

# 磷 及 磷 酸

选译自“磷酸、磷酸盐及磷肥”英文本第二版

中国工业出版社

# 磷 及 磷 酸

选译自“磷酸、磷酸盐及磷肥”英文本第二版

中 国 工 业 出 版 社

## 磷 及 磷 酸

选译自“磷酸、磷酸盐及磷肥”英文第二版

\*

化学工业部图书编辑室编辑 (北京安外和平里七区八号楼)

中国工业出版社出版 (北京佟麟阁路丙10号)

北京市书刊出版业营业许可证出字第110号

中国工业出版社第四印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行·各地新华书店经售

\*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ ·印张 $4^{3/4}$ ·字数118,000

1963年2月北京第一版·1965年4月北京第二次印刷

印数1,168—2,537·定价(科六)0.75元

\*

统一书号: 15165·2062 (化工-183)

## 出 版 說 明

本书原为美国化学会专著丛书之一，原名为Phosphoric acid, phosphates and phosphatic fertilizers，由威廉·赫·华格曼(Wm. H. Wagaman)主編，苏联謝烈謝夫斯基(А.И. Шерешевский)教授将原书的1953年第二版于1957年譯为俄文，由苏联化学科技书籍出版社出版。

原书中的磷及磷酸尚能供一般参考之用，因此我們將原书中有关这方面的第一章、第二章、第三章、第十章、第十一章、第十二章、第十三章、第十四章共八章选譯出来，作为一个系統的单行本，且根据需要对每章略加删节。

本书中的第一章至第五章(原书第一章、第二章、第三章、第十章、第十一章)为张世廉同志所譯，第六章(原书第十二章)及第八章(原书第十四章)为邢麟同志所譯，第七章(原书第十三章)为沈慕函同志所譯。第四章至第八章(原书第十章至第十四章)为沈慕函同志按英文本校对，最后由赵生信同志按俄文譯本作了全面校对。

本书內容主要为磷酸来源及其类别，元素磷的生产，硫酸法及电热法制造磷酸的技术及有关技术經濟方面的比較，磷酸及其盐类的淨化。

本书可以作为磷及磷酸的制造、研究、設計和教学方面的一般参考书，对于直接負責生产的管理人員也可参考。

## 目 录

第一章	緒論	1
第二章	磷酸在动植物生活中的作用	15
第三章	磷酸的来源及其类别	28
第四章	元素磷及其生产	46
第五章	用元素磷制造磷酸	71
第六章	硫酸法(湿法)生产磷酸	86
第七章	制造磷酸所用的硫酸法及热还原法的比较	122
第八章	磷酸及其盐类的净化	137

## 第一章 緒 論<sup>①</sup>

在自然界中，特別在動植物的生理上，磷酸起着重要的作用。

隨着人造肥料製造方法的不斷改進和應用範圍的不斷擴大，磷酸在工業上的意義日趨重要。目前，在許多需用大量硫酸的生產部門中，磷酸已部分地代替了硫酸的地位。

幾乎在自然界的一切過程和許多工藝過程中，都有碳酸、硫酸、硝酸、鹽酸、磷酸以及某些硅酸存在。這些比較簡單酸類的鹽往往是許多種岩石的構成部分；而礦物成分的變化在一定程度上是受了這些酸類的化學活性的影響。這些酸類中的大多數在生命的循環中起着很重要的作用。它們的存在與否決定了大多數有機化合物的生成和分解。此外，各工業部門的進一步發展亦需要大量的這些簡單的無機酸。

迄今為止，硫酸和硅酸仍是工業上最廉價的酸，雖其應用條件迥然不同（前者在較低的溫度下有效，而後者只在高溫下有效），但它們在生產過程中所起的作用均較上述其他的酸類更為巨大。

許多現代建築材料（如水泥、陶瓷、玻璃等）的生產都需要硅酸。

大部分肥料的製造以及各種工業產品的精制和提純等都需要硫酸，而對於其他重要的無機酸也可以利用或正在利用硫酸為原料。

在用於工業的大多數情況下，硅酸不可能用任何酸來代替，因為二氧化硅或作為所制物料（水泥、玻璃、磚瓦等）的組成部

<sup>①</sup>本章由威廉·赫·華格曼執筆。

分，或是原料（金属矿砂）中的杂质，而此种杂质只有利用其本身的酸的性质才能除去。

硫酸的情形則截然不同。这里，起着更重要作用的往往是硫酸的化学活性，而不是由于它的作用所生成的物质。在許多情况下，硫酸經部分或完全中和后所生成的化合物，其用处較小，作为商品也沒有任何价值。目前，某些能生成貴重盐类的无机酸（如硝酸及磷酸）的生产成本已大見降低，在許多工业部門中，可以用它們来代替硫酸，由此而制得产品的价值也較大。

由于对各种热法制取磷酸的大力研究，以及在过去磷酸生产技术的进展，已使磷酸在各工业部門中的地位显得更为重要。事实上，在耗用大量硫酸的生产部門中，磷酸已代替了硫酸；而这些部門多年来一向認為硫酸是最經濟的原料。

## 沿 革

远在沒有文字的上古时代，含磷的化合物即已被人們用作肥料，然而究竟在何时何地首次使用，現已无从查考。迦太基人在紀元前二百年即利用鳥糞作为肥料。最初編写农业书籍的卡托和科隆默拉<sup>22</sup>曾大力推荐在草地、耕地和花园里施用鴿糞。动物骨骼、魚肥和鳥糞的施用亦有悠久的历史。約在1839年欧洲人才开始使用鳥糞<sup>24</sup>，但远在西班牙人入侵秘魯之前，那里的印加人<sup>9</sup>早已施用鳥糞了。帕利錫<sup>18</sup>在1550年就指出：粪便的肥效在于其中含有可溶性的盐类。

上述三种肥料多年以来是世界上磷酸的主要来源，但是磷酸的性质直到元素磷被析出和发现了以后好些年才弄清楚。元素磷在1669年始由德国汉堡的炼金术士布朗特在他搜寻“炼金石”时制得。布朗特在蒸浓大量尿时，取得了一种在黑暗中发磷光的物质，他称之为磷。

博伊勒<sup>14</sup>是第一个制取磷酸的人，1694年他报导說，水作用于磷的燃烧产物，就会产生一种具有酸性的液体。过后不久，其它的一些研究者也制得了这种酸。然而确定磷的元素性质和磷酐

$P_2O_5$ 的成分，却是拉瓦西<sup>15</sup>。

1769年瑞典化学家加恩<sup>4</sup>发现，磷是构成人和动物骨骼的主要成分。十年后（1779年）这位研究者又发现，磷是以磷酸铅的形式存在于矿物（磷氯铅矿）中的。

1775年謝勒<sup>16</sup>发表的著作中記述了一种制取磷的方法。此法的原理在于将骨骼溶在硝酸中，用硫酸沉淀出氧化钙，再以木炭与浓缩溶液混合，然后在空气隔绝的条件下将此物料加热。

直到19世纪末叶，鸟粪与动物骨骼始终是制取磷和磷酸的主要来源。1840年里奇蒙公爵<sup>19</sup>断言，骨骼之所以有肥料价值，并不在于它所含的胶和脂肪，而在于其中的磷酸成分。同年，利比希<sup>21</sup>主张用硫酸溶解骨骼，以便使其中所含的磷酸变为更易于溶解和更易为植物所吸收的形式。

1842年约翰·劳韦斯<sup>10</sup>提出了用硫酸处理骨灰的方法，从而取得了英国政府给予的专利权，这个发现标志着英国大规模过磷酸钙工业发展的开始，而过磷酸钙工业却是整个磷肥工业的基础。过磷酸钙在磷肥工业上开辟了新纪元。在生产过磷酸钙以后不久，在英国发现了贫磷酸盐矿，即所谓粪化石。嗣后七年內（1849~1856）在法国的某些省分內也发现了这种贫矿的产地。

1856年埃利·德·博芒(Elie de Beaumont)主张将磨细的无机磷酸盐直接施用于土壤中。1857年利比希指出，这种磷酸盐也能象骨骼那样，易为硫酸所溶解，从而变为更有效的肥料。此法被人们积极采用，因而五年后（1862年）英国的过磷酸钙的年产量即达二十万吨之多。

在美国，很早就使用磷酸盐焙粉了。在发给霍尔弗德<sup>7</sup>的专利中，谈到酒石酸的代用品。发明人把这代用品称作“粉状磷酸”，但从其制法说明中可以看出，实际上它只是一种混有面粉或淀粉的不纯的磷酸二氢钙而已。

四十年以前生产焙粉中还使用磷酸，在当时磷酸几乎完全是从骨骼制取的，但随着磷酸精制方法的改进，并由于采用了热法制取磷酸，天然磷酸盐就成为主要的原料了。



1877年英国人托馬斯和吉尔克里斯特<sup>23</sup>研究出一种方法，能把一向認為价值較低的磷鉄矿石加工制成含磷量很低的鋼，其关键在于使磷固定在强碱性炉渣中。經查明，炉渣中的磷虽然不溶于水，但易为植物所吸收，故能充分有效地提高农作物的产量。这个发现，給农业提供了另一个取得磷酸的大量来源，于是若干比較先进的欧洲国家所需用的磷肥大部分可从托馬斯炉渣中取得。

象骨粉和托馬斯炉渣这样难溶的物质作为肥料使用的肥效究竟怎样，促使人們在实验室中探求确定其可吸收率方法。为了确定磷酸盐的溶解度，人們选择了足以表示磷酸盐在土壤水中溶解条件的假定溶液。磷酸盐的商品价值在頗大程度上决定于其在相应的假定溶液中的溶解度。这些規定，加上人們对于酸性肥料怀有的某些成見，促使研究人員从事研究，除了借助于硫酸使天然磷酸盐变为可溶解的形式外，有无其它处理方法。但到目前为止，在这些方法中只有少数在工业上可以成功而有利地予以运用。

### 元素磷、磷的氧化物和磷酸

本书主要論述正磷酸与其化合物正磷酸盐以及某些在实验室、工厂和在其他許多工业品生产中起着重要作用的磷酸衍生物。另外还要用一些篇幅来談元素磷的特性、制取方法以及它的各种氧化物和酸。

#### 磷

这个元素在自然界中分布甚广，但因其对氧的亲合力頗大，故决不会处于游离的，即不与其他元素相化合的状态。除一、二項不太重要的例外情况外<sup>22</sup>，磷是仅以磷酸盐的形式存于矿物中。

通常制取的元素磷是一种蜡状的白色或淡黄色物质，在光亮处由于生成了一些赤磷而发褐色。白磷的比重是1.83，熔点是 $44.4^{\circ}\text{C}$ ，沸点是 $287^{\circ}\text{C}$ 。磷不溶于水；但易溶于二硫化碳（18:1），从而结晶为菱形十二面体。磷还易溶于磷的卤素族化合物中，而在醇、醚、苯、二甲苯、碘化甲烷、甘油、醋酸及熔融硬脂酸中则几乎不溶。磷在黑暗中发光，这可能是由于形成了磷化氢（ $\text{PH}_3$ ）的缘故；而磷化氢在空气中是要氧化的。有些人这样解释磷的发光现象：磷先氧化为 $\text{P}_2\text{O}_3$ ， $\text{P}_2\text{O}_3$ 又进一步氧化，同时形成臭氧而使周围空气产生离子化作用。有些学者则把这种发光现象看得更为复杂。潮湿的磷也会在空气中氧化，同时析出白色的磷蒸气、磷酸和磷酐。在稍高的温度下或在磨成粉末后，磷能在空气中自燃而成 $\text{P}_2\text{O}_5$ 。但是莫利纳里<sup>20</sup>却认为纯粹而干燥的磷并不氧化，而且可以在干燥的氧气中升华。磷是一种强还原剂。

白磷（或黄磷）有剧毒。服用0.1克，即能致人死命。检验结果证明，磷元素为肝脏（已见膨胀）和血液所吸收。在使用大量黄磷的工厂中，职工常患所谓骨坏死症，特别是牙坏死症与颞坏死症这类的慢性病。在没有禁止用黄磷作为火柴原料之前，火柴工厂中的工人患此病者极为普遍。

过去大量的磷是从骨骼和骨灰中制取的。其方法是用硫酸处理煅烧过的骨骼或脱胶骨。用过滤或倾析法将磷酸或磷酸二氢钙的溶液与石膏分开，再将溶液蒸浓到其比重达1.45时为止，与20%的兽炭或焦炭混合，然后将此物质再度在平底皿中蒸浓，直到其中所含水分不超过6%为止。接着将这混合物移入陶土质曲颈甑内，把甑放到适当的炉子里烧到赤热状态24小时，然后再烧到白热状态48小时。将已升华的磷在水中收集起来，最后再次升华，使其纯化。

这种制磷法的操作繁重，成本又很高昂，产量也比较低，现已完全不用，而代之以电炉与鼓风炉升华法，即把磷钙石、二氧化硅和碳（焦炭）三者仔细配合而成的炉料放在炉里，于还原气氛中直接熔融之。此法不仅无需使用硫酸，而且由于生产过程速

續，产量亦有显著的提高。这种热处理法現已在磷酸生产中成功地应用着。关于这种方法将在第四章中詳加討論。

我們知道，磷有三种同素异形物：白磷（黃磷）、黑磷与赤磷（紫磷）。后两种与黃磷相比，它們的密度較大，比热較小。

制取黑磷的方法是使其在熔融金属的溶液中結晶，或将赤磷放入密封的管内，在 $360^{\circ}\text{C}$ 的溫度下長時間加热。这种形式的磷，密度很大（比重为2.69）。根据麦勒<sup>17</sup>的研究，黑磷是十分稳定的。黑磷在工业上没有价值。某些学者甚至怀疑磷的这种同素异形物的存在。

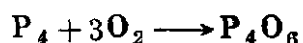
赤磷，即所謂无定形磷，是什罗特（Schrotter）在1845年发现的，后經查明，它的結晶属于六角晶系。它是由于黃磷長時間在光的作用下，或将黃磷隔絕空气、在 $250^{\circ}\text{C}$ 的溫度下長時間加热后生成的。赤磷的比重为2.3，沸点为 $725^{\circ}\text{C}$ （在大气压力下）；它不发磷光，在空气中亦不起变化，无毒，摩擦后也不易着火。事实上，不把它加热到 $200^{\circ}\text{C}$ 是不会着火的。目前在許多生产部門中，黃磷已被无毒的赤磷所代替了。

### 磷的氧化物

磷有四种氧化物，即一氧化四磷 $\text{P}_4\text{O}$ ，亚磷酸酐 $\text{P}_4\text{O}_6$ ，連二磷酸酐 $\text{P}_2\text{O}_4$ ，和磷酸酐 $\text{P}_2\text{O}_5$ 。但其中只有两种是稳定的且具有工业意义。

一氧化四磷 $\text{P}_4\text{O}$ 是在实验室中制取，而且純粹是由科学上的兴趣出发的。其制法一般是将黃磷在苛性鉀的酒精溶液中溶解。此时，氢和磷化氢揮发出去而留下一種鮮紅的液体，将此液体酸化，就会沉淀出一种胶状物质，其主要成分为 $\text{P}_4\text{O}$ 。經過滤与多次冻結后可得純淨的氧化物。它是一种橙色吸湿性物质，易于燃烧而形成磷的高級氧化物。

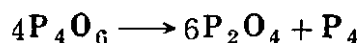
亚磷酸酐 $\text{P}_4\text{O}_6$ 是把黃磷在不充足的干燥空气中以弱火加热而制成的。



同时也生成了一定量的磷酸酐 $P_2O_5$ ，但由于 $P_4O_6$ 較 $P_2O_5$ 更易于揮发，可以很容易地用升华法将亚磷酸酐分离出来。

亚磷酸酐具有一种特殊的磷的气味。它是白色結晶体，形成蜡状团块，在 $22.5^{\circ}C$ 时熔化。亚磷酸酐易于升华，不与空气接触时，在 $173^{\circ}C$ 下沸騰。从其蒸气压值可以知道，亚磷酸酐的分子式应为 $P_4O_6$ ，而不象过去人們所設想，到目前仍有人在书写化学反应时常常誤写的 $P_2O_3$ 那样。将亚磷酸酐溶于冷水中，可得偏亚磷酸( $HPO_2$ )及亚磷酸( $H_3PO_3$ )的混合物。在热水的作用下，則生成赤磷与正磷酸 $H_3PO_4$ 。亚磷酸酐极易氧化，在空气中燃烧时会形成 $P_2O_5$ 。

四氧化二磷或連二磷酸酐 $P_2O_4$  将亚磷酸酐 $P_4O_6$ 加热到 $400^{\circ}C$ 时，即生成連二磷酸酐 $P_2O_4$ 和赤磷，其反应方程式如下：



四氧化二磷为透明晶体，与水相互作用时，便生成亚磷酸与正磷酸。这个氧化物可以視作亚磷酸酐与磷酸酐的混合物，正象四氧化二氮 $N_2O_4$ 被認為是一氧化二氮与一氧化氮的混合物一样。

五氧化二磷或磷酸酐 $P_2O_5$  五氧化二磷是磷氧化后的最終产物。这是磷的氧化物中最重要而最易于生成者，因为磷的其他低級氧化物接触到空气或其它氧化介质后都有轉化为这种化合物的傾向。

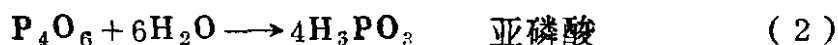
我們知道，五氧化二磷有两种同素异形物：一种是在 $250^{\circ}C$ 时升华的結晶物质；如繼續加热，它就轉变为一种柔軟的无定形的白色粉末，只有烧到赤热时才揮发。磷酸酐极易吸湿，能在空气中潮解，故必須用密封容器貯藏与轉运。在化学實驗室中利用磷酸酐的这种吸湿性，把它用作干燥剂。

磷酸酐在水中溶解时发出响声并放出热量，循序而迅速轉化为偏磷酸、焦磷酸和最后变为正磷酸。正磷酸是磷的含氧酸中最重要的一种。

許多工业部門中所采用的磷酸盐原料，其质量系根据其中 $P_2O_5$ 的含量来評定的，因而这个化合物有时被誤用为磷酸。

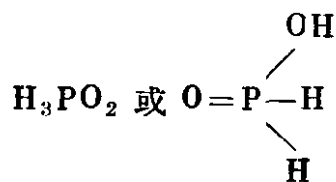
## 磷的酸类

磷的酸类已知有八种，其中有五种是由亚磷酸酐和磷酸酐同一定量的水结合而成，如下列方程式所示：

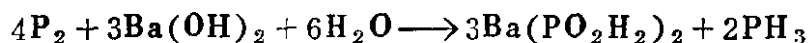


其余的三种酸，即次磷酸、焦亚磷酸和连二磷酸，通常不是由水和磷的氧化物相互作用而生成的。

次磷酸



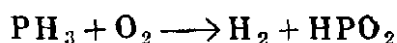
乃以苛性钠或氢氧化钙或氢氧化钡的浓溶液与黄磷一起加热后制成的。磷化氢与碱或碱金属的次磷酸盐是按下列方程式生成的：



使硫酸作用于经过精制的次磷酸钡，随即过滤，即可制得游离的次磷酸。可在真空中将其蒸浓到糖浆状的稠度，甚至到析出白色的薄片。如将温度升高，则次磷酸即分解为磷化氢和磷酸。次磷酸及其盐类对氧具有极大的亲和力，所以是强还原剂。

次磷酸可把硫酸还原为二氧化硫，再把二氧化硫还原为元素硫。次磷酸也可把金、银与汞从这些金属的若干种盐中析出，故工业上常应用之。所有的次磷酸盐（包括重金属的次磷酸盐）均溶于水，但不很稳定，易于转变为更高级的氧化物——亚磷酸盐与磷酸盐。

偏亚磷酸  $\text{HPO}_2$  或  $\text{O}=\text{P}-\text{OH}$  乃细长的晶体，为磷化氢在降低了的压力的条件下未充分氧化的产物。

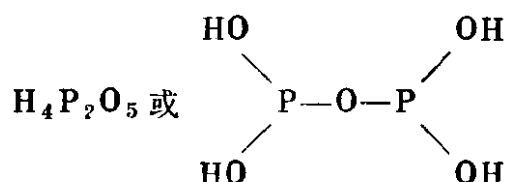


偏亚磷酸亦可由亚磷酸酐与一定量的水相互作用而成，见

方程式 (1)。

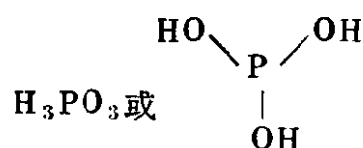
象磷的其他低酸一样，偏亚磷酸不够稳定，露置空气中或与水接触后就转变为亚磷酸或磷酸。偏亚磷酸在工业上没有价值。

焦亚磷酸



如果把三氯化磷  $\text{PCl}_3$  与亚磷酸  $\text{H}_3\text{PO}_3$  的混合物在  $30\sim 40^\circ\text{C}$  温度下不停地搅拌五小时便可制得。这种酸是针状晶体，在  $38^\circ\text{C}$  时溶化。它在水中分解为亚磷酸与磷酸。焦亚磷酸与其若干种盐类，如焦亚磷酸盐仅在实验室制取，而没有把它应用在工业上。

亚磷酸



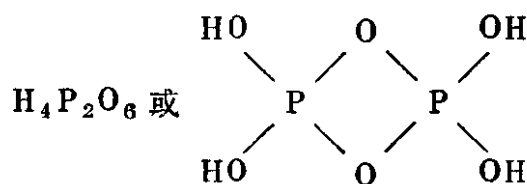
是把磷在潮湿的空气中慢慢氧化，连同磷酸和连二磷酸一起制得的。在实验室中只要将三氯化磷加入水中，予以冷却，便可很容易地制得。



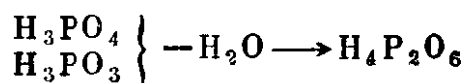
将此溶液在真空下蒸浓时，氯化氢便挥发出去，而得到一种无色的吸湿性的亚磷酸晶体，其熔点为  $71^\circ\text{C}$ 。如再将温度升高，它就分解为磷酸和磷化氢了。

亚磷酸有氧化为磷酸的倾向，因而是强还原剂，虽然它不象次磷酸那样有力。亚磷酸的盐类（亚磷酸盐）与次磷酸盐不同之处，在于它在空气中不会氧化。亚磷酸是能够生成两种盐的二元酸。

连二磷酸

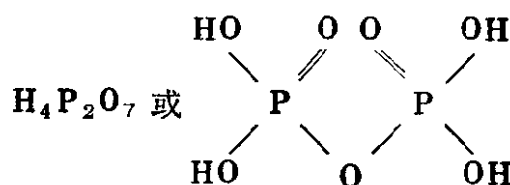


可以看作是从一个磷酸分子和一个亚磷酸分子中去掉一个水分子而形成的化合物：

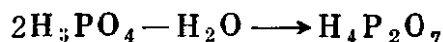


但实际上，它是把磷在潮湿的空气中慢慢氧化，连同亚磷酸和正磷酸一起制得的。将这样制得的酸混合物用苛性钠中和，连二磷酸钠  $\text{Na}_2\text{H}_2\text{P}_2\text{O}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  便从溶液中结晶出来，可用以制取游离的连二磷酸。在加入氯化钡溶液后，沉淀出连二磷酸钡，再用稀硫酸将其分解，经过滤后，即可得到连二磷酸。将此酸溶液浓缩，并冷却到  $30^\circ\text{C}$  以下，则连二磷酸结晶析出。在  $70^\circ\text{C}$  时它分解为亚磷酸与磷酸。连二磷酸常用作试剂。

### 焦磷酸

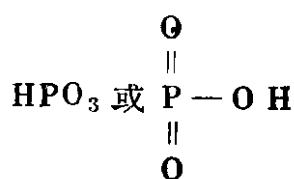


是正磷酸加热到  $210^\circ\text{C}$  以上时的产物。此时水被逐出。



同时生成一些偏磷酸。要制取纯净的焦磷酸，可把磷酸氢二钠加热到转化为焦磷酸盐为止，再将此种盐溶于水，并用铅盐溶液沉淀之。铅则以  $\text{H}_2\text{S}$  来沉淀除去。滤液在真空中浓缩至得到焦磷酸的白色结晶为止。加水之后，它易于重新变为磷酸。焦磷酸是四元酸。我们只知道它有两种盐：二代的和四代的。这些盐很稳定，在工业上亦还有某种的重要性。

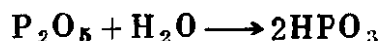
### 偏磷酸



如果把焦磷酸烧到赤热，将水逐出后即可生成偏磷酸。



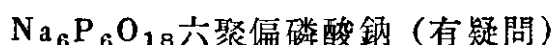
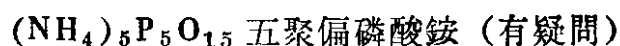
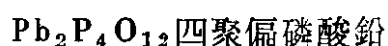
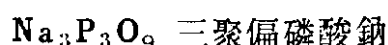
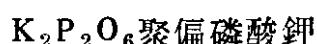
也可使磷酸酐与按化学计算得出的一定量的水作用而制得偏磷酸。



偏磷酸是一种透明的玻璃状物质，其熔点为  $61^\circ\text{C}$ ，烧到白热时升华而不分解。在高温下偏磷酸是所有磷的含氧酸中最稳定的

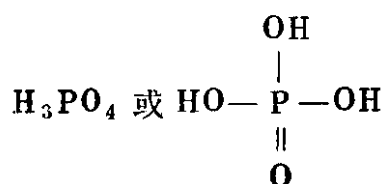
一种，但如果把它溶在水里或静置于空气中，则它又转化为正磷酸。逐出正磷酸中的水份，即可制得偏磷酸盐。将偏磷酸盐和水加热，则逐渐进行逆反应，重新生成正磷酸盐。

偏磷酸能形成许多种成分相同而其性质截然不同的盐类。这种盐类称为多聚偏磷酸盐。据推测，它们是偏磷酸的各种聚合物所衍生的。这些多聚偏磷酸不能以游离状态使之析出，但可以制得它们若干种典型的盐类，特别是：



在这些多聚偏磷酸盐中有若干种目前已具有重大的工业意义，因为它们是肥料<sup>2,11,12</sup>、去垢剂、润滑剂以及钻孔用的乳浊液<sup>3</sup>的组成部分。

正磷酸



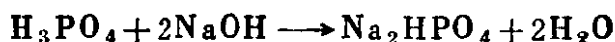
它和氧化钙化合在一起，在自然界中分布甚广。我们常常见到，结晶的矿物磷灰石在自然界中是以  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$  和  $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$  的形式，作为矿脉存在于火成岩中的。很明显，地球上各处大量埋藏着的无定形磷酸盐就是从上述这种矿物衍化而来的。毫无疑问，磷酸是磷的最重要含氧酸，而正磷酸盐则系制造元素磷与磷的任何其他化合物的主要原料。

无水磷酸是无色的棱柱形晶体，在  $386^\circ\text{C}$  时熔化，在空气中易于潮解。普通制取的磷酸是一种稠厚的糖浆状液体，具有鲜明的酸的特性。它易于迅速地和大部分金属发生作用，从而析出氢，并生成相应的磷酸盐。正磷酸是三元酸，能生成三种盐，如下列反应式所示：





一代鈉盐



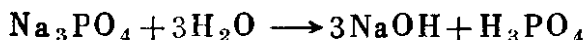
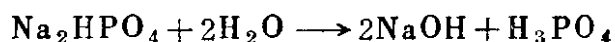
二代鈉盐



三代鈉盐

以石蕊和酚酞作指示剂，可以檢驗出三代鈉盐的溶液呈碱性反应，二代鈉盐的溶液呈微弱的碱性反应，而一代鈉盐的溶液則呈酸性反应。

这种現象可以按照下列方程式，用这些盐的水解作用来说明：

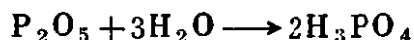


因为生成的苛性鈉的碱度，超过磷酸的酸度，所以中式盐也呈碱性反应。

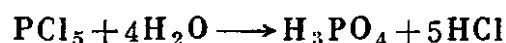
至于二代鈉盐，其碱性已稍被抑制。因为在經過水解的溶液中，酸的 $\text{H}^+$ 离子和碱的 $\text{OH}^-$ 离子成3:2的比率。在一代鈉盐中，这种比率是3:1，因而这种溶液呈显著的酸性反应。

加热到300~400°C时，又有少量的水分被逐出，則全部的酸轉变为玻璃状的偏磷酸 $\text{HPO}_3$ 。

在實驗室中可以把磷酸酐溶于热水中以制取正磷酸。



另一种方法是使五氯化磷在水中发生分解。



工业上制取正磷酸有两种方法，一种是用硫酸处理骨骼或磷鈣石，另一种是将磷鈣石和二氧化硅的混合物在还原气氛中加热。把生成的元素磷燃烧成 $\text{P}_2\text{O}_5$ ，再用水或蒸汽将其水化。工业上制取正磷酸的方法将在第五章与第六章中加以論述。

正磷酸的一代盐在加热时失去其成分水，先轉化为焦磷酸盐，然后再轉化为偏磷酸盐。