便在島上形成了厚厚的鳥糞層，由於鳥糞中含有大量的磷，製造磷肥。

CC BY-SA 3.0

『磷酸鈣』是地表上最常見的『磷酸鹽』型態，而且蘊藏量相當多，過去一百五十多年來一直拿來製成肥料。最初使用的是骨粉，它也是『磷酸鈣』，但現在已經很少用它來製成肥料，只有一些園藝家和農民使用。大部分農作物現在都使用過『磷酸鈣』，這是用『硫酸』處理『磷酸鈣』後得到的，溶解性更高。

15.「磷」(P)元素的介紹

幾乎所有的商用的「磷」都用於生產「磷酸」(H_3PO_4)。「磷酸」是固體，通常以85%的「磷酸」水溶液出售，主要用途是生產「三磷酸鹽」肥料。沒有「磷」存在的土壤是貧瘠的，由於活體植物細胞中很多重要化合物都是「磷」的化合物，因此植物生長很需要「磷」。

「磷酸」是一種中等強度的三元酸(也就是說，1個「磷酸」可以解離出3個「氫離子」)，有著廣泛的用途。用「磷酸」處理過的金屬製品可以防鏽。在有機合成工業中，「磷酸」大量用做催化劑，在石油精煉、製藥等領域也都需要用到「磷酸」。「磷酸」的許多鹽類還能促進農作物的根部發達，增強抗寒或抗熱能力，促進農作物提早成熟，使它們穗粒增多，籽粒飽滿，是一種重要的化學肥料「磷肥」的主要來源，因此「磷酸」被人們稱為「植物的營養素」。

無怪乎，有人說：「磷」、「氮」、「鉀」並稱是製造肥料的三大元素。

製造「磷肥」的最簡單方法是把「磷礦石」磨碎成「磷礦粉」直接施用，由於土壤中含有許多酸，因此「磷礦粉」也能逐漸溶解而被農作物吸收，只是效果並不理想。把「磷礦石」和焦炭以及含「鈣」、「鎂」、「矽」的礦石混合放到高爐中煅燒、熔融，可製得「鈣鎂磷肥」(圖17)。「鈣鎂磷肥」也難溶於水，但它較「磷」礦粉易溶於弱酸性溶液中，因此施肥效果有所提高。此外，「磷酸」經過一系列複雜的反應後，能生成結構複



圖17、磷肥
CC BY-SA 3.0

雜的「多磷酸」，它與「氨」(NH_3)反應能得到各種「多磷酸」的銨鹽，這是一種新型的「磷肥」，它的施肥效果比前面提到的幾種「磷肥」都高。

「磷酸鹽」的第二個重要用途是做為「清潔劑」。「清潔劑」中的主要成分是「三聚磷酸鈉」($Na_5P_3O_{10}$ ，又簡稱STPP)，可以殺死一些細菌，同時起了「軟水劑」的作用，可使「鎂」和其它硬水元素沉澱，也使「清潔劑」的清潔效率得以提高。

雖是如此，目前很多地方已經禁止銷售含「三聚磷酸鈉」的「清潔劑」，因為會導致「優養化」作用，使湖裏的植物和藻類所需的「氧氣」大部分被消耗掉，雖然這造成水生植物和藻類可以大量快速生長，卻使得魚及其他水底生物因為缺氧而死去。此外，因它的「優養化」作用使得藻類生長失控，湖水漸漸被這些綠色植物堵塞，也慢慢演變成一片沼澤，最後形成草地，湖就這樣消失了。

「磷」在很多地方與化學週期表處於同一家族的「氮」的化學性質相似。近年來，根據化學家的研究，發現到各種實驗證據一再證明著：其實「磷」和「碳」元素的化學性質也很相似。並且，和「碳」及「氮」元素一樣，「磷」也是生命中所不可缺少的元素之一。「磷」更是關係全世界動、植物健康的必需元素。一個大眾已知的事實：「磷」是骨骼和牙齒生長、發展的重要元素之一。人的骨骼中20%的成分是「磷酸羥鈣」($Ca_5(PO_4)_3(OH)$)，人的牙齒基本上就是由「磷酸鈣」(CaP_2O_8)組成的。

「磷」在人體內的含量大約占體重的十分之一，許許多多的活細胞含有「磷」元素，例如：其中一個存在於細胞中的重要化學分子就是「三磷酸腺苷」(ATP)，可提供

15.「磷」(P)元素的介紹

能量給細胞，使細胞藉此而存活。又例如：細胞裏的『去氧核醣核酸』(DNA)也含有「磷」，DNA是活生物體執行多種功能的化學物質，並控制了生物的遺傳。

仔細觀察腎臟病人或洗腎患者，會發現他們的皮膚總是比較蠟黃、暗沉、多皺紋且缺乏彈性，外表總比同齡者蒼老得多。過去醫界總是百思不解，現在經研究證實，造成這些老化的主要元兇就是高『血磷』。

「磷」是人體內含量僅次於『鈣』的礦物質，是人體所需的電解質之一，不僅是人體細胞膜的主要成分，也是構成骨骼的重要元素。

「磷」本身絕對不是壞東西，但如果體內含有過多的「磷」，確實會造成老化現象。

很多人都知道腎臟病人因為體內『鉀離子』(K^+)過高，必須靠洗腎方式把『鉀離子』帶出人體。但是「磷」不一樣，「磷」無法透過洗腎帶出，而且還具有累積性，如果沒有嚴格監控，就會進一步破壞腎臟功能。人體內的「磷」離子過多，會加速細胞氧化，減少細胞分化功能。而腎臟是人體平衡「磷」的主要器官，這就像一台每天只能處理10公噸垃圾的機器，慢慢增加負擔到20噸、30噸，甚至40噸，機器在過度耗損下，隨時都有當機的風險。

人體內的「磷」含量過高，容易在血管與內分泌系統產生沉澱物，慢慢就會發生血管鈣化、心律不整、骨骼病變等，罹患血管阻塞的風險是一般正常人的3到5倍。

但並非所有食物中的「磷」都有問題。食物裏的「磷」又可分成『無機磷』與『有機磷』二大類。

『無機磷』主要來自天然食物，含量較多的包括魚、肉、蛋、奶及豆類。

『有機磷』則是人工所製造。二者最大的差別在於：『無機磷』經過腸胃道2、3次消化後，吸收率只有40到50%，相較之下，『有機磷』分子結構經過人工轉變，吸收率高達80%、90%以上。

含有「磷」的化合物被許多加工食品應用做為保存劑與鹽添加劑，可以增加食物的口感與保存期限。特別是漢堡、薯條、碳酸飲料都含有高量的「磷」，發育中的青少年更要小心。

「磷」在人體內會與『鈣離子』(Ca^{2+})相互為平衡。但如果只單吃含「磷」較高的食物而沒有補充『鈣』(Ca)質食品，在代謝過程中就會帶走大量的『鈣』流失，因此會使骨骼發展受影響，甚至會增加罹患骨質疏鬆症的機會。

更要注意的是，吃進的食物若同時有「磷」和『鈣』的存在，則「磷」會和『鈣』在胃腸裏結合，形成『磷鈣結合劑』後，直接從大便排泄出去。如此一來，人體就不會吸收到「磷」和『鈣』的元素。像是可樂、珍珠奶茶、蛋糕、洋芋片、甜點、漢堡(圖18)等的含「磷」量相當高，故具有阻止人體吸



圖18、含有高磷的食物：可樂、珍珠奶茶、蛋糕、洋芋片、甜點、漢堡
圖片來源：Microsoft, Copilot

15.「磷」(P)元素的介紹

收『鈣』元素的能力。換言之，要避免有『骨質疏鬆症』發生，一定要戒掉零嘴食品、有色飲料及加工類食品。

因此特別提醒少吃加工食品，包括像是肉鬆、魚鬆、香腸、泡麵、餅乾等，都是高「磷」食物。原則上，越乾的食物就越危險，所以最好選擇含水量高的食物。

正常人每日「磷」的建議攝取量約1公克，這很容易做到，只要不過分偏食且少吃加工食品。多吃新鮮的魚、肉、蔬果，自然也能降低加工食品之『有機磷』的攝取。

1995年，日本曾發生轟動國際的地下鐵毒氣事件，其中壞人所用的毒物就叫『沙林』($(CH_3)_2CHOOPF(CH_3)$)，它是種含有「磷」的化合物。『沙林』會阻斷人體內擔任神經傳遞物質的『乙醯鹼酯酶』，導致中樞神經麻痺癱瘓，是一種致命的劇毒化合物。附帶一提的是，由於『沙林』是種非常不安定的物質，因此少量的『沙林』可以在一般實驗室就能製造，但若想要大量製造『沙林』，就必須建構相當龐大的設備。可推想而知，日本壞人早已籌劃、準備『沙林』很久很久，才會有當年(1995年)日本如此重大人員傷亡事件發生。

從以上的介紹可以清楚看到：「磷」雖是人體的必需元素，但同時也是會危害人體的元素。世界上有很多事物也是如此，比如說：刀子可以用來切菜、切水果，但若不好好利用，刀子也能拿來殺人。聰明的讀者您對於「磷」能不注意、小心嗎？