

АКАДЕМИЯ НАУК СССР

А.В.СОКОЛОВ

АГРОХИМИЯ ФОСФОРА

*

ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

*Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Академии Наук СССР*

Редактор издательства В. Я. Марков
Технический редактор Е. Н. Симкина

РИСО АН СССР № 4014. Т-03462.
Издат. № 2525. Тип. заказ № 191. Подп.
в печ. 16.VI 1950 г. Формат бум. 60×92¹/₁₆.
Печ. л. 9¹/₁₆. Бум. л. 4,75. Уч.-издат. 9,25.
Тираж 7000.

2-я тип. Издательства Академии Наук СССР.
Москва, Шубинский пер., д. 10

О Г Л А В Л Е Н И Е



Предисловие	3
Введение. Фосфор и фосфаты	7
I. Фосфорное питание растений	23
1. Источники фосфора для растений	23
2. Содержание и распределение фосфора в растениях	26
3. Формы фосфорных соединений в растениях и влияние удобрений на их накопление	31
4. Влияние фосфорных удобрений на скорость развития растений и качество урожая	50
II. Почвенные условия и фосфорное питание растений	57
1. Формы фосфора в почве	57
2. Доступность для растений фосфорных соединений почвы	64
3. Влияние почвы на доступность для растений фосфора удобрений	73
4. География эффективности фосфорных удобрений в СССР	84
III. Фосфорные удобрения	92
1. Фосфоритная мука	93
2. Суперфосфат	108
3. Двойной суперфосфат	119
4. Томас-шлак	120
5. Термические фосфаты	122
6. Преципитат	124
7. Полусуперфосфаты	125
8. Сложные, концентрированные удобрения, содержащие фосфор	127
9. Навоз как фосфорное удобрение	135
10. Пути повышения эффективности фосфорных удобрений	140
Литература	145

А К А Д Е М И Я Н А У К С С С Р

*

Серия «Итоги и проблемы современной науки»

А. В. СОКОЛОВ

А Г Р О Х И М И Я Ф О С Ф О Р А



ИЗДАТЕЛЬСТВО АКАДЕМИИ НАУК СССР

Москва 1950 Ленинград

Под общей редакцией Комиссии Академии Наук СССР
по изданию научно-популярной литературы
и серии «Итоги и проблемы современной науки»
Председатель Комиссии президент Академии Наук СССР
академик *С. И. ВАВИЛОВ*
Зам. председателя член-корреспондент Академии Наук СССР
П. Ф. ЮДИН

ОТВЕТСТВЕННЫЙ РЕДАКТОР
член-корреспондент АН СССР
И. В. ТЮРИН

ПРЕДИСЛОВИЕ



Наша страна имеет неограниченные возможности для повышения урожайности своих сельскохозяйственных культур. Опыт стахановцев сельского хозяйства, передовых колхозов и целых районов нашего Союза показывает, каких блестящих результатов в повышении урожая можно добиться правильным внесением минеральных и органических удобрений, особенно теперь, при широком введении травосеяния, создании полезащитных лесных полос и других агротехнических мероприятий. Перед работниками сельского хозяйства стоит громадная по своей важности и ответственности задача — обеспечить правильное использование удобрений.

Русские ученые — А. Н. Энгельгардт, работы которого так высоко ценили К. Маркс и В. И. Ленин, Д. И. Менделеев и П. А. Костычев, а затем К. А. Тимирязев, П. С. Коссович, К. К. Гедройц и основатель школы советских агрохимиков Д. Н. Прянишников вписали много славных страниц в историю агрономической химии.

После Октябрьской революции химизация сельского хозяйства и агрономическая химия получили мощное развитие. В. И. Ленин и И. В. Сталин оценили значение химии для народного хозяйства Союза. Герой Социалистического Труда акад. Д. Н. Прянишников писал, что И. В. Сталину в области химизации народного хозяйства принадлежит не только дальнейшее развитие взглядов Маркса, Энгельса и Ленина, но и «разработка и проведение в жизнь конкретной программы широчайшей механизации и химизации земледелия нашей страны, занимающей одну шестую часть суши земного шара» («И. В. Сталин и химизация нашего земледелия», Вестник АН СССР, № 3, 1945).

Необходимо как можно выше поднять химическую культуру нашего земледелия, добиться, чтобы достижения совет-

ской агрономической химии были бы широко известны работникам сельского хозяйства.

Наша литература богата книгами по применению удобрений: имеется много руководств и справочных пособий. Но очень мало книг, в которых дается обзор химических процессов, связанных с питанием растений тем или другим элементом. Агрономическая химия является одной из наиболее сложных отраслей химии. Дать полное представление о современных воззрениях на поступление в растение и использование им питательных веществ, о химии удобрений и их превращении в почве, о роли в жизни растений фосфатов, фотосинтеза или биологической фиксации азота нельзя, не затрагивая вопросов кинетики химических реакций, структуры химических соединений, квантовой химии, химии ферментов, химии почвенных минералов и гумусовых веществ, химической термодинамики, химии коллоидов и многих других разделов биологической и физической химии. К сожалению, в широких агрономических кругах недостаточно известны основные достижения современной химической науки, что создает большие трудности для популярного и вместе с тем научного изложения вопросов агрохимии.

В. Р. Вильямс о роли фосфора в почвообразовании говорил: «единственным существенным и общим признаком всех почвенных образований, отличающим их от материнских пород, будет концентрация в почвенных образованиях под влиянием воздействия на материнскую породу биологических элементов почвообразования тех веществ, которые являются необходимыми элементами зольной и азотной пищи растений и в наиболее яркой и общевыраженной форме — фосфора» (1926).

Вопросы агрохимии фосфора, конечно, нельзя всесторонне изложить в книге небольшого размера. На выборе разбираемых вопросов, на отборе приводимых примеров отразились исследовательская работа и интересы в этой области автора книги. В работе широко использованы экспериментальные работы лаборатории агрохимии Почвенного института АН СССР и лаборатории фосфора Долгопрудной агрохимической станции Научного института по удобрениям и инсектофунгицидам.

По многим вопросам агрохимии автор расходится со взглядами популярными в заграничных работах и отчасти у нас. Питание растений, т. е. усвоение ими питательных веществ, зависит не только от изменения во время вегетации количества и форм питательных веществ в почве, не только от водного и воздушного режима почвы, но и от характера распределения

в почве питательных веществ. Большое практическое значение имеет не только их макрораспределение (послойное, рядовое), но и их микрораспределение (распределение частиц удобрений между частицами почвы), создание в почве «очагов» удобрений и микродинамики почвенных физико-химических и биологических процессов. Достижения в области техники внесения удобрений, результаты применения удобрений в засушливых условиях, гранулирования и нейтрализации удобрений, успешное применение комбинированных удобрений и тукосмесей подтверждают, действительно требуют, чтобы внимание земледельца было направлено на изменение распределения в почве питательных веществ, как на одно из важнейших условий правильного питания растений.

Изменяя условия питания растений, можно увеличить урожай, усилить рост растений, ускорить или задержать темпы их развития, изменить соотношение между генеративными и вегетативными органами, изменить химический состав и качество получаемых продуктов, сделать растения более стойкими против неблагоприятных внешних условий, заболеваний, повлиять на их наследственные свойства. К. А. Тимирязев считал, что все задачи земледелия сводятся к определению «и возможно строгому осуществлению условий питания растений» (1941).

ВВЕДЕНИЕ



ФОСФОР И ФОСФАТЫ

В 1669 г. в городе Гамбурге алхимик Геннинг Бранд в поисках философского камня открыл фосфор. Белое воскообразное вещество светилось холодным светом; поэтому оно и было названо «фосфором», т. е. несущим свет (по-гречески «фос» — свет и «форос» — несущий). Бранд и другие алхимики думали, что фосфор и есть тот философский камень, которого они искали; они и не предполагали, что значение фосфора для жизни людей и всего живого бесконечно важнее значения фантастического «философского камня», якобы превращающего железо в презренный металл.

Без фосфора нет жизни. Фосфор входит в состав протоплазмы живой клетки, фосфор участвует в образовании и в превращении азотистых веществ и углеводов в растениях и в животных, с химическими реакциями фосфатов связана энергетика живой клетки, фосфор входит в состав хромозом, вирусов, витаминов, ферментов. Человек не может двигаться, питаться, размножаться, дышать и мыслить без того, чтобы в его организме не происходили многочисленные процессы, в которых активно участвует фосфор. Недаром один из основоположников геохимии, А. Е. Ферсман, назвал фосфор «элементом жизни и мысли».

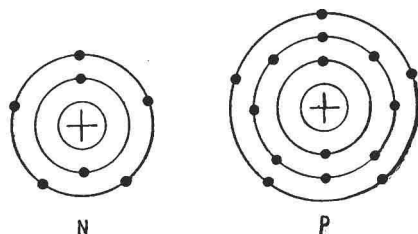
Фосфор входит в состав знаменитой агрохимической тройки элементов: азота, фосфора и калия, сочетание которых в удобрениях «НРК» позволяет его называть, правда весьма условно, «полным удобрением». Известно много химических соединений, играющих важнейшую роль в жизни растений, в состав которых входит фосфор в различных формах и соединениях. Фосфаты принимают участие во многих важнейших биохимических реакциях. Каждый год приносит все новые открытия

в области биохимии и агрохимии фосфора. Использование в последние годы радиоактивного фосфора — метода «меченых ионов» позволяет непосредственно решать такие вопросы, для решения которых еще недавно приходилось прибегать к косвенным методам и соображениям. Быстрые темпы развития исследовательской работы в области агрохимии фосфора заставляют «стареть» обзорные работы, пока они пишутся и печатаются.

Фосфор относится к распространенным химическим элементам. Он составляет около 0.12% от веса земной коры («весовой кларк»), занимая среди остальных элементов по величине своего «весаового кларка» 13-е место. Процентное содержание атомов фосфора от общего количества атомов в земной коре («атомный кларк») равно 0.07%. По количеству атомов в земной коре фосфор занимает 14-е место. Содержание в земной коре химических соединений фосфора составляет не более 0.75% ее веса. Содержание фосфора в гидросфере, которая составляет 7% от веса земной коры, невелико: всего около $10^{-5}\%$. Фосфор входит в состав кислых и средних магм. Порядковый номер фосфора в периодической системе Менделеева 15, следовательно, в ядре фосфора находится 15 протонов и вокруг ядра, имеется 15 электронов. Если атом фосфора приобретет один электрон, он превратится в отрицательно заряженный ион фосфора P^{-} , если атом потеряет один электрон, то он превратится в положительно заряженный ион P^{+} . Атомный вес фосфора равен 30.98, т. е. близок к 31; последнее число является «массовым числом» фосфора, на основе его можно установить, что в ядре фосфора находится 16 нейтронов, так как число их равно разности между массовым числом и числом протонов ($31 - 15 = 16$). Возможно существование атомов фосфора с различным числом нейтронов в ядре: 14, 15, 16, 17, 19, т. е. с массовыми числами: 29, 30, 31, 32, 34. Эти атомы фосфора, имеющие одинаковый заряд ядра, равный 15, но различный атомный вес, называются изотопами фосфора. Естественный фосфор состоит только из одного изотопа с массовым числом 31 — P^{31} — и он нерадиоактивен. Искусственные изотопы P^{29} , P^{30} , P^{32} и P^{34} радиоактивны. Среди них практическое значение в исследовательской работе получил изотоп P^{32} .

Электроны вокруг ядра атома размещены не равномерно, а по слоям, причем свойства электронов разных слоев различны. В образовании химических связей принимают участие электроны внешней оболочки атома. Строение атома фосфора можно представить следующим образом: внутри атома находится ядро с 15 протонами и 16 нейтронами, затем вне ядра расположены слои электронов: внутренний слой с 2 электронами, второй слой с 8 электронами и третий, наружный слой —

с 5 электронами. В атоме азота, принадлежащего тоже к пятой группе элементов, также имеется пять внешних электронов, но они находятся во втором слое. Схематически строение атомов азота и фосфора можно представить следующим образом:



Но это схематическое изображение не следует понимать как план построения атома. Электроны движутся вокруг ядра не по круговым орбитам, образующим несколько колец, а по круговым и эллиптическим орбитам, перемещающимся в пространстве, и образуют слои, а не кольца.

Законы движения электронов требуют признания волнового характера электрона и его рассматривают не только как частицу, движущуюся по определенной орбите, а и как пакет волн, ближе всего напоминающий стоячие волны звуковой волны. Так же как и световым явлениям, электронам приходится приписывать двойственные свойства: частиц и волн. Поэтому более правильно говорить не об орбитах, а об электронном «облаке». Под электронным «облаком» понимается вероятность нахождения в этом пространстве электронов. Волновой характер электрона и скачкообразное деление энергии по квантам позволили установить возможные орбиты электронов. Энергетическое состояние электрона характеризуется квантовыми числами, которые определяют положение электрона в атоме, называемое «орбитой» или «ячейкой». Кроме того, электрон имеет еще механический момент «спин», который в старой боровской модели атома понимался, как вращение электрона вокруг своей оси. На каждой «орбите» или в каждой «ячейке» может быть не более двух электронов, причем их «спины» должны быть антипараллельны ($\downarrow\uparrow$). Два электрона, находящиеся на одной орбите, образуют устойчивую систему «спаренных» электронов вследствие замыкания их магнитных полей, возникающих благодаря движению электронов, которые являются электрически заряженными частицами.

Электронные орбиты расположены на различном расстоянии от ядра атома; ближе всего к ядру находятся электроны первого слоя оболочки. Эти электроны обозначаются как $1s$,

таких электронов может быть в атоме не более двух. Затем идут электроны второго слоя, которые делятся на две подгруппы. В первой подгруппе — два электрона, они обозначаются как $2s$. Электроны, находящиеся на s -орбитах, имеют шаровое электронное облако. Во второй подгруппе второго слоя может быть не более шести электронов, обозначаемых буквой p ($2p^6$). Электронное облако этих p -электронов уже не сферическое (шаровое), а имеет вид «восьмерок», оси которых перпендикулярны друг другу, подобно прямоугольной системе координат. Затем идут электроны третьего слоя, из них два s -электрона ($3s^2$), шесть p -электронов ($3p^6$) и десять d -электронов ($3d^{10}$), которых нет в атоме фосфора.

Строение электронной оболочки атома фосфора может быть представлено следующей схемой, в которой каждый квадратик соответствует определенной электронной орбите (ячейке):

	Электроны			
	s	p		
1-й слой	$\downarrow\uparrow$			
2-й слой	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow\uparrow$
3-й слой	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$

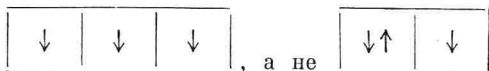
В третьем слое два электрона имеются только на одной орбите $3s^2$, три p -орбиты имеют по одному электрону.

Таким образом в атоме фосфора имеются три неспаренных «холостых» электрона ($3p^3$), которые и определяют трехвалентность электронейтрального фосфора. Порядковый номер фосфора — 15. Электронная формула атома фосфора $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$. Фосфор характеризуется этой формулой как элемент третьего периода пятой группы Менделеевской периодической системы. Находящийся над ним в таблице Менделеева элемент второго периода пятой группы — азот, имеет аналогичное строение атома и тоже три неспаренных p -электрона:

	Электроны			
	s	p		
1-й слой	$\downarrow\uparrow$			
2-й слой	$\downarrow\uparrow$	$\downarrow$	$\downarrow$	$\downarrow$

Электронная формула атома азота $1s^2 2s^2 2p^3$. Электроны (p , d) стремятся расположиться таким образом, чтобы число

неспаренных электронов с параллельными спинами было бы максимальным. Поэтому у N для $2p^3$ и у P для $3p^3$ следует принять расположение



Валентность элемента определяется числом неспаренных электронов, следовательно, атомы азота и фосфора трехвалентны. Для фосфора возможно «распаривание» электронов $3s^2$ с переходом одного электрона в $4s$, так как заполнение электронных орбит $3d$ происходит после $4s$. В этом случае фосфор становится пятивалентным, так как имеет пять неспаренных электронов. Пятивалентный фосфор находится в соединениях фосфора с галоидами.

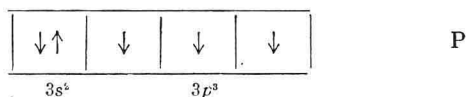
Удаление электрона из атома приводит к созданию положительного иона, обратный процесс — присоединение электрона — приводит к образованию отрицательного иона. Мерой энергетической связи электрона с ядром атома является затрата энергии на удаление электрона из атома. Эта энергия, выраженная в килокалориях на грамматом вещества, называется потенциалом ионизации. Для фосфора потенциал ионизации велик и равен 253.4 ккал/г-атом, для азота он равен 333.4 ккал/г-атом. Значительным положительным сродством к электрону обладают только галогены. Такие элементы, как азот и фосфор, имеющие по три неспаренных p -электрона, не имеют положительного сродства к электронам ($N = 17$ ккал, $P = 5$ ккал).

Большое значение в земледелии имеют соединения фосфора с кислородом. Потенциал ионизации кислорода больше, чем фосфора, — 312.2 ккал, а сродство кислорода к электронам тоже больше, чем фосфора, и равно 71 ккал. Следовательно, кислород труднее образует положительно заряженный ион и легче образует отрицательный ион, чем фосфор. Поэтому в соединениях фосфора с кислородом атом фосфора переходит в электроположительный ион P^+ , т. е. теряет один свой отрицательно заряженный электрон, а кислород приобретает этот электрон и становится отрицательно заряженным ионом O^- . Различно заряженные ионы притягиваются друг к другу; в результате возникает ионная связь между атомами. В фосфорных соединениях, однако, большее значение имеет ковалентная связь между атомами. В подавляющем большинстве соединений имеются оба вида связи — ионная и ковалентная, только одни связи атомов носят более ионный характер, а другие — более ковалентный.

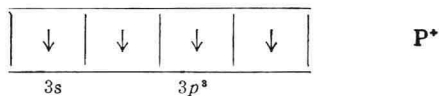
Химическая ковалентная связь между атомами возникает в результате обмена электронов с противоположно направленными спинами. Так как в одной «ячейке» (на одной орбите) может быть не больше двух электронов, то химическая связь возникает за счет неспаренных электронов. Взаимодействие двух атомов при образовании химической связи приводит к совместному обладанию электронами: перекрыванию (совпадению) электронных облаков. В этом случае оба электрона, принадлежавшие различным атомам, вращаются вокруг обоих ядер, в результате происходит притягивание атомов друг к другу. Чем больше перекрывание электронных облаков, тем сильнее химическая связь между атомами. Электронные орбиты s -электронов имеют вид равномерного сферического облака, поэтому они могут образовывать связи во всех направлениях. p -электроны образуют направленные связи под углами близкими к 90° , так как p -электроны имеют орбиты вида восьмерок, их облака, как и их оси, находятся под прямыми углами.

При образовании фосфористого водорода PH_3 (так же как и при образовании аммиака) благодаря наличию трех неспаренных p -электронов в атоме фосфора образуется молекула, имеющая вид треугольной пирамиды, причем атом фосфора находится в вершине пирамиды, а три атома водорода в углах ее основания, при этом линии, соединяющие ядра атомов фосфора и водорода, образуют углы, близкие к прямым, в 93° . Некоторое увеличение углов вызывается отталкиванием одинаковых атомов водорода.

Структура молекул фосфорных соединений изучена еще далеко не достаточно. Электронейтральный атом имеет следующую структуру электронов внешнего слоя



При потере одного электрона возможно образование четырехвалентного положительного иона, имеющего следующее строение внешнего слоя электронов:

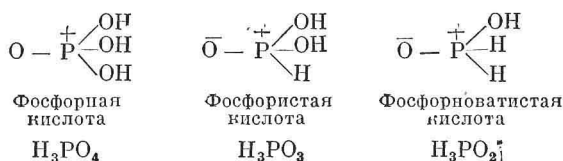


в котором имеются три p -электрона и один s -электрон. Этот положительный четырехвалентный ион фосфора, видимо, играет большую роль в создании фосфорных соединений. В этом ионе

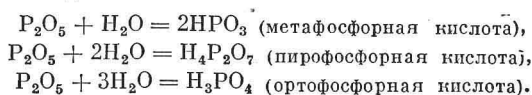
химические связи должны были бы быть различными, так как s -электроны имеют сферическое облако, а p -электроны образуют направленные восьмерки. На деле же все четыре валентные связи одинаковы и являются промежуточными, гибридными s - p -орбитами в виде восьмерок с неравномерными кружками.

Благодаря наличию у атома P^+ четырех одинаковых валентных связей, он образует соединения в виде тетраэдра, в котором оси орбит направлены к углам тетраэдра. Такое строение молекул, при котором фосфор находится в центре, а присоединенные атомы в углах тетраэдра, обеспечивает как наибольшее перекрывание электронных облаков, так и наименьшее отталкивание друг от друга присоединенных атомов.

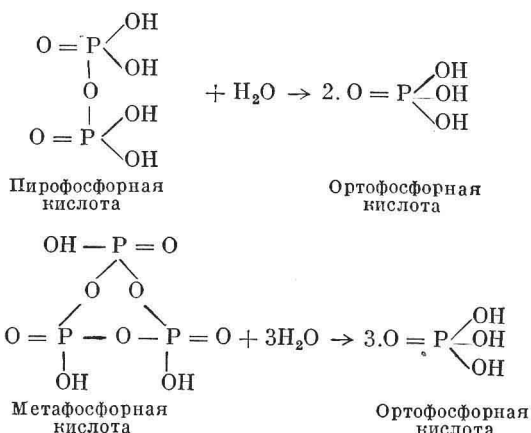
Такое строение придается и кислотам фосфора:



Ион фосфорной кислоты PO_4^{3-} образует правильный тетраэдр ($P - O = 1.61 \text{ \AA}$). Фосфорная кислота имеет три гидратные формы, которые можно представить как соединение ангидрида фосфорной кислоты P_2O_5 с одной, двумя и тремя молекулами воды:



Структурные формулы этих кислот таковы:



Эфирная связь между остатками фосфорной кислоты может быть легко подвергнута гидролизу с образованием солей фосфорной кислоты. Подкисление раствора и нагревание его ускоряют переход метафосфатов и пиропосфатов в ортофосфаты.

Фосфорная кислота относится к слабым электролитам, которые в водном растворе лишь частично распадаются на ионы. Большая часть слабой кислоты в водном растворе находится в недиссоциированном состоянии. Согласно закону действующих масс для реакции диссоциации слабой кислоты:



при постоянной температуре. Произведение концентраций ионов $[\text{H}^+]$ и $[\text{A}']$, деленное на концентрацию недиссоциированной части кислоты $[\text{HA}]$, — величина постоянная. Она является константой равновесия реакции или в данном случае константой ионизации кислоты:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}']}{[\text{HA}]} = K \quad (\text{при постоянной температуре}).$$

Фосфорная кислота является трехосновной кислотой, так как три атома ее водорода способны замещаться на металлы с образованием соответствующих солей, например, NaH_2PO_4 , Na_2HPO_4 , Na_3PO_4 и т. п., поэтому она имеет три константы ионизации соответственно трем стадиям диссоциации кислоты:

1. $\text{H}_3\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{PO}_4'$, $\frac{[\text{H}^+][\text{H}_2\text{PO}_4']}{[\text{H}_3\text{PO}_4]} = K_1 = 7.51 \cdot 10^{-3}$.
2. $\text{H}_2\text{PO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HPO}_4''$, $\frac{[\text{H}^+][\text{HPO}_4'']}{[\text{H}_2\text{PO}_4']} = K_2 = 6.23 \cdot 10^{-8}$.
3. $\text{HPO}_4 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{PO}_4'''$, $\frac{[\text{H}^+][\text{PO}_4''']}{[\text{HPO}_4'']} = K_3 = 2.2 \cdot 10^{-13}$.

Константа ионизации кислоты является единственной правильной характеристикой силы слабой кислоты, так как степень диссоциации кислоты или отношение диссоциированных молекул к общему числу молекул кислоты сильно изменяется в зависимости от концентрации раствора. Зная константу ионизации кислоты легко вычислить степень диссоциации кислоты и pH ее раствора при любой концентрации.

В формуле:

$$\frac{[\text{H}^+][\text{A}']}{[\text{HA}]_1} = K,$$

концентрации $[\text{H}^+]$ и $[\text{A}']$ равны, следовательно, $\frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{HA}]} = K$, а так как концентрация недиссоциированных молекул равна общей за вычетом концентрации диссоциированной части, то