

全民办化学工业参考資料

內吸杀菌剂农用“氨基磺酸鈣”

程墮生 焦書梅 編

化学工业出版社

本册子較詳細地介紹內吸杀菌剂农用“氨基磺酸鈣”的性能、制造、中間体和成品的分析及其应用。

农用“氨基磺酸鈣”用来防治小麦锈病历史已久，尤其对小麦的叶锈病和稈锈病疗效显著。它是一种制造簡單、原料易得及适于普遍推广生产的农药。

本册子由江苏重工业厅化学工业研究所程暄生和焦书梅两同志編写。

全民办化学工业参考资料
內吸殺菌剂农用“氨基磺酸鈣”

程暄生 焦书梅 編

化学工业出版社 出版 北京安定門外和平北路

北京市书刊出版业营业許可証出字第092号

化学工业出版社印刷厂印刷 新华书店发行

开本：787×1092公厘1/32	1959年7月第1版
印张：1	1959年7月第1版第1次印刷
字数：21千字	印数：1—1450
定价：(9)0.13元	书号：15063·0528

目 次

第一节	前言.....	3
第二节	农用“氨基磷酸鈣”的性状及技术条件.....	4
第三节	农用“氨基磷酸鈣”的制造.....	5
第四节	农用“氨基磷酸鈣”中間体及成品分析.....	18
第五节	农用“氨基磷酸鈣”的应用	30
参考文献		

全民办化学工业参考资料

內吸殺菌剂农用“氨基磺酸鈣”

程暄生 焦書梅 編

化学工业出版社

內吸杀菌剂农用“氨基磺酸鈣”

第一节 前 言

小麦锈病(条锈、叶锈、秆锈)是我国危害最严重的作物病害之一。1950年由于锈病的为害使全国小麦减产120亿斤;1956年仅安徽一省,因锈病使小麦减产达15亿斤;1958年該省小麦秆锈病发生面积在4000万亩以上;江苏省在三麦病害方面亦以锈病最为严重,1958年該省苏北地区麦类秆锈病的发生面积达2000万亩,三麦受害以后一般减产25~30%,高的达50%,它严重的威胁着麦子的丰产。用氨基磺酸鈣来防治麦病,已有較长的历史。1953年林維斯頓氏以179种化学药品对小麦锈病作了防治試驗,发现氨基磺酸鈣、盐酸苯胍及二酮鏈絲菌素对小麦的叶锈病及秆锈病,都具有防治效果;他并以飞机噴药进行了田間試驗,結果肯定了氨基磺酸鈣对麦锈病具有显著的防治作用。氨基磺酸鈣是一种內吸杀菌剂。它的优点是效高、价廉和使用簡便,并有抑制在植株內部病菌的功能。近年来国外已有应用氨基磺酸鈣和盐酸苯胍治疗小麦叶锈病成功的事例,国内自1958年起在北京中国科学院微生物研究所进行了类似的試驗,亦发现氨基磺酸鈣对于锈病的药效在75%左右,有时达90%以上,治疗效果稳定。制造氨基磺酸鈣的原料容易获得,因此有可能在国内組織大量生产。

氨基磺酸鈣的分子式 $\text{Ca}(\text{SO}_3\text{NH}_2)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$,是具有4个分子結晶水的白色固体結晶,熔点为 200°C ;能溶于水,是以氨基磺酸在水中与氢氧化鈣反应生成。群众使用时即以其溶于水中配制成0.2~0.4%浓度的药液噴布。农用“氨基磺酸鈣”是一种氨基磺酸与消石灰(氢氧化鈣)的机械混合制品,当这种制品放到水中經過搅拌,氨基磺酸与氢氧化鈣即相互作用生成氨基磺酸鈣溶液,可以直接使用。这样

的配制方式可以减少制造过程中的工序，节省成本。

氨基磺酸在工业上通常是以尿素与发烟硫酸进行生产；实验室中则可以采取氨与氯磺酸反应制取。由于尿素、氯磺酸、发烟硫酸等原料的大量供应在目前国内还有困难，因此我们选用了无水 NH_3 — SO_3 （氨与三氧化硫）气相反应方法进行氨基磺酸的生产研究。用这样的方法来生产农用“氨基磺酸钙”所需的原料只有氨气、三氧化硫、硫酸与石灰4种；这些原料在任何生产硫酸铵的工厂中，均能取得。同时这方法的特点是：生产设备简单，操作安全，对技术条件的要求亦不高，所以能很快地在全国很多地区从事大量生产，以确保小麦丰收。更值得注意的是：当采用这种方法生产氨基磺酸时，同时可以获得大量的副产硫酸铵，为满足对麦锈病防治上需用大量农药的要求，国内的一些硫酸铵生产工厂，今后有必要在硫酸铵的生产系统上考虑作适当改组，在利用共同的原料下，使农药与农肥的生产能够密切结合起来。

第二节 农用“氨基磺酸钙”的性状及技术条件

一、农用“氨基磺酸钙”的性状：农用“氨基磺酸钙”是粉碎的氨基磺酸与消石灰（氢氧化钙）的机械混合药剂，系白色或浅灰色粉状固体，能溶解于水，其水溶液虽经沸腾，亦甚稳定。其有效成分（不带结晶水分子的氨基磺酸钙）含量约在95%以上，其余为水分、硫酸钙等无效混合物。当这种制品放到水中经过搅拌，氨基磺酸与氢氧化钙即相互作用生成氨基磺酸钙溶液，可供农业使用。

，在化学性质方面，氨基磺酸钙和某些水溶性的钙盐相似；它在硫酸溶液中可以反应，生成沉淀；在水溶液中与氟化钠相遇，则生成不溶于水的氟化钙；与脂肪酸的钾盐或钠盐（如：肥皂）溶液混合，氨基磺酸钙可与它们生成不溶于水的钙皂；与此同时，反应液中并有氨基磺酸或其钠与钾的盐类生成。

在杀菌的作用方面，当小麦植株上施用了有效浓度0.2~0.4%

的氨基磺酸鈣藥液以後，它不僅能防止銹病的發展，同時亦能抑制在植株內部的病菌。但是氨基磺酸鈣在植物體內如何發生防治病害的具體作用，其發生作用的機理何在，到目前為止，還知道得很少。

二、農用“氨基磺酸鈣”的技術條件：以氨基磺酸與消石灰混合製成農用“氨基磺酸鈣”來使用，是我們自己創造的一種新方法。這樣的農藥品種在國內外還未曾見過；同時農用“氨基磺酸鈣”還剛開始在我們國家內試制，使用經驗亦很少，因此農用“氨基磺酸鈣”的規格可暫定為：

1. 外觀：為能溶於水的白色或灰白色粉狀固體；
2. 氨基磺酸 ($\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$) 含量不低於62.8%；
3. 氧化鈣(CaO) 含量 不低於18.5%；
4. 水分及揮發物含量 不超過5%；
5. 不溶於水固體物 不大於2%；
6. 酸鹼度 (pH值) 應在6~8。

、關於農用“氨基磺酸鈣”在水溶液中的酸鹼度問題，我們在規格中提出要在6~8之間。據國外報導：當在使用濃度範圍內藥液過酸時 (pH值小於5)，能致使作物發生藥害；但鹼度過高時 (pH值大於8)，又有降低藥效的趨勢。

考慮到氨基磺酸很容易溶於水，它的水溶液又很容易與氫氧化鈣反應生成氨基磺酸鈣，因此在上述規格中，我們對製品的細度沒有提出要求。但是製品的拌合均勻以及粉粒粗細與溶解及反應速度的關係極為密切。如藥粉細而勻，則氨基磺酸鈣的生成迅速而完全。因此在進行農用“氨基磺酸鈣”的生產時，必須重視製品的混合及細度問題。製成品的細度以全部能通過60號篩目為好。

第三節 農用“氨基磺酸鈣”的製造

一、氨基磺酸的製造

(一)氨基磺酸的理化性狀：氨基磺酸(Sulfamic acid HSO_3NH_2)

的分子量为97.02,是一种无机强酸。干燥的氨基磺酸是稳定的,无吸水性的一种无嗅无色的结晶体。比重为2.03、熔点 $205\sim 209^{\circ}\text{C}$ 即行分解。易溶于水,在水中的溶解度随温度上升而增大。很少溶于甲醇,几乎不溶于乙醇、丙酮、乙醚等有机溶剂,而不溶于碳氢化合物、氯代碳氢化合物、二硫化碳及二氧化硫中。氨基磺酸在水中之溶解度因硫酸或硫酸钠的含量增加而减少,在70~100%的硫酸中几乎不溶。

氨基磺酸在不同温度水中的溶解度

表 1

温 度 $^{\circ}\text{C}$	克/100克水中	温 度 $^{\circ}\text{C}$	克/100克水中
0	14.68	50	32.82
10	18.56	60	37.10
20	21.32	70	41.91
30	26.09	80	47.08
40	29.49		

氨基磺酸在各种有机溶剂中的溶解度 表 2

溶 剂 名 称	克/100克溶剂中 (25°C)
甲醇	4.3
乙醇(2%苯)	1.7
丙酮	0.4
乙醚	0.009
甲醛	20.0

氨基磺酸在不同浓度硫酸中之溶解度 表 3

硫 酸 (%)	克/100克硫酸溶液 (30°C)
0.00	26.09
23.91	4.14
47.53	1.06
71.80	0.00
81.17	0.18
96.31	0.25
发烟硫酸 (21.1% SO_3)	2.38

10%氨基磺酸水溶液的酸度为 $\text{pH}=1.8$ 。其水溶液在高温时不稳定易于水解,水解产物为硫酸氢铵。1当量的浓度氨基磺酸水溶液在室温下可储藏8个月,但在 $96\sim 97^{\circ}\text{C}$ 温度下。15分钟水解

24%；30分钟水解25%；60分钟水解29.7%。下表为不同浓度的氨基磺酸水溶液在不同温度下经过72小时后的水解结果。

温度对于氨基磺酸水溶液的影响

表 4

氨基磺酸水溶液浓度(%)	水 解 温 度	水 解 情 况
1	25℃	微 量
3	25℃	微 量
5	25℃	0.5~0.6%
1	60℃	21.8%
3	60℃	32.5%
5	60℃	50%

氨基磺酸可与各种碱金属的氧化物、氢氧化物及碳酸盐作用，生成相应的氨基磺酸盐。与两性金属及酸性金属很少起反应，甚而完全不起反应。因而如：钠、银、钙、铜、铅、铝、镍、钍及铁的氨基磺酸盐都很容易制得；与含有碱性铵基的化合物相遇，亦都很容易反应生成氨基磺酸盐。已知的氨基磺酸盐除氨基硫酸汞外，其它的盐类都很易溶于水，例如：氨基磺酸的铅、银、镁及钠等盐类的溶解度都非常大。

几种不同的氨基磺酸盐的溶解度

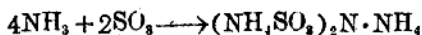
表 5

氨基磺酸盐	铍	钠	镁	钙	银	锌	铅
克/100克水中(25℃)	193	106	119	67	34.2	115	218

这些盐类在中性或碱性溶液中都较稳定，进行蒸发，不起水解作用。

氨基磺酸与溴和氯酸盐在酸性溶液中即被氧化生成硫酸，并放出氮气；与铬酸、过锰酸及氯化铁不起反应。与硝酸作用生成硫酸及氧化氮。与亚硝酸盐作用生成硫酸盐及放出氮气，利用这个反应可以进行氨基磺酸或亚硝酸盐的分析。

(二)無水氨—三氧化硫的气相反应制取氨基磺酸: 氨与三氧化硫的气相反应, 系在氨气过量的情况下进行的。其反应生成物有粉状与熔解块状两种, 其主要成分前者为氨基代亚氨二磺酸铵 $(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{N}\cdot\text{NH}_3$; 后者为亚氨基二磺酸铵 $(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\cdot\text{NH}_3$ 。生成反应可能是:



1. 实验方法:

反应装置(见图1)是由无水氨供应系统、无水三氧化硫供应系统、反应管及收集器所构成的。反应过程是在氨气过量的情况下进行的。氨先经锐孔流量计通过钠石灰的干燥, 再通入反应管, 三氧化硫乃经加热含20% SO_3 的发烟硫酸(发烟硫酸浓度越高越好)取得。反应温度约在 150°C 以上。三氧化硫的消耗量是以发烟硫酸在反应前后的重量差计算之。三氧化硫的出口口径要大, 以防被生成物堵塞。温度计的水银球最好与三氧化硫出口接近。蒸发出来的三氧化硫以经过硫酸干燥过的空气吹送到反应管中, 空气的流速可从反应温度的要求来调节。烧瓶和反应管之间最好装上冷凝管, 通以温水, 以防三氧化硫于管道中凝结或成液状滴入反应管。氨与三氧化硫气体相互接触, 立刻发生放热反应, 开始为烟雾状, 逐渐絮结成絮状物沉降于收集器中。其发热量与二气体的浓度和流量成正比。

2. 实验结果:

根据日本工业化学杂志所载: 反应温度在 300°C 以下时, 对氨基磺酸的收率影响不大。但据实验结果, 我们认为反应温度以保持在 $180\sim 220^\circ\text{C}$ 之间较好。这样反应生成物大部分是白色, 轻松的粉状物, 只有小部分是熔融的块状物。如温度过高, 反应生成物熔融, 粘附于管壁, 难于刮下; 同时易产生堆积堵塞的毛病, 但可使反应速度加快。如反应温度过低, 虽生成的大部分都是粉状物, 但

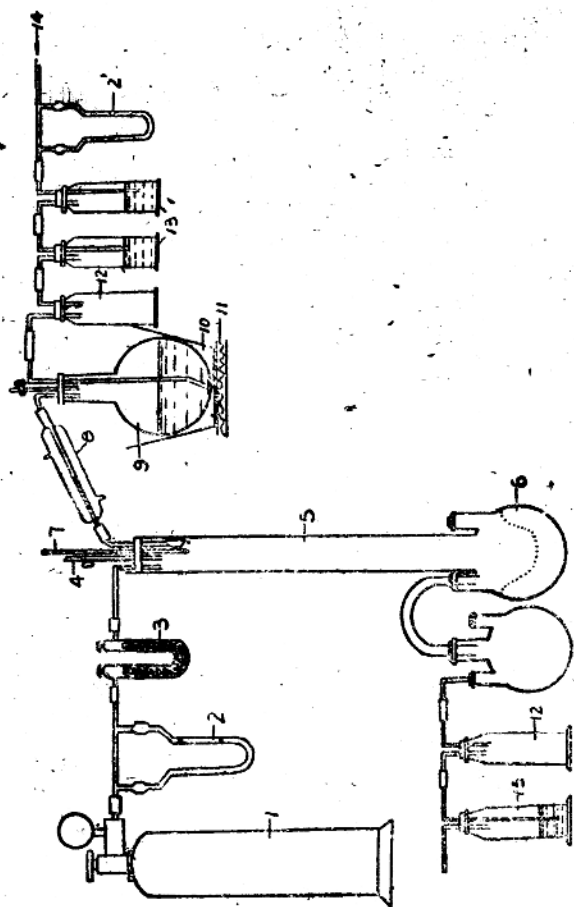


图 1 氨—三氧化硫的无水气相反应装置

1—液氨；2, 2'—流量计；3—氯化钙干燥管；4—安全活塞；5—反应器；6—接受器；7—温度计；8—冷凝器；9— SO_3 发生器；10—砂浴；11—电炉；12—缓冲瓶；13—磷酸干燥瓶；14—空气入口；15—废气吸收瓶。

反应速度較慢。粉状物經水解后氨基磺酸的收率大于熔融块状物，故在反应过程中应尽量控制多产生粉状物。

氨—三氧化硫无水气相反应結果

表 6

实验 号码	氨用量 (毫升/ 分鐘)	三氧化 硫用量 (克)	反应温度(°C)	反应时 間 (小时)	反应生 成物量 (克)	氨基磺 酸量 (克)	氨基磺 酸生成 率(%)	三氧化硫 回收率 (%)	氨回收率 (%)
1	75	407	200~210	6	438	196	96	39.3	16.5
2	75	426	170~190	8	540	238	100	43.7	15.1
3	75	360	170~190	8	446	196	94	44.4	12.4
4	75	358	160~200	7	431	207	102	47.4	12.0
5	75	512	200~220	8	584	216	80	35.0	13.7
6	75	400	150~190	6.5	466	182	83	37.5	14.1
7	75	330	160~180	7	467	210	96	52.4	15.2

注：氨用量是以每次用量平均計算；氨基磺酸的生成率是按反应生成物的理論产量計算的；三氧化硫及氨的回收率根据氨基磺酸的产量來計算。

反应生成物系几种化合物的混合体，其組成成分經分析結果：

各組成成分	含量(%)
氨基代亚氮二磺酸鉍	5.5
亚氨基二磺酸鉍	72
氨基磺酸鉍	3.65
硫酸鉍	17.33
硫酰二胺	0.2

日本內田与伊藤二氏以含有 8% SO_2 的气体与氨作无水气相反应进行了一系列不同条件的实验，其結果如表 7~8 所示：

3. 結果的綜合与討論：

反应生成物大部分都是白色的粉状物，当 NH_3/SO_3 的化合比为 2 时，其所生成的块状物仅为粉状物的 1/15。

粉状生成物呈碱性有氨的气味，曝露于空气中两天后，即呈中性或酸性。当 NH_3/SO_3 为 1.5 时（即 3:2），其主要成分为亚氨基二磺酸鉍；如 NH_3/SO_3 为 2 时（即 4:2），则为氨基代亚氮二磺酸鉍，此化合

表 7
氮—三氧化硫(8%SO₃)的无水气相反应

实 验 号 碼	反 应 条 件				反 应 生 成 物 的 量	
	氮 通 入 量 (毫升/分鐘)	三氧化硫通入量 (毫升/分鐘)	NH ₃ /SO ₃	反应温度(°C)	反应时间(分鐘)	粉 状(克) 熔融状态(克)
1	56	56	1.0	130	130	20 3
2	75	56	1.3	130	210	35 5
3	84	56	1.5	140	210	38 4
4	112	56	2.0	150	180	45 3
5	174	58	3.0	150	240	70 5
6	325	65	5.0	150	240	55 10
7	525	75	7.0	150	240	30 3
8	750	75	10.0	150	180	30 4

反应生成物的分析结果

表 8

实验 号数	反 应 生 成 物 的 组 成					合 计	全氮/全 硫(克分 子比)	氮基磺 收率 (%)	氮的利 用率 (%)	三氧化 硫的利 用率 (%)
	$(\text{NH}_3 \text{ 或 } \text{SO}_3)$	$(\text{NH}_4\text{SO}_3)_2\text{NH}$	NH_4SO_3	NH_2	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$\text{NH}_2\text{SO}_2\text{NH}_2$				
1	(41.4)	18.0	18.2	—	26.0	—	0.93	28.7	25.3	23.4
2	(30.3)	39.2	14.6	—	18.0	—	1.07	30.5	29.0	31.1
3	0.8	100.5	0	—	0	—	1.52	44.3	31.6	47.9
4	4.1	85.4	3.2	—	2.2	—	1.80	43.4	27.6	49.6
5	5.3	80.3	10.0	0.4	3.7	0.4	1.92	45.0	27.5	53.6
6	5.4	74.8	6.4	0.4	12.9	0.4	1.96	39.4	23.9	46.9
7	5.6	75.1	5.2	1.3	12.4	1.3	1.98	30.4	22.9	45.1
8	5.6	75.2	8.2	1.4	9.7	1.4	1.97	40.5	24.3	47.8
1	33.0	29.4	21.9	—	15.8	—	1.04	32.1	31.8	33.2
2	29.7	31.9	18.9	—	19.4	—	1.09	30.7	29.4	32.1
3	21.8	35.0	24.1	—	18.1	—	1.25	36.4	31.6	39.6
5	18.5	59.1	10.1	—	12.2	—	1.24	35.6	30.7	38.0
7	16.0	67.7	7.1	—	9.3	—	1.26	37.1	34.2	39.3
8	16.2	69.8	3.1	—	10.9	—	1.24	34.6	29.5	36.4

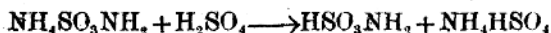
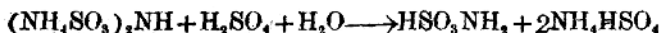
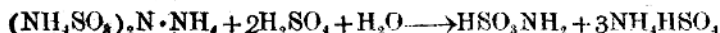
物不稳定，很容易游离出氨，而成为亚氨基二磺酸铵。当同一浓度的三氧化硫与氨气进行反应其所通入的速度较慢，反应温度较低时，生成的粉状物较多。此外粉状物中尚含有极少量的其它化合物，如氨基磺酸铵、硫酰二胺、硫酸铵等。一般在 NH_3/SO_3 为1.5时，不产生这些化合物，超过此化合比时才有少量产生。当 NH_3/SO_3 为3的时候，产生的氨基磺酸铵大约占10%，硫酰二胺的生成量极少；当 NH_3/SO_3 为10的时候，硫酰二胺只有1.4%。如果二气体所含的水分较多时，则生成的硫酸铵亦多，尤其以发烟硫酸来发生二氧化硫的时候，蒸至最后，三氧化硫逐渐减少，一部分硫酸蒸气被吹出，所产生的硫酸铵亦随着增加。如 NH_3/SO_3 小于1.5时，则生成物中夹杂有过量的三氧化硫，反应生成物即呈酸性，吸水性很强；存放时会自行分解。粉状物很轻，沉降较慢。如所通入的气体(NH_3 或 SO_3)的压力太大，则易被吹散到第二收集器，这样会需要较多的收集器及会造成废气管道堵塞。压力适当时，则可以使大部分反应生成物落到第一收集器内，只有少量的粉体飞散到第二收集器。

熔融块状物大部分是在三氧化硫通入管的出口处，在三氧化硫过量的情况下产生的，故呈酸性，其主要成分是亚氨基二磺酸铵。当 NH_3/SO_3 小于1.5时，产生熔融状物较多；或当反应温度高于 200°C 时，熔融块状物亦有所增加。产生熔融物易造成三氧化硫的出口堵塞，同时亦易粘附于管壁，不易取出；积集多了亦可能造成管道堵塞。当 NH_3/SO_3 的化合比超过1.5时，氨基磺酸的收率大体为40~45%；氨及三氧化硫的利用率各为30%与50%，在此以下则有显著减少，三氧化硫的利用率可降低10%，氨的利用率则不变。从表8中反应生成物组成成分的分析结果来看， NH_3/SO_3 的化合比最多不超过2。超过此化合比的氨，大部分成废气而分散。故我们认为 NH_3/SO_3 在1.5~3之间为最适宜。

在进行工业生产时，废气中多余的氨，可以稀硫酸吸收而成为

硫酸銨回收之。

(三) 反應生成物的加水分解：反應生成物加硫酸進行水解，即得氨基磺酸。在此過程中主要有三個問題：氨基磺酸的析出率、發熱量以及過濾的速度。氨基磺酸在水中的溶解度隨着硫酸濃度增加而減小。當硫酸的濃度達到70%以上時，則氨基磺酸的溶解度幾乎等於零。其水解的反應為：



1. 水解方法：

(1) 甲法：稱取100克反應生成物於600毫升燒杯中，燒杯外以冷水冷卻。加水58毫升調成糊狀，然後以量筒量取濃硫酸（工業規格比重1.80）242毫升，慢慢加入，同時進行攪動，溫度不得超過70°C，以防氨基磺酸分解（ $\text{HSO}_3\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{NH}_4\text{HSO}_4$ ）。開始加酸時因發熱量較大，加酸要慢；中間有一階段反應生成物完全溶解。其後隨硫酸的增加氨基磺酸便逐漸析出，加完酸後，冷至室溫，以耐酸漏斗進行抽濾，盡量抽干，然後換一個抽濾瓶。濾渣以冰水淋洗三次，在105°C下烘乾，即可得到純度在98%以上的氨基磺酸。用水洗滌後的洗液，可供在下次加濃硫酸前代替清水使用，這樣使氨基磺酸不致有所損失。

(2) 乙法：稱取100克反應生成物於600毫升燒杯中，慢慢加入70%的濃硫酸300毫升。加酸時要攪動，避免結塊。在此過程中注意保持溫度不超過70°C。其它處理同甲法。用水洗滌後的洗液，可供在下次水解時稀釋硫酸用，這樣使氨基磺酸不致有所損失。

2. 實驗結果的綜合：

綜合以上兩種水解方法，甲法所需要高濃度的硫酸較多，發熱量較大，因而影響加酸的速率不能太快，但所析出之結晶顆粒較