

化工技术参考資料

农药丛刊

(内部資料·注意保存)

第 11 号

农用矿物性杀虫杀菌药剂

江苏省工业厅研究所

化学工业部技术司
沈阳化工研究院 合編

1958. 10

目 录

一、毒砂与雄黄	1
1. 信石（亚砷酸）的炼制	1
2. 亚砷酸钠的制造	2
3. 亚砷酸钙的制造	3
4. 巴黎绿的制造	4
二、螢石	5
1. 氟化钠的制造	5
2. 氟硅酸钠的制造	6
3. 氟铝酸钠的制造	7
三、重晶石	8
1. 氯化钡的制造	8
2. 碳酸钡的制造	9
3. 多硫化钡的制造	10
四、硫磺	10
1. 硫磺华	11
2. 硫磺粉	11
3. 可湿性硫磺	11
4. 多硫化物	11
五、石灰硫磺合剂	11
1. 石灰硫磺合剂是怎样调制的？	11
2. 什么原料调制石灰硫磺合剂最好？	12
3. 调制石灰硫磺合剂要注意那些地方？	12
4. 石灰硫磺合剂的有效成分是什么？	13
5. 石灰硫磺合剂的杀虫作用是什么？	14
6. 石灰硫磺合剂怎样使用？	14
7. 石灰硫磺合剂怎样稀释？	14
六、铜制剂	18
1. 波尔多液的调制	18
2. 波尔多粉的制造	18
3. 王铜的制造	18
七、硫酸亚铁	19

农用矿物性杀虫杀菌药剂

江苏省工业厅研究所

一、毒砂与雄黄

利用土产矿石，以最简单的方法试制某些矿物性药剂供农业生产上的需用，在目前我国农药生产与供应不足的情况下，有其十分重要的意义，兹根据一些文献资料，提出如何利用毒砂与雄黄制造砒素药剂的简便方法，以及这些药剂的主要用途，以供参考。

一、信石的炼制：

毒砂与雄黄都是含有砒素的矿石，毒砂是砒、硫磺、铁共生的矿石，故又称硫砒铁矿，雄黄则是一种含有硫化砒的矿石，以毒砂磨粉直接杀虫，未见有何记载，至于利用硫化砒矿直接杀虫，则有石磺毒杀木棉大卷叶虫的初步报告，指出石磺粉有可能用于杀除上述害虫，石磺又称雌黄，亦系硫化砒矿的一种，惟其硫磺含量较雄黄为高，而砒素含量又较雄黄为低，下表即雄黄与石磺的化学成分：

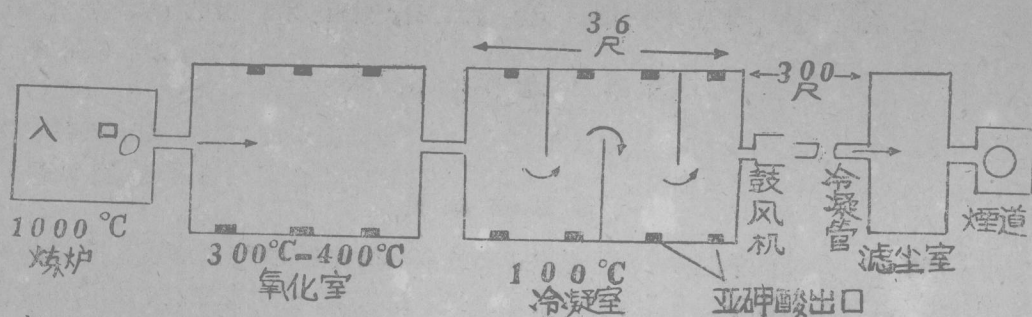
化学成分	雄 黄	石 磺
H ₂ O%	0.02%	0.02%
As%	64.00% As ₂ S ₂ 85.34%	54.30% As ₂ S ₃ 81.55%
S%	28.30% = As ₂ S ₃ 6.96%	36.83% = As ₂ S ₅ 9.58%
其 他 %	7.68%	8.85%

毒砂与雄黄的矿石粉是否能直接用以杀虫，尚有问题；但如以毒砂或雄黄炼制成信石，信石粉不仅可直接用于杀虫或防病，并为制造砒素杀虫剂亚砒酸钠、亚砒酸钙、巴黎绿、砒酸钙、砒酸铅等的主要原料，兹将信石的制取方法简述于后：

湖南省过去用土法将毒砂炼制信石。毒砂先经炼选、锤成大小之块，剔除碓石（不含砒的废石），混以煤、木炭或木材于砒灶烧炼成砒灰，砒灰是以三氧化二砷为主体而夹杂有燃料灰分、烟、硫磺、单体砒物质的混合物，再放置熏灶的“鼓”上加热升华，即得信石。信石俗称砒霜，为红、白、暗红或灰黑色的结晶体。白色者为较纯的亚砒酸（即三氧化二砷），红色者含有微量的硫化砒，灰色者含有单体砒素及其他杂质，用土法烧炼，虽设备简单，装置资金低廉，但此种手工生产方式既耗费人力，又对操作者的健康有严重影响，故宜改用反射炉或马顿氏炉炼烧，较为妥善。

解放后华北、山东等地农民对信石粉有迫切的需要，湖南省乃创始以雄黄炼制，方法颇为成功，生产费用亦大为减低，由雄黄炼制信石粉（亚砒酸），系利用雄黄自燃的性质，使

砷素氧化成为三氧化二砷而升华，硫則氧化成二氧化硫气，雄黄先經拣选，大块可直接入炉，小块与碎末則以黄泥团成3—4寸直径的圆球，起始以焦炭引火，以后加料即可自燃，用鼓风机送入空气以助燃烧，同时将气态的三氧化二砷和二氧化硫导入冷凝室和长约300尺的冷凝管道，使三氧化二砷得有充分的机会凝聚，二氧化硫气則由烟道排出，并可設法加以利用，下图即为由雄黄炼制信石粉的流程装置：



信石粉不能直接用以噴布于植物上以防治病虫害，因为它的水溶性很大，能使植物发生药害，但如用以制作毒餌，撒布田间，对于地下害虫的防治，有卓越的效果。兹举例如下：

1. 螻蛄毒餌：信石粉3两，小米3斤，水2斤。

先把小米放在锅里煮，等到米粒半开时取出晾至半干，把米块搓开，务使米粒分开，加入信石粉，拌匀晾干，即成信谷（亦称毒谷）。信谷3斤可供撒1亩地之用，使用时即将小麦种子与信谷及肥料混合播下，即可以保护幼苗，避免螻蛄的为害。

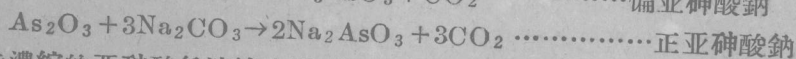
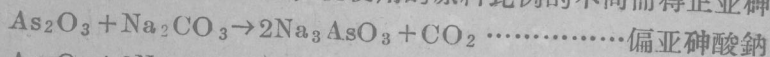
2. 地老虎毒餌：信石粉2两，麦麸3斤，水3斤。

先将麦麸与信石粉充分拌合，緩緩把水加入，随加随拌。拌匀后即成毒餌。傍晚时把毒餌捏成小团分撒在棉田上，毒餌3斤可供撒布棉田1亩之用。

如以信石粉約当种籽量的0.025—0.05%处理麦种，对于小麦腥黑穗病、杆黑穗病及燕麦坚黑穗病等，有极良好的防治效果，麦种須充分干燥，进行拌药，然后經一定期間的貯藏后播种，貯藏期間放置高燥处所，这样对麦种絕對灭害，而且对大小麦的清洁种籽有积极的增产作用。为了增大药物的容积使得微量的信石粉末能够均匀周到地沾着到每一麦粒，可用滑石粉、木灰末甚至消石灰、草木灰或过磷酸鈣来稀釋，然后拌到麦种里去。

二、亚砷酸钠的制造：

将亚砷酸（信石粉）以碳酸鈉或氢氧化鈉溶液溶解，即得不同濃度的商品亚砷酸钠溶液，最濃縮的商品亚砷酸钠溶液比重为2.08—2.14，含有三氧化二砷56%左右，一般的商品平均比重为1.47，含有三氧化二砷30%左右，此类商品含有大量的杂质，故呈灰黑色，商品亚砷酸钠为正亚砷酸钠（ Na_3AsO_3 ）和偏亚砷酸钠（ NaAsO_2 ）的混合物。若以亚砷酸钠与碳酸鈉或氢氧化鈉溶液反应，視使用的原料比例的不同而得正亚砷酸钠或偏亚砷酸钠。



制造濃縮的亚砷酸钠溶液應該以偏亚砷酸钠反应方程式为計算原料的根据。在附有攪拌器的反应槽內，加入計算量的亚砷酸钠和碳酸鈉溶液，溶液的濃度以不超过含有碳酸鈉50%为度，并預先加热至50°C，为了加快反应速度，可以用氢氧化鈉15—20%代替碳酸鈉，反应温度为90°C—95°C，時間約需5—6小时，所得成品含三氧化二砷应不少于52%，或以氢氧化鈉1.4斤与亚砷酸4.0斤混合，加水溶解至每1升溶液重約0.3斤，亦得含有三

氧化二砷 40% 左右的亚砷酸钠溶液。

亚砷酸钠的主要用途为配制毒饵用以毒杀地下害虫，或配制蝇类的诱杀剂或毒蚁的糖饵。例如：

1. 螻蛄、粘虫（行軍虫）、切根虫的毒饵：麦麸 20—25 分（重量），亚砷酸钠濃縮溶液 1 分，糖蜜*或紅糖 4 分，水 16 分。

将以上材料拌合均匀，晾干至易于分散的程度，在晴天傍晚撒布田间以收诱致毒杀之效，用毒饵防治粘虫。当虫栖息于植物上时，效果不大，当其迁移和缺乏食物时则收效显著。

2. 蝗虫毒饵：亚砷酸钠 1.25 分，诱致性物质* 100 分，水 50—100 分。

将以上材料合匀，晾干备用，可长期保存以应急需。每公顷（15 市亩）约用于毒饵 20 公斤。亚砷酸钠亦为强烈的蝗蝻触杀药剂，0.2—0.3 水溶液可作喷射剂使用以灭除蝗蝻，每公顷用溶液 300—800 公斤。

3. 蝇类毒饵：亚砷酸钠 2%，麦芽糖或糖 48%，水 50%。

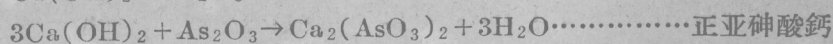
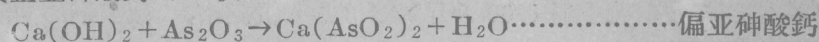
毒饵可置浅盘内，上盖以大网眼的金属网，以免家畜误食中毒。

商品濃亚砷酸钠溶液（比重 2.08—2.14）稀释 100 倍，每亩施用 400 升左右，可作为除草剂，如以稀释 10 倍的溶液每 12 平方尺施用 1 升，可将土壤中生物完全灭绝，在第二年植物亦极少可能生长。防治地面以下或接触地面部分的木质建筑物的白蚁，可用 10% 的亚砷酸钠溶液围绕木材接触的土壤，此法应用于南方无地下室的木材建筑颇为有效。

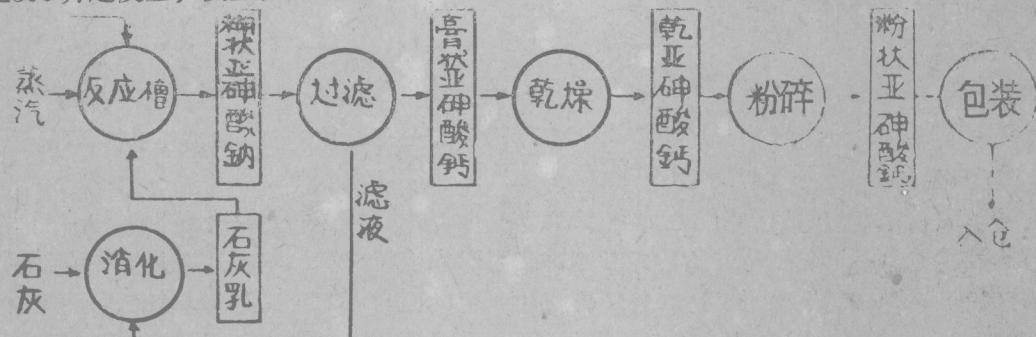
三、亚砷酸钙的制造：

亚砷酸不能直接撒布于植物，因水溶性大，有药害，而亚砷酸钙虽对植物亦易引起药害，但能适用于对亚砷酸有强大抵抗能力的农作物，制造方法亦简单。自行煮制亚砷酸钙可将亚砷酸（粉体）1 斤，生石灰 2 斤，水 16—40 斤煮沸半小时，加水稀释至 400 斤，即可作喷射药用。

亚砷酸钙在苏联为极重要的撒粉用的胃毒药剂之一，制造成本低廉，用途亦极广泛，早已大规模制造，制造亚砷酸钙的目的在于形成偏亚砷酸钙， $(Ca(AsO_2)_2)$ ，如使用过量石灰则生成正亚砷酸钙 $(Ca_3(AsO_3)_2)$ ，其反应如下：



如以純三氧化二砷計算，每 640 公斤的三氧化二砷应与每斤含有 130 克純石灰的石灰乳 2390 升起反应，反应温度为 $90^\circ C$ ，时间为半小时，其制造程序如图：



*糖蜜即由紅糖精制白糖時之残余物。

*诱致性物质为麥麸，向日葵或其他餅渣，米糠，厩糞，鋸屑等另加香油，糖或其他有香味的物质。

苏联生产的亚砷酸钙的规格为：

1. 三氧化二砷 (As_2O_3) 不少于 62%。
2. 游离石灰 (CaO) 不多于 1%。
3. 游离三氧化二砷 (As_2O_3) 不多于 0.5%。
4. 水分 (H_2O) 不多于 1%。
5. 貌似密度 900—1000 克/升。
6. 细度 95% 可通过 200 号筛目。

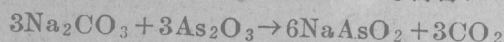
亚砷酸钙对作物易生药害，但杀虫效力则极强大，例如防治针叶树森林害虫，每公顷可撒粉 8—20 公斤，飞机撒粉防治蝗虫，每公顷仅需 3—5 公斤，并可以用亚砷酸钙代替亚砷酸（信石粉）或亚砷酸钠配制毒饵以毒杀蝗蛹或地下害虫。

四、巴黎绿的制造：

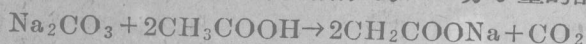
在苏联巴黎绿曾被认为是最优良的杀虫药剂之一，大量用于防治果树蔬菜害虫，配制毒饵防治地下害虫，飞机撒布水面以灭除蚊幼虫，拌种以防治作物的黑穗病等。

巴黎绿的制造大致可分两步：

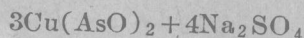
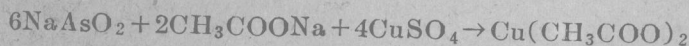
1. 含有醋酸钠的偏亚砷酸钠溶液的制备：



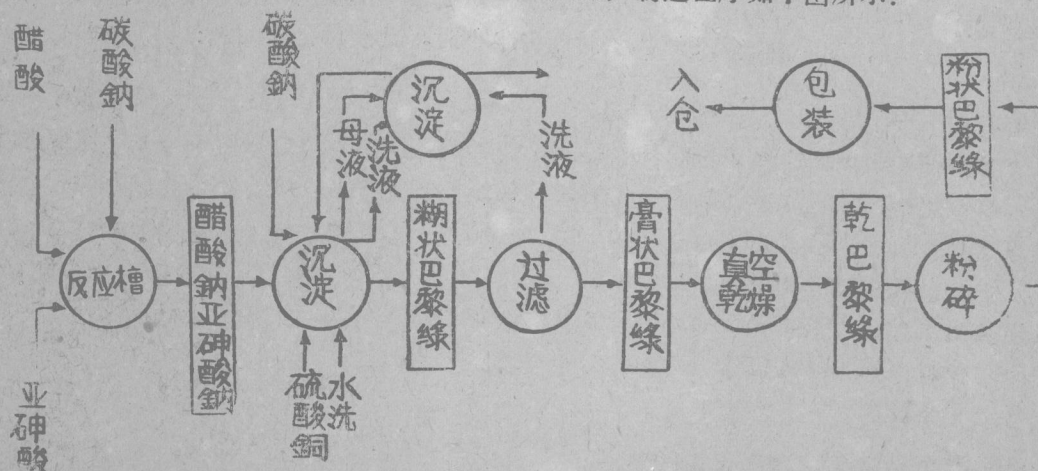
在配料时多用 1 分子量的碳酸钠，另加 2 分子量的醋酸中和。



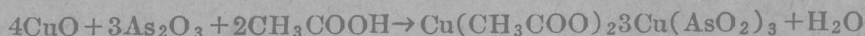
2. 巴黎绿的沉淀：



在附有搅拌器的反应槽内（容积 6 立方米），先行注入冷水以蒸汽管加热至 45°C 放入碳酸钠 640 公斤，加热至沸使碳酸钠溶解，加入亚砷酸 900 公斤，温度保持 95°C — 100°C ，时间不少于 1 小时，使形成偏亚砷酸钠，最后加入醋酸（900 克/升）213 公斤以中和多余的碳酸钠，以蒸汽逐出形成的二氧化碳气，然后将它输入巴黎绿沉淀槽（容积 6.7 立方米），保持温度 95°C — 96°C ，将含有硫酸铜 1600 公斤的溶液加入沉淀槽，硫酸铜的溶液亦需预热至 95°C — 96°C ，反应时间应不少于 1 小时，以上所用原料均用纯品计算，过滤水洗两次使硫酸钠去尽，用低温真空干燥，最后磨粉即得成品，制造程序如下图所示：



如以氧化銅 314 分，亞砷酸 586 分，醋酸 118 分，共同煮沸回餾 2 小時，亦能得到合乎規格的巴黎綠，其反應式如下：



巴黎綠晶體的比重甚大，與水混合後極難得到一良好的懸液，沉降極速，故在噴射時必須急劇攪拌以求懸浮均勻。一般商品除保證三氧化二砷的含量在 55% 以上，水溶性亞砷酸在 3.5% 以下外，並須保證粉粒的細度每 1 公斤須占容積在 724 毫升以上，蘇聯所規定的巴黎綠規格為：

	一 等	二 等
1. 亞砷酸 (As_2O_3) 不少於	53.0%	51.5%
2. 氧化銅不少於	28.5%	28.1%
3. 醋酸酐不少於	8.0%	7.0%
4. 水溶性亞砷酸不少於	3.0%	4.0%
5. 細度殘留在 6400 孔/平方厘米的篩上不得多於 4 %		

巴黎綠為一強力的胃毒藥劑，對於植物的毒害亦大，故一般作噴射用的濃度，加水量應以不小於 400 倍為原則，無核果樹如蘋果、梨、葡萄，蔬菜如馬鈴薯等植物對於亞砷酸有較大忍受力，可以使用巴黎綠，使用於嬌嫩的果樹如桃樹或其他果樹的嫩芽，每 2 斤水只加巴黎綠 0.67—0.75 克，一般的果樹可用 1—2 克，在任何情況下，皆應另加消石灰以保證安全，用巴黎綠撒布水面防治蚊幼蟲時，須先以極細炭粉或細土混合稀釋，如混合劑含有 1% 的巴黎綠，每亩的水面使用巴黎綠 5 兩即是生效。

至於以亞砷酸為原料製造砒素殺蟲劑砒酸鈣、砒酸鉛等：我國湖南農藥廠，沈陽農藥廠等均有具體生產資料可供參考，故不詳述。

(這份資料中的絕大部分內容系摘自黃瑞綸著“殺蟲藥劑學”一書，該書系 1956 年北京財政經濟出版社出版。)

二、螢 石

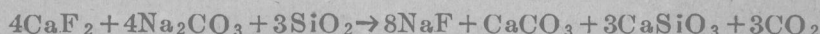
螢石是一種含有氟素的礦石，它的主要成分是氟化鈣，氟化鈣對於農作物非常安全，但殺蟲效力很低，因此必須用以制成其他氟素殺蟲劑，方能發揮它的應有作用。常用的氟素殺蟲劑有氟化鈉，氟矽酸鈉及氟鋁酸鈉三種，均能直接或間接以螢石作原料進行生產，茲將三種氟素殺蟲劑的制法及主要用途簡述於后：

一、氟化鈉的製造：

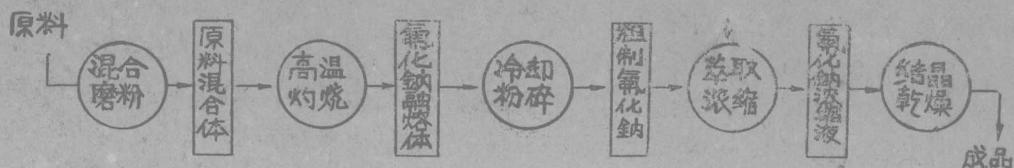
過去山東農藥廠以螢石為原料製造氟化鈉，曾進行過中間工廠的生產，其法如下：

1. 原料：螢石，碳酸鈉（純鹼），石英（二氧化矽）。

2. 化學反應：



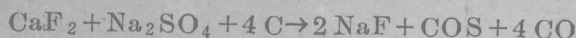
3. 生產流程：



4. 制造方法：将萤石 (CaF_2 60%) 纯碱 (Na_2CO_3 90%) 石英 (SiO_2 98%) 的分子比依 1:0.9:0.6 配合混合磨粉，在反射炉内灼至 850°C ，融熔 1 小时，反应即告完成，冷却磨粉得粗制氟化钠，其中氟化钠含量为 37%。

以 10—11 倍的水量加于粗氟化钠粉中，在 40°C 以上搅拌抽提一日后氟化钠的抽率在 93% 以上，抽出液浓度（氟化钠含量）一般为 3%，浓缩、结晶、干燥即得氟化钠晶体。

如以萤石与硫酸钠（芒硝）和炭共同灼烧，亦得氟化钠。



原料的配合比例为 $\text{CaF}_2 : \text{Na}_2\text{SO}_4 : \text{C} = 1 : 1.45 : 5.8$ ，其中硫酸与炭的实际使用量超过理论量的 45%，在 870°C 下灼烧半小时，即得粗制氟化钠，氟的回收率为 82.9%。

氟化钠为白色粉末，比重 2.76，熔点 980°C ，极易溶于水（4%），故不宜直接用作喷射剂，但为良好之蜚蠊药剂或代替亚砷酸以作毒饵（过去山东直接用粗制氟化钠代替信石粉防治螻蛄，亦有良好效果，但在多雨季节，药效往往不能持久），亦可用作以防除蟻类，禽虱，衣魚等。故其效用常限于家庭害虫及禽畜害虫的防治。例如：

1. 蟬螂粉：氟化钠 10%，除虫菊粉 10%，糊精 80%。

* 可以不用除虫菊粉，如加入 10% 的除虫菊粉，则药效格外迅速。

将药粉撒布遍虫之居处，使与虫有充分接触机会，施药周到，可保持一年内无虫发生。

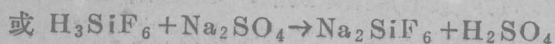
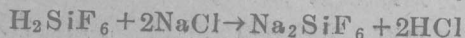
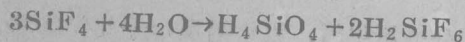
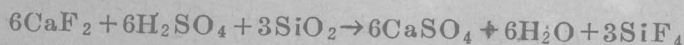
2. 防治禽虱：将上述药粉撒布在鸡禽的头、颈、胸、腹、背部，两肢及肛门附近，4 天后即可将虱子全部杀死，可保持鸡禽一年无虱，药粉 1 磅可用鸡百只。

二、氟硅酸钠的制造：

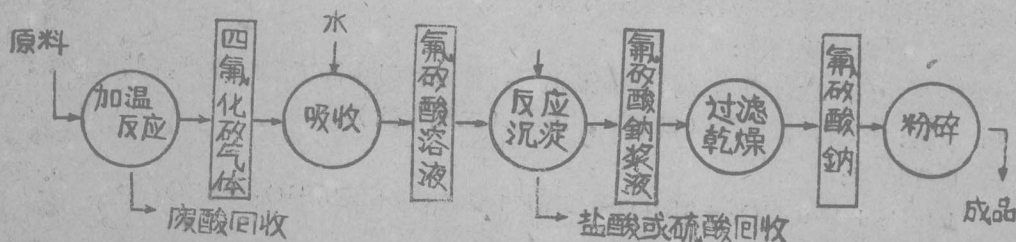
氟硅酸钠原为制造过磷酸钙的副产物，山东农药厂过去亦曾利用萤石为原料，进行试制。其法如下：

1. 原料：萤石、硫酸、石英、氯化钠（或硫酸钠）。

2. 化学反应：



3. 生产流程：



4. 制造方法：螢石粉（含氟化鈣 84.75%）与石英粉（純度 98% 以上）按 1:1.25 的当量比混合置生鉄反应容器內，緩緩注入濃硫酸（当量比 1.32），将反应器加溫保持在 15°C—200°C，并加攪拌。此时即产生四氟化矽气体。由反应器上部之出口处用减压将其导入水中，即得 5—6% 的氟矽酸溶液，氟化鈣之分解率达 70% 以上，硫酸之利用率达 50% 以上。加 1.5 倍理論量之食盐（或芒硝）于氟矽酸溶液，充分攪拌，即生成氟矽酸鈉沉淀，然后过滤，洗滌，干燥，磨細。

氟矽酸鈉为白色粉末，比重 2.679，在水中的溶解度約为 0.8%，其饱和溶液的酸碱度（pH 值）为 3.2。噴射于植物上有时能发生严重的药害。苏联氟矽酸鈉規格，計分三級：

品 級	1	2	3
氟矽酸鈉 (Na_2SiF_6)，不少于 (%)	95	93	98
游离酸，以盐酸計，不多于 (%)	0.2	0.3	0.9
氟化鈉 (NaF)，不多于 (%)	3	5	—
水分，不多于 (%)	1	1.2	5

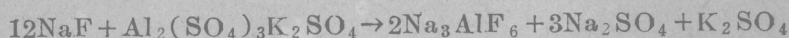
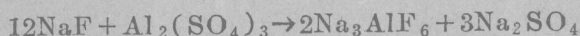
在苏联氟矽酸鈉常用作一般性的胃毒药剂，作撒粉剂时，每公頃（15 市亩）使用量为 8—15 公斤，作噴射液剂使用的濃度为 0.5—1%。配制毒餌每 10 公斤毒餌約用氟矽酸鈉 400—800 克。氟矽酸鈉最大用途为代替亚砷酸制备毒杀蝗虫、螻蛄、大蟋蟀、鼠类的毒餌，也可以代替氟化鈉毒杀蜚蝨。我国过去曾用氟矽酸鈉在皖、豫等省治蝗，据当时的报导用氟矽酸鈉 4 分，麦麸 100 分，水 100 分等材料所配成的毒餌，4 小时以内跳蝻死亡率为 92%，对于 2—3 齡的跳蝻最为有效。氟矽酸鈉常用于防治羊毛的蠹虫，羊毛对于氟矽酸鈉有强大的結合力，使用极稀薄的溶液即可获得长久的效果。

三、氟鋁酸鈉的制造：

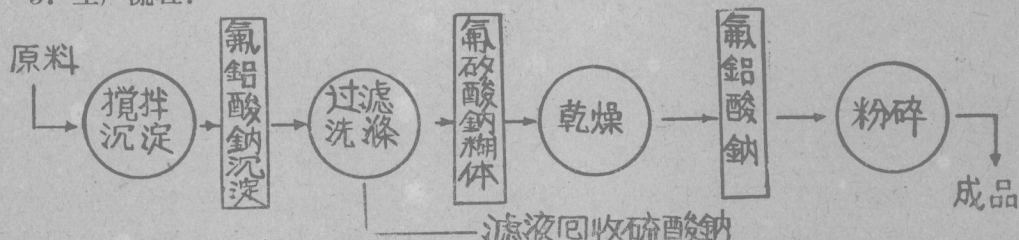
华东农科所与山东农药厂曾合作对氟鋁酸鈉进行过小型及中型的試制研究，其法如下：

1. 原料：氟化鈉，硫酸鋁（或明矾）。

2. 化学反应：



3. 生产流程：



4. 制造方法：将氟化鈉与硫酸鋁（或明矾）分别溶于水制成 2.5—3.0% 的氟化鈉溶液与 24% 的硫酸鋁溶液（或 7.0—7.5% 的明矾溶液），以 10.5:1 的分子配合比例混合，在室溫下反应，使硫酸鋁与作用液的酸碱度（pH 值）为 4—5，明矾作用液的酸碱度为 6，攪拌 5 分钟，放置过夜，然后过滤洗滌，于 100—110°C 干燥，磨細。生成的氟鋁酸鈉中氟素含量均在 50% 以上，氟素沉淀率达 95% 左右。

氟鋁酸鈉为白色粉体，比重 2.95，不溶于水（25℃ 时为 0.061 克/100 毫升），性质稳定，对于植物非常安全，而对于多种咀嚼口器害虫则有未除功效。例如以 1:140—270 的氟鋁酸鈉水悬液可以防治菜青虫，跳蚜虫，豆瓢虫，苹果蠹虫之类，以 1:33—85 氟鋁酸鈉粉剂则可以防治甘蔗螟虫，守瓜虫，天蛾幼虫等。应用本剂防治某些鳞翅目幼虫，效力特大。

主要参考资料：

1. 山东农药制造厂：氟化鈉之制造研究总结报告（1950年）
2. 山东农药制造厂：氟鋁酸鈉制造研究之初步报告（1950年）
3. 华东农业科学研究所：氟鋁酸鈉研究总结报告（1950年）

三、重晶石

重晶石的主要成分为硫酸鋇，它虽不能直接用作农药，但为制造氯化鋇与碳酸鋇之原料，根据苏联报导：含有 1—4 % 的氯化鋇水溶液，能歼除多种农作物上的害虫，例如甜菜上的象鼻虫与螟蛾，三叶草，茵陈及其他野草上的螟蛾，还有甘蓝，黄瓜，甜菜，蕃茄，西瓜以及甜瓜上的跳蚜，蚱蜢，象鼻虫以及其他害虫。当使用氯化鋇溶液喷洒到受害的植物上时，害虫即被杀死而植物则能够正常生长。碳酸鋇则能用于消灭谷仓害虫，并能杀除齧齿类动物，兹将氯化鋇与碳酸鋇的制造方法，分述如后。

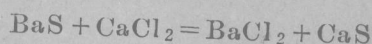
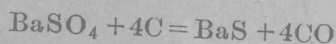
一、氯化鋇的制造：

在苏联氯化鋇是采用氯化鈣法与盐酸法两种方法进行生产的。

1. 氯化鈣法：

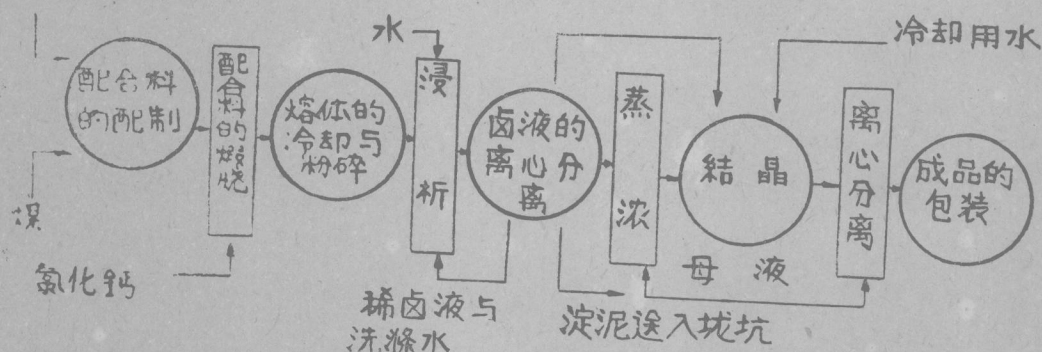
(1) 原料：重晶石，煤，氯化鈣。

(2) 化学反应：起初是煤与重晶石相作用将它变为硫化鋇，再与氯化鈣发生反应生成氯化鋇。



(3) 生产流程：

重晶石



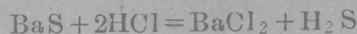
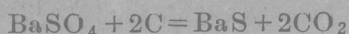
(4) 制造方法：配料时根据重晶石中硫酸鋇的含量及煤中的碳含量依照反应式的理论量来配合的。氯化鈣的用量则按理论量过量 15%。制取氯化鋇熔体时，把粉碎的颗粒大小为 0.5—5.5 毫米的重晶石及煤的配合料装进筒式机械炉内，装料后使炉以每分钟 1—3 转的速度回轉，然后由注液口逐渐注入每斤含有 600—700 克氯化鈣的溶液。装料后的两小时内，使炉内的温度保持在 750—780℃，此时即进行水分的蒸发与配合料的熔融，俟过程将要结束时，把温度升高至 1100℃，其间熔融的物料剧烈地发泡。在 1100—1200℃ 的温度下，经过 1 1/2 小时，氯化鋇的生成及反应即行终止。然后将熔体粉碎，浸析，结晶，干

燥，氯化鋇的得率为 88—90%。

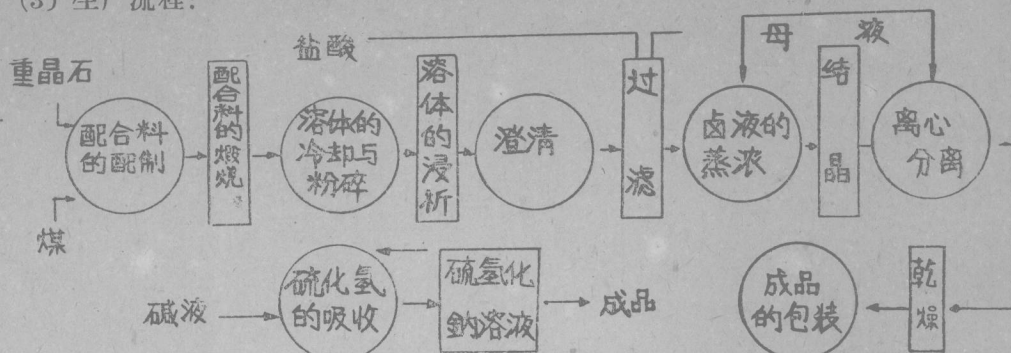
2. 盐酸法：

(1) 原料：重晶石，煤，盐酸。

(2) 化学反应：



(3) 生产流程：



(4) 制造方法：盐酸法生产氯化鋇是根据先制取硫化鋇的溶体，随后再用盐酸处理。故在制取硫化鋇溶体的方法上是和氯化鈣法相似，是在筒式机械炉中 1000°C 的温度下进行，硫化鋇溶体由炉内取出后，将其冷却，粉碎，在木制反应器中用盐酸分解，然后經澄清、过滤、蒸浓、結晶、分离、干燥等步骤即得。

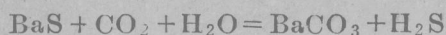
二、碳酸鋇的制造：

应用最广的方法有两种：

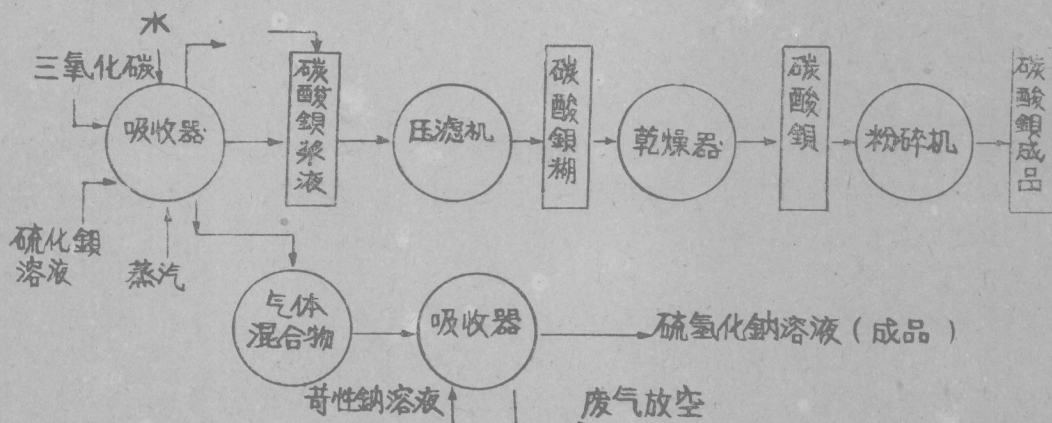
1. 由硫化鋇与二氧化碳制取：

(1) 原料：硫化鋇、二氧化碳。

(2) 化学反应：通二氧化碳于硫化鋇的水溶液中，此时发生如下反应：



(3) 生产流程：



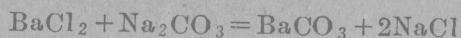
(4) 制造方法：把含有不少于每升 160 克硫化鋇的溶液加热到 40°C，并于其中通进二氧化碳，送进吸收器内的气体混合物中，二氧化碳的含量应该不少于 20%，碳酸鋇的沉淀便很快析出，二氧化碳气体浓度越高，则生成碳酸鋇的反应就越快，也越完全。沉淀经过洗涤，过滤，干燥即成成品，包装出售。为了使二氧化碳的吸收完全，可用两只或三只吸收器

连接起来，由第一个吸收器放出来的硫化氢及未反应的二氧化碳，一起进入第二个吸收器，然后进入第三个。

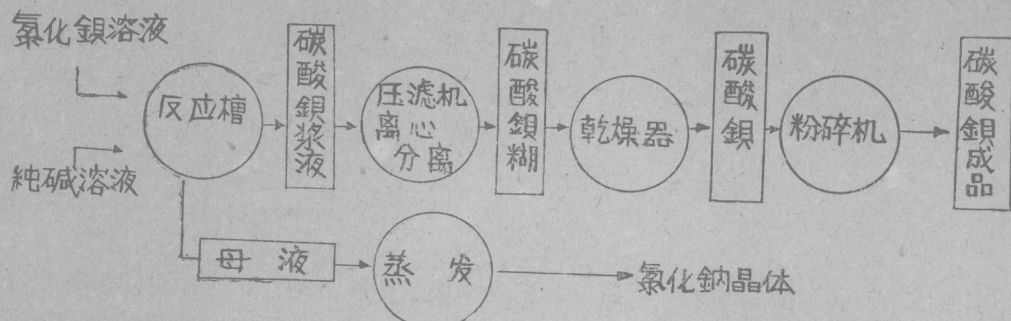
2. 碳酸钠法制取：

(1) 原料：氯化钡、碳酸钠（纯碱）。

(2) 化学反应：在制造氯化钡的工厂中，采用碳酸钠法制取碳酸钡。将氯化钡卤液与纯碱溶液混合，此时发生如下反应：



(3) 生产流程：



(4) 制造方法：先把纯碱溶解于加热到 50°C — 60°C 的水中制备出纯碱溶液。在装有机械搅拌器的钢制反应槽中用含有 50—250 克/升氯化钡的卤液与含有 50—135 克/升碳酸钠的纯碱溶液加热到 60°C — 70°C 进行反应，纯碱过量 2—3 %。碳酸钡即沉淀而出，将沉淀析离，氯化钠留在溶液中，把溶液析出，用热水洗涤沉淀数次，然后分离，干燥与粉碎，母液中的氯化钠，可以蒸发精制。

三、多硫化钡的制造：

多硫化钡可以代替铜制剂，在这方面民主德国有很多经验，苏联曾进行过试验，证明其有用。生产方法甚简单，将硫化钡磨碎和硫磺粉一起烧融，溶于水中即得。这种方法苏联已有一些经验和资料，值得注意。

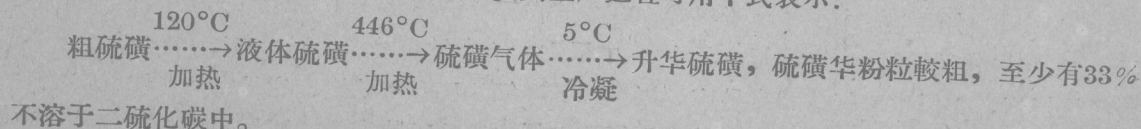
(这份资料系根据“无机杀虫杀菌剂制造”中译本编写，该书系1957年北京化学工业出版社出版。)

四、硫 磺

硫磺块是制造农药的重要原料之一，硫磺制剂不仅可用于杀虫，但亦为防治植物害虫的药物。利用硫磺块经过简单加工制成的硫磺制剂有硫磺华、硫磺粉、可湿性硫磺、多硫化物等。兹分述于后：

一、硫 磺 华：

硫磺华亦称升华硫磺，为无定形粉粒状体，粉粒直径为 10—100 秒 (u)，在 30°C — 35°C 之间蒸发。制造时以硫磺块打碎放入溶解锅中，熔化成液体硫磺，然后用管子导入升华锅中，此两锅用一个煤火炉加热，液体硫磺在升华锅中受热气化，通入冷凝室，受冷凝成微细的粉粒，沉集于室底，即为硫磺华成品。其生产过程可用下式表示：



二、硫磺粉:

硫磺粉为结晶形体, 粉粒直径自 5—25, 在 24°C—26°C 間蒸发, 系将硫磺块打小, 然后置入通有二氧化碳气的粉碎机中研磨, 过筛而得。約 3—7 % 不溶于二硫化碳中。

硫磺华或硫磺粉的粒子, 均有聚結性質, 如直接用以撒布到农作物上去, 粉体不能均匀分散, 影响药效。故如欲用作粉制撒布时, 必需加入 5 % 的高陵土, 3 % 的磷灰石粉或 1 % 的碳酸镁粉, 充分混合, 使其松散成为一种易于流动而能作撒布的粉剂, 称为調剂硫磺。其他如砷酸铅, 消石粉等亦同样有松散硫磺粉粒的作用, 以配制調剂硫磺。

三、可湿性硫磺:

硫磺粉粒, 不易为水湿润, 因此不能与水調合成为悬液噴洒, 硫磺华或硫磺粉如作为液剂洒布时, 可加入骨胶, 大豆酪等混合, 即成可湿性硫磺, 放到水中, 就能成很好的悬液, 在乡村中可以牛胶 4 两溶于 5 斤水中, 加入硫磺粉或硫磺华 5 斤, 充分攪合均匀, 然后用水稀釋达所需的濃度, 国外制造的可湿性硫磺多以硫磺粉与大豆酪或其他湿润剂 (用量約 0.2%) 先行拌合, 干燥磨細, 再經风选而得。細度至少有 95 % 通过 325 号篩, 一般作为杀虫或杀菌用的悬液濃度約为 0.6 %。

可湿性硫磺与調剂硫磺为杀菌及杀螨剂, 其杀菌效果与細度及气温有密切关系。大抵粉粒愈小以及气温愈高則药效愈大; 但气温过高时亦容易造成药害。可用于防治葡萄白粉病, 瓜类白粉病, 桃等粉霉病等。

四、多硫化物:

硫磺粉或硫磺华經常用以加工成为多硫化物使用, 最常見的一种为多硫化鈣 (即石灰硫磺合剂), 其調制方法詳見附件。其次如多硫化鋇, 已于重晶石部分談及, 国外尚有用以加工成为多硫化鈉使用者, 其制法如下:

多硫化鈉亦称“可溶性硫磺”, 系将硫磺粉或硫磺华与純碱等量混合, 在高温炉中熔融, 然后冷却磨細即成。

多硫化物常用于防治介壳虫、紅蜘蛛及其他螨类, 对于多种植物病害, 亦有良好的防治效果。

五、石灰硫磺合剂

石灰硫磺合剂是 1821 年由 Gooxgo Roertson 氏开始应用, 他是用石灰与硫磺混合液防治梨病, 1833 年 W konrich 氏又創制自煮式防治葡萄的病害, 1851 年法国 Grinsch 氏又开始用于防治羊虱, 以后又用防治果树介壳虫, 自 1900 年以后始广为应用, 除能治許多病害外, 对于軟体昆虫如介壳虫以及紅蜘蛛等均甚有效。

一、石灰硫磺合剂是怎样調制的?

石灰硫磺合剂調制的方法有煮沸、自煮和不煮三种, 自煮和不煮两种方法由于杀虫效力太低, 目前多不采用, 仅煮沸方法目前最为盛行, 效果亦大。煮沸方法配合比例有下列数种:

等量式: 生石灰 1 斤, 硫磺粉 1 斤, 清水 8—10 斤。

倍量式: 生石灰 1 斤, 硫磺粉 2 斤, 水 8—10 斤。

半量式: 生石灰 2 斤, 硫磺粉 1 斤, 水 8—10 斤。

調制石灰硫磺合剂, 方法除掉大規模制造时用密閉方式, 并加高压进行外, 一般小規模制造都是先把生石灰放在鍋里加少量热水使其溶化, 然后調成糊状再把全部水量 (热水)

加入用火煮沸，如果生石灰加水后不能完全溶化，把全部水量加入用火煮沸亦可溶化（指未燒好的一种而言）在生石灰完全溶化后慢慢把硫磺粉篩石灰水中并不断攪拌与繼續燒开，待硫磺粉全部加入以后再煮一点到两点鐘，原液即由黃色变成桔紅色或赤褐色，此时即应停止加热待其澄清后取其上部澄清液加水稀釋后即可应用，不过在煮沸期間其因蒸发而損失的水量必須随时用热水补足，否則水量蒸发过多很难制成良好原液。

調制石灰硫磺合剂的另一种方法就是在石灰溶化后把硫磺粉加入做成硫磺糊，同时把余水加入并不断攪拌与燒开，待燒至一点半鐘左右亦成。所謂硫磺糊就是把硫磺粉加入剛溶化之热石灰乳中調成糊状使之不結疙瘩即成。

二、什么原料調制石灰硫磺合剂最好？

原料的好坏与所制成的石灰硫磺合剂濃度的高低关系最大。原料好，濃度高有效成分多。原料坏，濃度低有效成分少。所以原料的选择非常重要。

1. 生石灰：石灰必須选用新鮮而无夹杂物的块收，生石灰这种石灰在加入少量水分以后，馬上就能全部溶化成为粉状，一驗即知假設内部含有砂砾石块或沒有燒好的石灰加水后不能完全溶化，此种石灰不适于調制石灰硫磺合剂。

2. 硫磺：硫磺有硫磺华与硫磺粉之别，硫磺华系在炼硫磺时所升之华，含硫磺量最高粉亦最細，普通用一平方英寸制成三百二十五孔的篩子可以篩过此种硫磺华，为調制石灰硫磺合剂最好的原料。硫磺华普通葯房均有出售，不过其价格較一般所售之硫磺粉为高。硫磺粉的制成可分两类，一类是由硫磺矿提出后先制成硫磺块，然后再磨成硫磺粉，此种硫磺粉所含硫磺量虽不差硫磺华，但硫磺含量亦甚高，山东所产之硫磺即属此类，另一类是由原矿区采出之硫磺块，直接用以磨成硫磺粉，此种硫磺粉所含硫磺量頗有差别，有的杂质較多，有的杂质較少，东北所产之硫磺块即属此类，杂质較硫磺磚为高。

硫磺中所含之杂质多少非仅与制成之石灰硫磺合剂濃度大有关系，即磨成之粉粒大小亦有关系，杂质愈少磨出之粉粒亦愈小，相反的來說杂质愈多磨成之粉粒亦愈大。

硫磺粉的磨制方法与粉粒磨成的粗或細关系极大，一般用机器磨成者粉粒最細，用土法磨出者較粗，同时还要看篩子的粗細，在国内現阶段情况下，用土法制成者較多。

石灰硫磺合剂制成的好坏与硫磺純度的高低及粉粒的粗細关系最大，純度高粉粒細制出之石灰硫磺合剂濃度即高，相反的來說純度低粉粒大。由于用量不够和硫磺不易与石灰起化学变化，制成之石灰硫磺合剂濃度即低。所以調制石灰硫磺合剂所用之硫磺最好能用純度較高，粉粒較細者，否則用量必須加多或减少水量。由于一般小規模制做，非仅不能密閉和沒有压力，而硫磺亦因煮沸而消失一部分。

3. 水：調制石灰硫磺合剂的水最好用清洁軟水，如无軟水，硬水亦可勉强，但必須清洁。

三、調制石灰硫磺合剂要注意那些地方？

1. 生石灰（石灰块）在使其溶化成石灰粉时所用的水最好能用热水，同时在加水使其溶化时，必須慢慢少加，不可一次即加入許多，致使溶化不好，且粉粒亦粗，对調制石灰硫磺合剂濃度上頗有影响。

2. 生石灰乳化后，加入余水时，最好的用热开水，不用冷水。

3. 硫磺粉在加入石灰水中时，如有篩子，最好用篩子慢慢篩入，并不断攪拌，如无篩子，最好乘热将硫磺粉逐步調勻成糊状，使之不結疙瘩，然后再加入余水并不断攪拌。

4. 三种配合比例最好用倍量式的一种，由于制成之原液濃度較高，可以增加稀釋倍

数，减少用柴成本。

5. 在硫磺加入石灰水中以后，要测量水的深度，以便随时补足其因煮沸蒸发而损失的水量，不过在快煮成功时，最后一次水量不要再加。

6. 煮石灰硫磺合剂的火力愈强愈加尤以用粉粒较粗的硫磺粉时，更要注意，由于火焰大，石灰与硫磺的化学变化才能起最大作用。

7. 在煮制石灰硫磺合剂时，必须时时用力搅拌。

8. 煮沸时间必须在一小时以上，但亦不能超过两小时，同时应注意由黄色变到赤褐色时为止，过短由于石灰与硫磺不能全部起化学变化，因之浓度不太大，增加成本，过长则生成之硫代硫酸钙分解成游离硫磺而沉淀。因之减低其有效成分。

9. 调制石灰硫磺合剂所用之锅，宜用磁锅、铝锅或旧铁锅，至于铜锅及新铁锅万不可用，就是用铜补过的铁锅亦不能用。

10. 锅的容积比药液大一倍，以免煮沸时流于外面而损失。

11. 药液煮开以后，上面时常发生泡沫，如能加入极少量食盐即可消除。

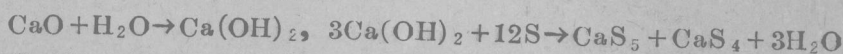
12. 制成的原液，必须沉淀后去掉下面的渣滓，然后方能稀释，应用或贮藏，由于渣滓不除掉，喷到棉叶上很容易发生药害。

13. 做好的原液如果当时不用，必须密闭勿使漏气，不能与空气接触，如能在原液上加一薄层洋油，放在不透光处，最好冬天不能使其冻冰，如此可以贮藏一年以上。

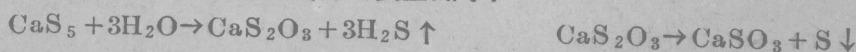
14. 鉴定石灰硫磺合剂的好坏，普通用肉眼检查即可知其大概，一般都呈赤褐色，并且没有沉淀物，发生有强烈臭味，贮藏之原液上面不结厚膜，以波美式比重表量之在30度以上35度以下，不过浓度高时，常有结晶状沉淀，因此用时必须用火加热溶化后才能稀释。

四、石灰硫磺合剂的有效成分是什么？

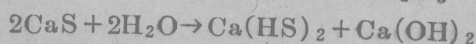
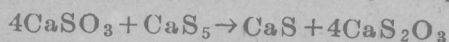
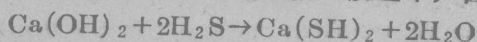
石灰硫磺合剂系碱性反应，主要有效成分有五硫化钙 CaS_5 ，四硫化钙 CaS_4 ，及少量之一硫化钙硫代硫酸钙 CaS_2O_3 ，亚硫酸钙 CaSO_3 ，及硫化氢钙 $\text{Ca}(\text{HS})_2$ 与游离硫磺等普通调治原液时，其化学变化如下：



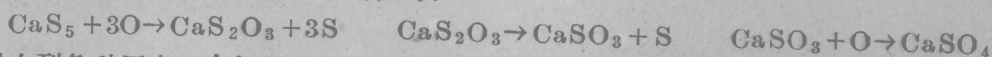
若煮沸时间过久，则五硫化钙分解反应如下：



上列反应中硫化氢虽系气体能飞散空中，但遇游离之氢氧化钙又起变化如下：



石灰硫磺合剂在喷散后主要化学变化为：



根据上列各种反应，在气候干旱和降雨少的时候，石灰硫磺合剂起分解作用，植物上硫代硫酸钙游离硫磺亚硫酸钙等堆积甚多，因之化学变化复杂，效力逐大，为增高有效期间对病害效用一般可维持半月以至1月。

在石灰硫磺合剂做成后，时常有起沉淀现象，原因不外：

1. 煮沸时间太久，产生酸代硫酸粉硫代硫酸钙分解即有游离硫磺沉淀。

2. 调制时用硫磺分量太多，致原液中有多量游离硫磺存在，乃起沉淀。

3. 调制时用石灰分量太多，致原液中有多量四硫及五硫化合物等化合物易于结成桔黄

色的針形結晶，在過濾原液中冷后，即可看到。

4. 制成原液与空气接触过久，起氧化作用，因之生成游离硫磺而起沉淀。

5. 所用石灰中如果含有氧化鎂 (MgO) 时則石灰与硫磺之化合物均变为鎂硫化合物而起沉淀。

五、石灰硫磺合剂的杀虫作用是什么？

1. 还原作用：石灰硫磺合剂喷射后所含多硫化鈣及硫代硫酸鈣吸收空气中氧气而变为亚硫酸鈣及硫酸鈣，此等硫酸鈣将虫体完全封閉，使氧气不但不能进入虫体内，且夺取虫体内部之氧气或氧原子，虫体因缺乏氧原子致死。

2. 腐蝕作用：石灰硫磺合剂除有碱性外，再加喷射后，由化学变化所成之亚硫酸鈣、硫代硫酸鈣及其他硫酸盐等均有强烈的碱性，虫体被碱性腐蝕遂致死亡。

3. 氧气中毒作用：石灰硫磺合剂喷射后受空中氧气及碳酸气之作用，遂生亚硫酸及硫化氢体，虫体中此种气体之毒后，遂致死亡。

4. 石灰硫磺合剂喷射后所起之化学变化生成游离而微細之硫分子粒亦有杀虫作用。

六、石灰硫磺合剂怎样使用？

本剂用于防治棉花紅蜘蛛頗为有效，并且非常經濟，每亩防治一次用 2—5 角即够，所用濃度以波美氏比重表計算由 0.2—0.1 度均可杀死紅蜘蛛，在冬季如果用于防治寄住植物上越冬紅蜘蛛則須 5 度始发生效力，普通連續喷射次数愈多粘着力愈强，杀虫效力亦愈大，用水稀釋时，必須用清水，如含有酸性盐頗易起分解作用，效力即行减低，在夏秋季棉花生长期中所用深度不能超过 0.4 度，超过則易于发生药害，喷射时須在天晴无风，露水干了以后举行，如有风时，必須順风喷射，又此剂因系碱性，腐蝕性頗强，不可与衣服，皮肤接触，否則衣服容易蚀烂，皮肤容易受伤，即稀釋液衣服也要同样注意，喷射后噴霧器最好用醋酸或用吃的醋冲洗干净，然后再用清水洗净貯藏，以防皮带銅管日久腐蝕。

七、石灰硫磺合剂怎样稀釋？

制成之石灰硫磺合剂仅凭肉眼观察，无法知其比重（濃度），因此 虽知防治紅蜘蛛用 0.2—0.3 度，但如果不用比重表測量，虽再有經驗亦不能断定，如果任意稀釋，不足太稀对于防治紅蜘蛛沒有效果，或是太濃，虽然对紅蜘蛛有效，可是对于棉花則时常发生药害，山东吳桥束兄 1950 年防治紅蜘蛛就是由于沒有比重表的关系，所以許多人家說石灰硫磺合剂治紅蜘蛛沒有效果，成效力太低，他們如果普遍采用波美氏比重表先量原液的度数，再照所欲稀釋的度数（0.20, 0.25 或 0.30 度）稀釋防治紅蜘蛛自无問題，况且波美氏比重表很便宜，每支几毛錢（上海华兴仪器厂可大量供应）用法也非常簡便。

石灰硫磺合剂的用法，就是在水稀釋之前用波美氏比重表測知原液的度数，再檢查波美氏比重与普通比重对照表，即得原液的比重，然后再将所稀釋度数依比重对照表查得其比重，以原液比重与所欲稀釋比重照下列公式推算其应该加水倍数。

$$\frac{\text{原液比重} - 1}{\text{所欲稀釋比重} - 1} = \text{稀釋倍数}$$

不然用一月公式专算所欲加之水量

$$\frac{\text{原液比重} - \text{所欲稀釋比重}}{\text{所欲稀釋比重} - 1} = \text{所欲加水的倍数}$$

除用前列公式推算外，另有直接可以檢查之表，茲将波美氏比重与普通比重对照表与波美氏比重表式样分列以供使用。

(1) 波美氏比重度数与普通比重度数对照表:

波美氏 比重度数	普通比重度数	波美氏 比重度数	普通比重度数
0.0	1.00000	15	1.11520
0.1	1.00069	16	1.12390
0.2	1.00128	17	1.13260
0.3	1.00207	18	1.14150
0.5	1.00346	19	1.15060
1	1.00690	20	1.1580
2	1.01390	21	1.6
3	1.02110	22	1.17860
4	1.02830	23	1.18830
5	1.03560	24	1.19810
6	1.04310	25	1.20800
7	1.05060	26	1.21820
8	1.5830	27	1.22850
9	1.06610	28	1.23900
10	1.07400	29	1.24970
11	1.08200	30	1.16050
12	1.09010	31	1.27160
13	1.09830	32	1.28280
14	1.10670	33	1.29430