

652407
SKL

039295

[苏] A. B. 索柯洛夫 著

1952.11, 查

磷的农业化学



化学工业出版社

本书对磷的农业化学問題作了較詳尽的探討和研究。书中大量利用了苏联科学院土壤研究所农业化学試驗室和肥料及杀虫灭菌剂科学研究所所长池农业化学試驗站磷素試驗室的試驗資料。

虽然作者在許多农业化学問題上的見解与国内作者有所分歧，但本书所提及的大部內容，对农业化学研究工作者及农业工作者仍有很大的参考价值。

参加本书翻譯工作的有石祖基、陶茵等同志，全书經石祖基同志校訂。

A. B. Соколов

Агрохимия фосфора

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

(Москва 1959 Ленинград)

磷的农业化学

上海化学工业研究院七室 譯

化学工业出版社 出版 北京安定門外和平北路

北京市書刊出版业營業許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本: 850 × 1168公厘 1/32 1959年6月第1版

印张: 4张

1959年6月第1版第1次印刷

字数: 117千字

印数: 1—3520

定价: (10)0.70元

書号: 15063-0497

磷 的 农 业 化 学

A. B. 索科洛夫 著
上海化学工业研究院七室 译

化学工业出版社

目 录

序言	3
概論。磷和磷酸盐	5
I. 植物的磷素营养	20
1. 植物的磷源	20
2. 植物中磷的含量及分布	22
3. 植物中磷化合物的形式及肥料对其聚积的影响	27
4. 磷肥对植物发育速度和收获物质量的影响	44
II. 土壤条件和植物的磷素营养	50
1. 磷在土壤中的形式	50
2. 土壤中的磷化合物对植物的有效性	56
3. 土壤对植物吸收肥料中的磷素的影响	64
4. 苏联磷肥效率的地理学	73
III. 磷肥	81
1. 磷块岩粉	81
2. 过磷酸钙	95
3. 重过磷酸钙	105
4. 托馬斯渣	106
5. 热化磷酸盐	108
6. 沉淀磷酸钙	110
7. 半过磷酸钙	111
8. 含磷复合高效肥料	113
9. 作磷肥用的厩肥	119
10. 提高磷肥肥效的途径	124
参考文献	129

序 言

苏联具有提高本国农业作物产量的无限可能性。农业斯达汉诺夫工作者、先进集体农庄和苏联各个地区的經驗証明，合理施用无机和有机肥料在提高产量方面可以获得多么輝煌的成果，特别是现在，当广泛播种牧草、建立护田林带和实行其它农业技术措施的时候。在农业工作者面前摆着一項具有重要意义和重大責任的巨大任务——保証合理地利用肥料。

俄罗斯学者們，如 А.Н. 爱格里加尔德（其著作受到 К.馬克斯和 В.И. 列宁很高評價）、Д.И. 門捷列夫和 П.А. 郭斯德柴夫，其后的 К.А. 季米里亚捷夫、П.С. 哥沙維茨、К.К. 格德罗伊茨和苏联农业化学家学派創始人 Д.Н. 普梁尼什尼科夫等在农业化学史上記載了許多光輝的篇幅。

十月革命后，农业化学化和农业化学得到了巨大的发展。В.И. 列宁和 И.В. 斯大林很重視化学对苏維埃国民經济的意义。社会主义劳动英雄、科学院院士 Д.Н. 普梁尼什尼科夫写道，在国民經济化学化方面，И.В. 斯大林不仅进一步发展了馬克斯、恩格斯和列宁的观点，而且还“制定并实现在地球上占有六分之一陆地的我国的农业的极广泛的机械化和化学化的具体綱領”（“И.В. 斯大林和我国的农业化学化”，苏联科学院通报，1945年，№3）。

必須尽可能地提高苏联耕作的化学技能，达到使农业工作者能广泛了解苏联农业化学的成就。

苏联图书中关于肥料施用方面的书籍很丰富：有很多指南和参考材料。但評述与植物这种或那种元素营养有关的化学过程的书籍則很少。农业化学是最复杂的化学部門之一。不涉及化学反应动力学、化合物的結構、量子化学、酶化学、土壤矿物和腐植质化学、化学热力学、胶体化学及生物和物理化学的許多其它部分等方面的問題，就不可能全面介紹关于养分进入植物及其被植物的利用、关于肥料的化学及其在土壤中的轉化以及关于磷酸盐、光合作用或生物学的固氮作用在植物生命中的作用的现代观点。遺憾得很，在广

闊的农业化学界还未充分了解现代化学科学的主要成就，这給通俗地、同时又科学地闡述农业化学問題造成了很大的困难。

B.P.維里扬姆斯在談到磷在土壤形成中的作用时写道：《各种土壤形成物与母质不同的唯一和根本的共同特征，在于那些作为植物的灰分和氮素营养所必需的元素物质在土壤形成物的生物元素对母质的影响下即集中在土壤形成物中，而形态最明显与最常见的則是磷》(1926)。

当然，磷的农业化学問題不可能在一本篇幅不大的书中全面地加以闡述。本书中所分析的問題及所引用的例子的选择，是反映作者在这方面的研究工作和兴趣。书中大量地利用了苏联科学院土壤研究所农业化学試驗室和肥料及杀虫灭菌剂科学研究所长池农业化学試驗站磷素試驗室的試驗資料。

在許多农业化学問題上，作者与国外著作中的和部分国内的一般见解有所分歧。植物的营养，即植物对养分的吸收，不仅取决于生长期間土壤中养分的数量和形式的变化，不仅取决于土壤的水分和空气状况，而且还取决于养分在土壤中的分布特性。不仅其常量分布(分层分布、行列分布)具有重大的实际意义，而且其微量分布(肥料微粒在土壤微粒之間的分布)、土壤中肥料《固定点》的形成、土壤物理-化学和生物学过程的微量动力学也具有重大的实际意义。肥料施用技术方面的成就、干旱条件下利用肥料的結果、肥料的粒化和中和、成功地利用联合肥料和无机混合肥料的情况証实，迫切要求农作家集中注意养分在土壤中分布的变化，因为它是植物合理营养的极重要的条件之一。

改变植物的营养条件，可以提高产量、加速植物成长、加快或阻止其发育速度、改变繁殖器官和营养器官之間的相互关系、改变所得产品的化学成分及其质量、使植物更能抵抗不利的外部条件和病害、影响其遗传特性等。K.A.季米里亚捷夫認為，农作学的全部任务在于确定《和尽可能严格地实现植物的营养条件》(1941)。

概 論

磷和磷酸盐

1669年炼丹术士坚宁格·勃兰德为了寻求点金石，在汉堡城发现了磷。白色的蜡状物质发射寒光，因此它便被称为《磷》，即带光的物质（希腊文《Φος》是光，《Φωρος》是带着的）。勃兰德和其他炼丹术士认为，磷就是他们所寻求的那种点金石；他们不曾想到，磷对人类和所有生物的生命意义远较所谓化铁为金的虚幻的《点金石》要无限重大。

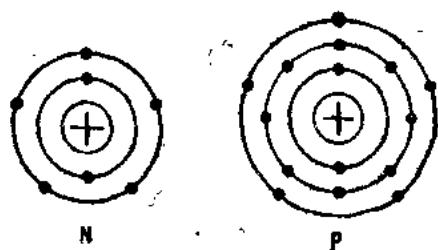
无磷便无生命。生物细胞的原生质内含有磷，磷参与植物和动物中含氮物质和碳氢化物的生成和转化，生物细胞的功能学与磷酸盐的化学反应相关，染色体、病毒、维生素、酵素内均含有磷。若人体中没有许多有磷素积极参与的作用发生，人便不能活动、吸收营养、生殖、呼吸和思维。地质化学创始人之一A.E.费尔曼称磷为《生命和思维的元素》并不是没有原因的。

众所周知的农业化学三要素：氮、磷和钾中包括有磷，含有这三种元素的肥料《NPK》的确可以假定称它为《完全肥料》。大家都知道有许多化合物在植物生命中能起着极重要的作用，这些化合物中即含有以各种形式和化合物存在的磷。磷酸盐参与许多极重要的生物化学反应。在磷的生物化学和农业化学方面，每年都有愈来愈新的发现。近年来，由于利用放射性磷，即《示踪离子》的方法直接解决了不久前还须采用间接的方法和设想来解决的那些问题。磷的农业化学方面的研究工作的飞快的发展速度迫使目前编写和出版的概述性的著作《逐渐陈旧》。

磷属于分布广的化学元素。它约为地壳重的0.12%（《重量克拉克值》）。就本身《重量克拉克值》的大小而言，它在其余各元素间占第13位。磷原子的百分含量（《原子克拉克值》）等于地壳中原子总量的0.07%。按地壳中原子的量而言，磷占第14位。地壳中

磷化合物的含量不大于地壳重的0.75%。在占地壳重量7%的地水层中磷的含量不大：共 $10^{-5}\%$ 左右。酸性和中性岩浆中含有磷。在門捷列夫的周期系統中磷的序数为15，因此，磷的原子核中有15个质子，而核的周围有15个电子。假若磷原子获得一个电子，它即变成带负电荷的磷离子 P^{-} ，假若磷原子失去一个电子，它即变成带正电荷的磷离子 P^{+} 。磷的原子量等于30.98，即近于31；后者是磷的《质量数》，根据它可以确定磷的原子核中有16个中子，因为中子数等于质量数和质子数两者之差 ($31 - 15 = 16$)。可能有核中带着不同中子数：14、15、16、17、19，即带着不同质量数：29、30、31、32、34的磷原子存在。这些具有等于15的同样核电荷的、但具有不同原子量的磷原子称为磷的同位素。天然磷仅由质量数为31的一种同位素— P^{31} —所组成，它是非放射性的。人造同位素 P^{29} 、 P^{30} 、 P^{32} 和 P^{33} 是放射性的。其中同位素 P^{32} 在研究工作中具有实际的意义。

原子核周围的电子不是均匀、而是分层分布的，并且不同层的电子性质各不相同。参与构成化学键的是原子的外层电子。磷的原子构造可以推象如下：原子内部存在有带15个质子和16个中子的核，其次在核的外部分布有三个电子层：带2个电子的内层、带8个电子的第二层和带5个电子的第三层——外层。同属于第五组元素的氮原子中也有5个外电子，但它们是位于第二层的。氮和磷的原子结构可用图表示如下：



但这个示意图不应理解为原子结构的平面图。电子在核的周围不是沿着构成几个环的环状轨道运动的，而是沿着掺杂在空间的环状椭圆形轨道运动的，并且形成层，而不是环。

电子运动规律要求承認电子的波动特性，并且不仅要把它看作是沿一定軌道运动的质点，而且还須把它看作很象声波靜止波（定波）的波层。和光的现象一样，应認為电子具有两重性質：质点和波。因此最好不称軌道，而称电子《云》。电子《云》的含义是指电子在这个空間存在的可能性。根据电子的波动特性和量子能的突然分裂可以确定可能的电子軌道。电子的能量状态可用量子数来表征，該量子数决定着原子中称为《軌道》或《網路》的电子位置。此外，电子还具有自旋机械力矩，这在老的波尔原子模型中被理解为电子的旋轉。每个《軌道》或每个《網路》上的电子可能不超过两个，同时电子的《自旋》应是反平行的($\downarrow\uparrow$)。位在同一軌道上的两个电子由于其磁场的閉合而形成稳定的《成对的》电子系統，該磁场是由于电子运动而发生的，而这种电子系带电荷的质点。

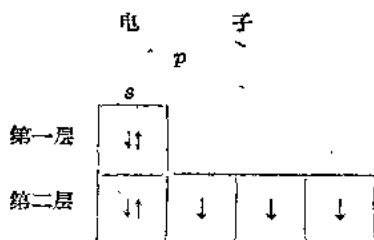
各电子軌道离原子核分布的距离不等：第一层电子云的电子最靠近原子核。这种电子以 $1s$ 表示，原子中这种电子可能不超过两个。其次为第二层的电子，这一层的电子可分为两亚层。第一亚层上有2个电子，它們以 $2s$ 表示。位在 s -軌道上的电子具有球状电子云。第二层的第二亚层的电子可能不超过6个，各以字母 P ($2p^6$)表示。这些 p -电子的电子云已不是圆体状(球状)，而是呈《8字形》形状，其軸相互垂直，与直角座标系相类似。然后是第三层的电子，其中有2个 s -电子($3s^2$)、6个 p -电子($3p^6$)和10个 d -电子($3d^{10}$)，磷原子中没有 d -电子。

磷原子的电子云結構可用下图表示，其中每个正方形相当于一定的电子軌道(網路)：

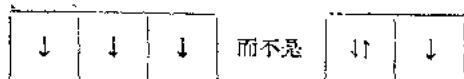
	电 子			
	p			
	s			
第一层	$\downarrow\uparrow$			
第二层	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
第三层	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$

第三层中仅在一条轨道上有2个电子 $3s^2$ ，三条 p 轨道各有一个电子。

由此可见，磷原子中有三个未成对的《单身》电子($3p^3$)，这3个电子也就决定了电中性磷是呈三价的。磷的原子序数是15。磷原子的电子式为 $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$ 。用这个式子即可表示作为门捷列夫周期律第五类第三期元素的磷的特征。在门捷列夫表中位在磷上面的第五类第二期元素是氮，它具有类似的原子结构，并且也有三个未成对的 p -电子：



氮原子的电子式为 $1s^2 2s^2 2p^3$ 。电子(p 、 d) 在排列时极力想使平行自旋的未成对的电子的数目达到最大限度。因此N的 $2p^3$ 和P的 $3p^3$ 应当排列为：



元素的原子价取决于未成对的电子数，因此，氮和磷的原子是呈三价的。对磷而言，电子 $3s^2$ 可能《分裂》而使一个电子转入 $4s$ ，因为电子轨道 $3d$ 是在 $4s$ 充填后进行充填的。在这种情况下，磷变成了5价，因为有5个未成对的电子。5价磷存在于磷与卤素的化合物中。

原子去掉一个电子后即形成正离子，相反的过程——结合一个电子——便生成负离子。原子去掉电子时所消耗的能量是电子和原子核的能量结合的衡量。这个以仟卡/克物质表示的能量称为电离能。磷的电离能很大，等于253.4仟卡/克原子，氮的电离能等于333.4仟卡/克原子。对电子具有最大正电性亲合能的只有卤素。各具有3个未成对的 p -电子的氮和磷这些元素，对电子则不具有正

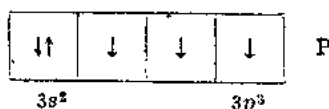
电性亲合能($N=17$ 仟卡, $P=5$ 仟卡)。

磷和氮的化合物在农业中具有重大的意义。氮的电离能比磷要大, 为312.2仟卡, 而氮的电子亲合能也比磷要大, 为71仟卡。因此, 氮比磷难于形成带正电荷的离子, 而比磷易于形成负离子。所以在磷和氮的化合物中磷转变为正电性离子 P^+ , 即失去了本身的一个带负电荷的电子, 而氮得到了这个电子后便成为带负电荷的离子 N^- 。带不同电荷的离子能相互吸引; 结果在原子间产生离子键。但是, 在磷的化合物中原子间的共价键具有重大的意义。在绝大多数化合物中有两种键——离子键和共价键, 仅仅一些原子键具有较大的离子特性, 而另一些原子键具有较大的共价特性。

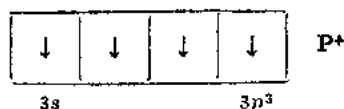
原子间产生化学共价键是由于自旋方向相反的各电子互换的结果。因为在一个网路上(一条轨道上)可能有的电子不超过两个, 所以靠未成对的电子产生化学键。两个原子在生成化学键时的相互作用使得它们共同占有电子, 即电子云重叠(吻合)。在这种情况下属于不同原子的两个电子围绕两个原子核旋转, 结果使两个原子相互吸引。电子云重叠的程度愈大, 原子间的化学键则愈稳固。 s -电子的电子轨道具有均匀的圆球状云的形态, 因此它们能在各个方向形成键。 p -电子在接近 90° 的角时形成有方向的键, 因为 p -电子具有8字形的轨道, 其电子云如同其轴一样是以直角形存在的。

在生成磷化氢 PH_3 时(和生成氨时一样), 由于磷原子中存在3个未成对的 p -电子, 所以生成具有三角形锥体形态的分子, 并且磷原子位在锥体的顶部, 而三个氢原子则位在锥体底边的角上, 同时连接磷原子和氢原子核的线构成近似一直角的角, 即 93° 的角。角度稍一增大, 便使相同的氢原子相互排斥。

对磷化合物的分子结构的研究还很不充分。电中性原子具有如下外层电子结构:



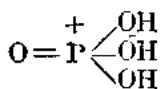
当失去一个电子时可能生成具有如下电子外层结构的正四价离子:



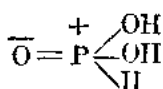
其中有 3 个 p -电子和 1 个 s -电子。显然，这个正四价的磷离子在构成磷的化合物中起着很大的作用。这个离子中的各化学键本应当是不同的，因为 s -电子具有球状云，而 p -电子构成有方向的 8 字形。可是事实上四个价键都是一样的，而且是呈由不规则小圆圈构成的 8 字形状的中间混杂的 s - p -轨道。

由于 P^+ 原子有 4 个相同的价键存在，所以它便生成四面体形状的化合物，体中的轨道轴向着四面体的角。磷位于中心，而结合的各原子位在四面体角上的这种分子结构既能保证电子云最大限度的重叠，又能保证结合的各原子彼此的排斥极小。

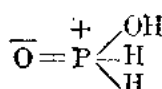
磷的酸类便具有这种结构：



磷酸



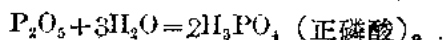
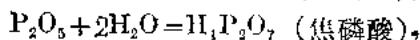
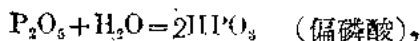
亚磷酸



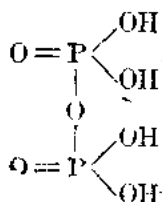
次磷酸



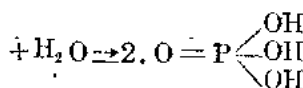
磷酸离子 PO_4^{3-} 构成端正的四面体 ($\text{P}-\text{O}=1.61\text{\AA}$)。磷酸有 3 种水合物形态，可以把这 3 种形态看做是磷酸酐 P_2O_5 同 1、2 和 3 个水分子的化合物：



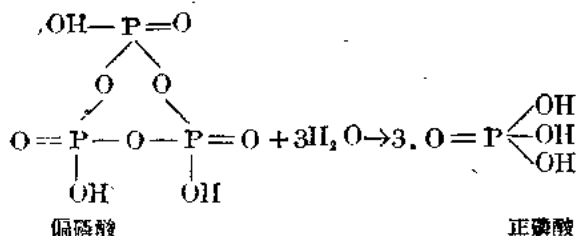
这些酸的结构式为：



焦磷酸

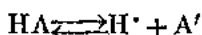


正磷酸



磷酸根之間的酯鍵可以很容易地受水解而生成磷酸鹽。酸化和加熱溶液能加速偏磷酸鹽和焦磷酸鹽變成正磷酸鹽。

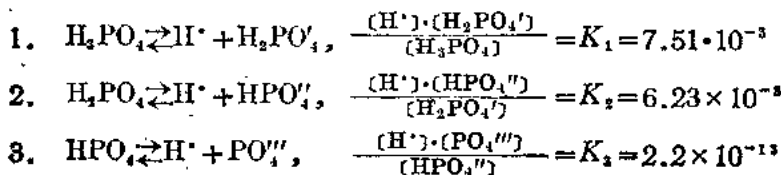
磷酸属于弱电解质，在水溶液中仅部分分解为离子，大部分弱酸在水溶液中是以不离解的状态存在的。根据作用物质定律，在恒温下弱酸的离解反应为：



$[H^+]$ 和 $[A^-]$ 离子浓度之积被不离解部分的酸浓度 $[HA]$ 除过之后则其值是恒定的。它是反应的平衡常数或是一定情况下酸的电离常数：

$$\frac{[H^+][A']}{[HA]} = K (\text{恒溫下})$$

磷酸是三元酸，因为磷酸的3个氢原子能被金属置换而生成相应的盐类，例如， NaH_2PO_4 、 Na_2HPO_4 、 Na_3PO_4 等等，因此它有3个分别与酸的3个离解阶段相当的电离常数：



酸的电离常数是弱酸强度的唯一正确的表征，因为酸的离解度或已离解的分子与酸分子总数的比视溶液浓度的不同而有剧烈的变化。知道了酸的电离常数，就很容易算出各种浓度下的酸的离解度及其溶液的 pH。

二、在下式中:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = K,$$

$[\text{H}^+]$ 和 $[\text{A}^-]$ 的浓度相等, 因此 $\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]} = K$, 但因为不溶解的

分子浓度等于除去已离解部分浓度之外的总浓度, 所以 $\frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} =$

K , 式中 C —酸的分子总浓度, 它和所有各个浓度 (即以克分子/升表示) 一样, 以酸克分子量表示。假若 $[\text{H}^+]$ 浓度小于总浓度的 5%,

则分母中可直接用 C 代替 $C - [\text{H}^+]$ 。这样一来, $\frac{[\text{H}^+]^2}{C} = K$, 于是

$$[\text{H}^+]^2 = KC, \text{ 而 } [\text{H}^+] = \sqrt{KC}.$$

要注意, 溶液的 pH 是氢离子浓度 $[\text{H}^+]$ 的负对数。因此, 查出 $[\text{H}^+] = \sqrt{KC}$ 式的对数, 我们则可得:

$$\lg[\text{H}^+] = 1/2 \lg K + 1/2 \lg C;$$

取 $[\text{H}^+]$ 的负对数, 便得:

$$\text{pH} = -1/2 \lg K - 1/2 \lg C;$$

为了计算方便, 可以利用与 pH 值相似的、等于 $-\lg K$ 的 $\text{p}K$ 值, 于是便得:

$$\text{pH} = 1/2 \text{p}K - 1/2 \lg C$$

对于磷酸的三个离解阶段的常数而言, 则我们可得 $\text{p}K$ 值如下:

$\text{p}K_1 = 2.12$, $\text{p}K_2 = 7.21$, $\text{p}K_3 = 12.67$ 。离解度 (α) 是指已离解的分子浓度与其总数的比, 因此, 对酸来讲, 便得

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C}, \quad \alpha = \frac{\sqrt{KC}}{C} = \sqrt{\frac{K}{C}}$$

为了表征两种酸的强度, 我们应当比较它们在同样浓度下的离解度:

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{\sqrt{\frac{K_1}{C}}}{\sqrt{\frac{K_2}{C}}} = \sqrt{\frac{K_1}{K_2}}$$

作为第一离解阶段的一元酸的磷酸, 比作为第二离解阶段的二

元酸的磷酸几乎要强350倍，因为

$$\frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \sqrt{\frac{7.51 \times 10^{-8}}{6.23 \times 10^{-3}}} = 348$$

计算酸溶液中氢离子的浓度时，通常只注意第一个离解常数。

例如，对于0.1克分子磷酸溶液来说则为 $\text{pH} = \frac{1}{2}(2.00 + 1) = \frac{1}{2}(3.00) = 1.5$ 。

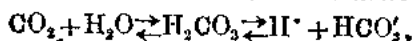
假若离解度大于5%，那末便以 $\frac{[\text{H}^+]^2}{C - [\text{H}^+]} = K$ 式作为计算基础。象普通二次方程式那样解该等式，则得：

$$[\text{H}^+] = -\frac{K}{2} + \sqrt{\frac{K^2}{4} + KC}$$

因此对于作为一元酸的磷酸而言，在计算 pH 时最好采用最后这个公式，这样对于十分之一克分子的溶液可得 $\text{pH} = 1.63$

对于0.01克分子溶液而言，根据第一式 pH 为2.06；而根据第二式则为2.25。对于0.001克分子溶液而言，第一个简化式已完全不适用，因为它得出 $\text{pH} = 2.56$ ，即大于可能的值，第二个式子得 $\text{pH} = 3.08$ 。由此我们便可看出，磷酸在稀释时，就氢离子浓度而論接近于强酸溶液。总而言之，磷酸可以看作是中等强度的酸。

将磷酸与其它酸相比較是鉴定磷酸相对强度的最簡易的方法。碳酸是参与許多农业化学和生物学过程的主要酸之一。在一般条件下二氧化碳 CO_2 是气体，能溶于水。与水作用时 CO_2 即生成 H_2CO_3 ，其分子数視存在于溶液中的 CO_2 分子数而定。大約 1000—1500 CO_2 分子仅有 1 个分子轉化为 H_2CO_3 。在碳酸水溶液中发生下列反应：



同样地， $\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$

H_2CO_3 的真正常数等于 $5-7.5 \times 10^{-4}$ ，但实际上计算时則根据視离解常数，其式中以 CO_2 代替 H_2CO_3 。

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{CO}_2]} = 4.31 \times 10^{-7}, \text{p}K_1 = 6.37;$$

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = 5.61 \times 10^{-11}, \text{p}K_2 = 10.25.$$

碳酸第一阶段的电离共达0.06%左右。一升 CO_2 饱和溶液约含 5×10^{-2} 克分子, 因此, 该溶液的 pH 约为 3.83。与空气平衡的蒸馏水中约含 1.35×10^{-5} 克分子 CO_2 , 因此, 该蒸馏水的 pH=5.6。碳酸氢钠溶液具有 pH=8.3, 而碳酸钠溶液的 pH 则等于 11.4。

碳酸和碳酸氢盐的缓冲溶液具有重大的意义, 假若碳酸氢钠 NaHCO_3 的浓度等于 0.15—0.2 克分子, 则 CO_2 的饱和溶液中便有接近于 7.0 的 pH。比较碳酸和磷酸的度数, 我们即可看出, 第一离解阶段的碳酸与第二阶段的磷酸相近似。碳酸——碳酸氢盐缓冲混合剂与一代磷酸盐——二代磷酸盐缓冲混合剂相近似。

碳酸的 K_1 和磷酸的 K_2 也是相近似的。

就其强度而言, 作为一元酸的磷酸与硫酸第二离解阶段 ($K_2 = 1.2 \times 10^{-2}$) 相近似, 而比亚硝酸 HNO_2 ($K = 4.5 \times 10^{-4}$) 要强, 亚硝酸的离解常数与碳酸的真实常数 ($K_1, \text{H}_2\text{CO}_3$) 相近似。

兹列出几种有机酸的常数(表 1)以作比较。

表 1

酸	K	酸	K
醋酸, K	1.75×10^{-5}	氯代二酸	1.4×10^{-3}
柠檬酸, K_1	8.4×10^{-4}	乳酸	1.4×10^{-4}
草酸, K_1	5.9×10^{-2}	丁二酸	1.4×10^{-4}
“ K_2	6.4×10^{-5}	酒石酸, K_1	6.0×10^{-3}
		“ K_2	1.5×10^{-3}

当用某种碱, 如 NaOH , 中和磷酸时, 先中和第一个氢而生成 NaH_2PO_4 。这种盐可以看作在溶液中完全离解而生成 Na^+ 和 H_2PO_4^- 离子。在这种情况下溶液中将有大量的阴离子 H_2PO_4^- , 这种离子抑制磷酸按下式离解:



因此, 可以把溶液中的 H_2PO_4^- 浓度看作等于盐的浓度, 而把不离解的酸的浓度看作等于酸的总量:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_1, [\text{H}^+] = \frac{K_1[\text{H}_3\text{PO}_4]}{[\text{H}_2\text{PO}_4^-]} = \frac{K_1 C(\text{酸})}{C(\text{盐})}$$

进一步中和时，第一个氢即被中和了，是时溶液中的 pH 便以溶液中一价金属和二价金属磷酸盐的含量与第二离解阶段常数 K_2 的比来确定：

$$[H^+] = \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} K_2$$

由酸和这种酸的盐所组成的溶液称为缓冲溶液，因为它们在进行加酸或加碱时很少改变其中氢离子的浓度，这是由于溶液中氢离子的浓度是视酸和盐之间的比例而定的。往缓冲溶液中加入碱时，溶液中盐的浓度即发生变化，加酸时则酸量增加，但反应仅随酸和盐之间的比例的改变而变化。在酸和盐的浓度相等的情况下， H^+ 浓度等于电离常数，因为：

$$H^+ = \frac{C(\text{酸})}{C(\text{盐})} \cdot K_1 = K_1$$

$$H^+ = \frac{[H_3PO_4]}{[H_2PO_4^-]} \cdot K_1$$

当 $[H_3PO_4] = [H_2PO_4^-]$ 时，则得

$$H^+ = K_1 = 7.5 \times 10^{-3}, \quad pH = pK_1 = 2.12,$$

$$[H^+] = \frac{[H_2PO_4^-]}{[HPO_4^{2-}]} K_2$$

当 $[H_2PO_4^-] = [HPO_4^{2-}]$ 时，则得

$$[H^+] = K_2 = 6.23 \times 10^{-8}$$

$$pH = pK_2 = 7.21$$

在化学和生物学的研究中，可广泛利用由一元和二元磷酸盐组成的缓冲混合剂（捷廉先缓冲混合剂）。

此种缓冲混合剂见表 2。

根据该表的数据可以算出第二离解阶段的电离常数。若将有关于同样的盐类浓度的数据作为计算基础，则 $K_2 = 1.55 \times 10^{-7}$ ，而 $pK_2 = 6.81$ 。但若以酸的一半数据作为计算基础，则 K_2 将略有减小，而对于碱系的数据则略有增大，即介于 1.3×10^{-7} 至 1.8×10^{-7} 之间。这是由于浓度对一代和二代磷酸盐的活度因素有不同影响而引起的，二代磷酸盐在稀释时改变自己的活度较一代磷酸盐要剧烈。