

化工技术参考資料

农藥丛刊

(内部資料, 注意保存)

第 3 号

滴滴涕有效成分的制备、副产品的利用与
含滴滴涕制剂的生产

化学工业部技术司主編

1958. 8

新
華
社
PDG

滴滴涕有效成份的制备、副产品的利用与 含滴滴涕制剂的生产

滴滴涕在植物防护剂中的地位

滴滴涕有效成份与滴滴涕制剂的工业生产已有十五年历史，在此期间，由于这种接触杀虫剂在植物防护以及卫生方面有突出的除治害虫的性能，世界上大多数国家都已从事于滴滴涕有效成份和滴滴涕制剂的生产，按照可靠的猜测，有效成份的年产量已达 120,000 吨。

在上述的期间内，虽然有新的效力强的杀虫剂曾被发现并已在实际上加以运用，不过根据滴滴涕发明者穆勒 (P. Müller) 的意见，滴滴涕的重要性降低有限，现在仍不失为最好的和最常用的一种杀虫剂。

各个国家所规定的生产数字与消费数字即可证明这一点。美国有时是杀虫剂最大的生产者和消费者，引用美国所发表的数据就足以说明。

表 1

美国重要杀虫剂的产量，有效成份的吨数谢勃 (H.H. Sheperd)：

杀 虫 剂	1952	1953	1954	1955
滴滴涕	45,300	38,300	44,100	56,800
六氯环己烷，工业品 (或其 7- 体)	39,000	26,000	34,900	25,000
(艾氏剂，氯丹 狄氏剂，异艾氏剂 七氯化萘毒杀粉)	22,000	13,100	20,500	30,800
1605	1,100	1,400	1,800	2,300
亚砷酸钾	3,500	3,300	1,300	1,900

由表 1 清楚看出，和以上各种现代杀虫剂相比，滴滴涕处于比较稳固的地位，虽然表 2 指出了美国本国的消费 (以生产量的百分数来表示) 有稍稍下降的趋势。

表 2

年份	生产吨数	输出吨数	占总产量的百分数
1951	48,100	—	—
1952	45,300	14,700	32.2
1953	38,300	14,200	37.2
1954	44,100	20,000	43.5
1955	56,800	25,800	44.9

生产滴滴涕有效成份的工艺学

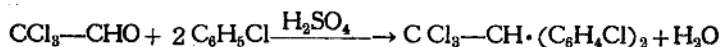
1) 滴滴涕有效成份概念的定义

繆勒 (Paul Müller) 在那篇关于滴滴涕的名著中 (1) 正确地指出, 用缩写滴滴涕来代表二氯二苯基三氯乙烷已经成为全世界一种普遍熟悉的概念。在后面 (专著第 14 页) 这种概念显然只是指滴滴涕的对, 对' - 位异构体而言, 这种异构体偶然 (专著第 29 页) 也用滴滴涕有效成份来表达。与这种表达方式相符, 许多美国学者 (2) 也是把滴滴涕的概念理解为对, 对' - 位异构体。

相反地在广泛的技术部门内, 滴滴涕有效成份的概念则被理解为工业上几种滴滴涕异构体的混合物, 其中含有 70% 左右的对, 对' - 位异构体, 20% 邻, 对' - 位异构体与 1% 左右的邻, 邻' - 位异构体以及少量杂质。在这个意义上, 以后也有采用滴滴涕有效物质来标记的。

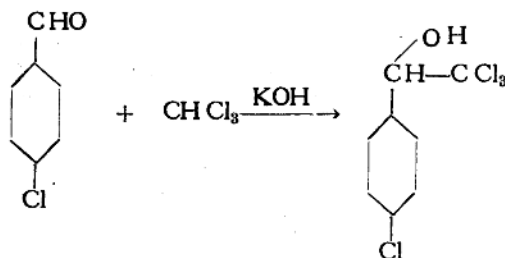
2) 滴滴涕有效成份的制造方法

理论上用工业方法合成滴滴涕有效成份并不复杂, 和蔡艾勒 (Othmar Zeidler) 于 1873 年首先在实验室内所找到的制备方法完全一致。按照反应式

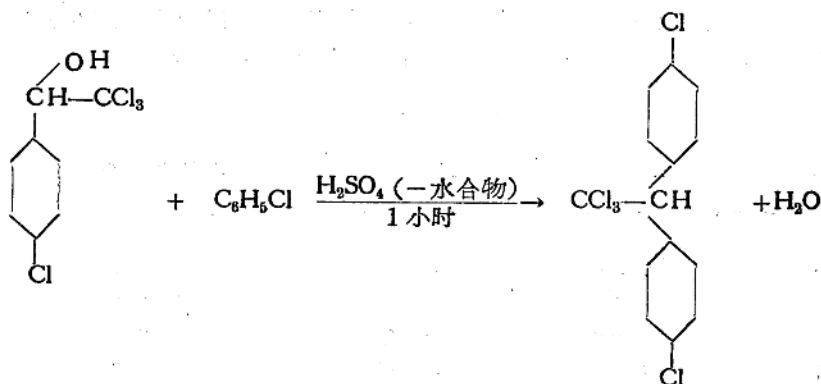


是由 1 分子三氯乙醛在缩合剂硫酸的存在下与 2 分子氯苯进行缩合。按照最初蔡艾勒 (Zeidler) 的操作规程, 反应物料须稍稍加热。在过去的 15 年间, 当滴滴涕有效成份的生产迅速发展时, 所采用的整个制法都是原有的蔡艾勒 (Zeidler) 法多多少少加以修正的方法, 这些修正或者是选择不同的反应条件, 亦有用三氯乙醛醇合物或三氯乙醛水合物来代替无水三氯乙醛, 或者分别用发烟硫酸, 氯磺酸或氟磺酸来代替浓硫酸。

在意大利专利 457,946 中 (1950 年) 曾提出理论上是一个新的滴滴涕生产方法, 按照该方法, 对氯苯甲醛与三氯甲烷在粉状氢氧化钾的存在下缩合成为 1-对氯苯基-2-2, 2-三氯乙醇:



产物在浓硫酸的存在下与 1 分子氯苯作用即生成滴滴涕有效成份:

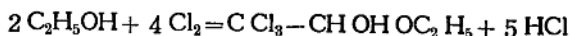


不过这条道路在工业上还行不通。因此所有制造滴滴涕有效成份的工业方法其基础都建立在有一种合适的缩合剂的存在下三氯乙醛与氯苯缩合反应上。滴滴涕有效成份大规模生产的复杂问题可以分为以下几个问题：

- A) 三氯乙醛、三氯乙醛水合物或三氯乙醛醇合物的生产。
- B) 氯苯的生产。
- C) 滴滴涕有效成份的合成。
- D) 副产品的利用。
- A) 三氯乙醛醇合物、三氯乙醛水合物与三氯乙醛的生产。

生产滴滴涕的第一步是制造三氯乙醛、三氯乙醛水合物或三氯乙醛醇合物，为了这个目的，势必要从一种医药上的小量制备发展成为一种有组织的大规模生产。

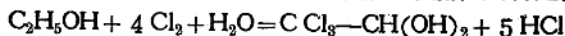
按照旧的利比希 (Liebig) 方法是将无水酒精于串联的氯化器内，依下式进行氯化 1~2 周，得到三氯乙醛醇合物：



由三氯乙醛醇合物与浓硫酸作用即可使三氯乙醛游离出来，并蒸馏出三氯乙醛。这时与三氯乙醛相结合的酒精有一半损失掉了。

这种能力很低分批生产方法这时大部份都为连续法所代替，连续法的特点是，氯化器前后互相串联，温度逐级改变，每个器内都装有分布新鲜氯气的单独导管，借照射可以使反应速率亦即整个设备的生产能力增加许多倍。

用 96% 酒精氯化结果，最终产物三氯乙醛醇合物中含有少量的三氯乙醛水合物。可是使用 70~80% 含水酒精来进行氯化是有利的，这种情况下氯化大约是按照方程式



进行的，这里得到三氯乙醛水合物，理论上可以节约 50% 的酒精。反应产物是三氯乙醛水合物。实际上酒精的节约是决定于反应系统的全面调整，放出的氯化氢的冷却和洗涤以及氯乙烷生成的多寡。用来氯化的酒精含水多少最合适，和向氯化的酒精中加水的正确位置的确定，在一定程度上依然是未获解决的问题。三氯乙醛醇合物和三氯乙醛水合物生产上的一个严重问题是要用相应的耐腐蚀材料来制造设备。大部份所用的氯化器是钢质的内搪搪瓷，或用耐酸砖砌里。据说用一种人造石墨 (Karbon) 制的氯化器证明也很好用。三氯乙醛醇合物的制备也可以采用均匀搪铅的反应器。

在捷克已经建成两个生产单元，分别生产三氯乙醛水合物及三氯乙醛醇合物。

第一个生产单元是按照公告及与 Geigy 公司合作而建立的，这套单元采用稀酒精为原料，在一系列三个互相联接庞大的搪瓷锅内进行间歇式生产。用加压氯气 (~2 气压) 进行操作，产品为三氯乙醛水合物。

第二套生产单元是一个专利的原形，而在捷克研究工作成就的基上建立起来的。这是一套连续操作设备，原设计用 4 个氯化塔串连一起，现在采用 6 个塔串连一起，每个反应塔分别装有一个加热夹套或一个冷却夹套。细而高的均匀搪铅的塔中充满了不锈的玻璃拉氏环，这些环能使氯气分散开，每个塔中都有一个比较规律的流动。由各个塔放出的废气在一只冷却效能高的小型预反应器内用新的酒精进行洗涤，以供以后反应使用。

氯化反应的塔式反应器对于容易排除热来说极其有利，并已显示了这一点。考虑到铅的关系，只能用 96% 酒精进行工作，产品三氯乙醛醇合物中含有少量的三氯乙醛水合物。所说的这种连续操作设备只要求最小限度的人工管理，其效用是非常令人满意的。值得注意的

是它的每單位反应空間反应能力很高，这正如下表归納的数字所指出的那样：

体	系	每1m ³ 反应空間24小时所生产的三氯乙醛（按100%計）的吨数
分批操作的“Gelgy”体系		0.325
現代的外国的連續作业体系具有一組龐大的反应鍋		0.560
按照捷克專利№84,589 (1952) 建立的塔式反应体系		0.605

由石墨（Karbat）或其它耐腐蝕材料制成的并且可以用稀酒精进行操作的氯化塔，在酒精的利用上也能达到最大的經濟价值。这在實驗室是可以办到的，根据定方位的研究，在氯化塔內裝置浸入灯，反应塔的生产能力可提高三倍。在这种情况下，最好把塔內的拉氏环取出来，借陶器塔料以保証氯气的均匀分布。由所述的概略所产生的情况是，通过滴滴涕生产的扩展，制备三氯乙醛水合物的連續方法已經获得充分的支持，并且基本上已达到成果丰富的結論。

必須指出，我們自己从事于无水三氯乙醛的制造为时尚短，正如我們后面将会看到的，許多滴滴涕制造者都把重点放在无水三氯乙醛与氯苯的縮合上，无水三氯乙醛是通过熟知的方法即以三氯乙醛醇合物或三氯乙醛水合物与硫酸蒸餾的方法来制备的。

这本来是十分簡單的操作，可是在生产上由于种种原因却感到很麻煩。首先是蒸餾設備要耐腐蝕，蒸餾釜內留下很多鍋殘及一种无法利用的廢硫酸。此外，在蒸餾期間三氯乙醛还有相当量的損失。

我們还将指出，要求用无水三氯乙醛来制造滴滴涕是不完全合理的，因为由三氯乙醛醇合物或三氯乙醛水合物直接进行縮合也能做出質量好的滴滴涕有效成份。

B) 用于制滴滴涕的氯苯的生产

制造滴滴涕的另一种原料是氯苯。大量产制滴滴涕的場所通常都是自己生产氯苯。在这个关系上，我們已能确定在捷克由連續法所生产的氯苯勿須事先洗滌、精制和干燥即可直接用来縮合滴滴涕。这样做，不仅对于滴滴涕有效成份的質量沒有損害，相反地，苯氯的生产費用、亦即滴滴涕的生产費用也能有所降低。

C) 滴滴涕有效成份的合成

三氯乙醛、三氯乙醛水合物或三氯乙醛醇合物在适当的縮合剂存在下与氯苯进行的縮合反应，可以看成是滴滴涕有效成份生产当中最基本的重要过程。現在工业上仅仅使用濃硫酸或發烟硫酸作为縮合剂。前面提到的用氯磺酸当作縮合剂的操作方法，不曾得到广泛利用，其命运如何，还很難說。

另一方面，在过去十五年中間，很多学者都把三氯乙醛在濃硫酸中与氯苯縮合，作为深入研究的主題，以便找出最好的条件使滴滴涕有效成份的产率最高，滴滴涕对、对'一位异构体的含量最大，氯苯变为对氯苯磺酸的磺化减到最小限度。

在編制这篇报告时，整个范围既不能复制，又不能徹底討論，从許多出版的和未出版的資料中显然可以看出，早在1946年莫謝（H.S.Mosher）及其同事們（3）就比較正确的肯定了最好的縮合条件。即无水三氯乙醛与氯苯的分子比为1:4.5，温度为5—10°C由4%發烟硫酸与98%硫酸配成的濃硫酸有大量的存在下，滴滴涕有效成份的产率便能够达到97—98%（按三氯乙醛計算），凝固点为90°左右。在很好的攪拌情况下，这一非均相反应可以在每小时内完全結束。这是很容易理解的，从經濟观点看，所說的最好反应条件，尤其是它

的硫酸、發烟硫酸的用量以及反应温度都是可以或者必須要修正的，虽然留下来的是一种正确进行反应的理論，那就是低的縮合温度，把硫酸的濃度穩定在 98% 附近以及很好攪拌的必要性。

作为一般的正确路綫是：濃酸与低温对縮合反应有利，反之，98% 以下的稀酸和高温会促进磺化作用。

在力圖使滴滴涕有效成份的制备趋于合理的工作計劃中，重点都放在三氯乙醛醇合物或三氯乙醛水合物同氯苯的縮合上。

关于生产方面这种重大的簡化，意見是分歧的，由无水三氯乙醛来合成是为了滴滴涕有效成份的純度高，而首先是为了要达到凝固点高，对，对' -位异构体含量高。根据不同的縮合方法所制成的产品，对，对' -位异构体的含量和物理性質实际上各有区别，可是这区别微乎其微，生产无水三氯乙醛所付的格外費用无法搞清楚。根据我們的經驗，两种产品的生物学效能是相同的。

假若氯苯的磺化作用不致于升高的話，用三氯乙醛水合物或三氯乙醛醇合物縮合时反应速度慢的問題尽可通过适当延長反应時間求得补偿。制造 1 吨滴滴涕有效成份所消耗的氯苯在两种情况下都是一样的。

縮合的最重要的問題现在是今后还是防范氯苯的磺化。各种不同的生产设备由于磺化所遭受的氯苯損失为合成中所用氯苯总量的 30—50%。此外，所形成的对-氯苯磺酸是一种不希望有的討厭的副产物，因为它把廢硫酸搞髒了，使再用时發生困难。曾做过无数次的努力想以其它适当縮合剂来代替硫酸或發烟硫酸，可是直到現在还没有得到实际可利用的結果。

氯磺酸固然是一种良好的縮合剂，不过阻止磺化反应的力量十分微弱，按照可克 (Coke) 及其同事們的工作看，用氯磺酸时滴滴涕有效成份的产率比用硫酸或發烟硫酸所得的要低一些。

一般的縮合剂如像无水氯化鋅，硫酰氯，亞硫酰氯，磷酸 (100%) 及三氧化二磷都証明无效膠黏 (P. Müller)。

无水氟化氢和氟磺酸在縮合剂中占有特殊的地位。按照整蒙 (I. H. Simons) (5) 的方法，三氯乙醛同氯苯在无水氟化氢内进行縮合，反应器为不銹鋼質，反应温度为 70—80°，縮合反应进行得很順利，产率也很高。这个方法仅有科学上的意义。

从实用观点看，比較有兴趣的是加拿大專利 449,652 号 (1948) 有关氟磺酸的縮合作用的描述。按照这个專利，由 1 分子三氯乙醛，7—10 分子氯苯与 4—5 分子氟磺酸构成的混合物于强烈攪拌下于 0—10° 进行縮合。反应時間很短，只有 20—40 分鐘 (相对地，平常縮合反应時間約为 8 小时)。滴滴涕有效成份的凝固点为 89—91°C，产率按三氯乙醛計为 99%，按所耗用的氯苯計为 76% 左右。这里，氯苯同样由于磺化而要損失一些，虽然基本上被阻止了。

通过蒸馏从廢酸中间回收氟磺酸比較容易。依照加拿大 Naugatuck 化学公司 (6) 的通报，用氟磺酸与連續縮合操作方法所制成的滴滴涕有效成份其生产費用比用硫酸和發烟硫酸以通常縮合方法所制成的产品約低 20%。

滴滴涕有效成份的工业生产方法

大小企业当中絕大多数都采用分批生产的方法来制造滴滴涕有效成份。連續操作方法文献上介紹的很少，虽然无疑地它有許多重要的長处，而这种方法用于实际上还仅是个别的。

a) 滴滴涕的分批生产

滴滴涕分批縮合所用的設備，合成的条件和分离滴滴涕有效成份的办法在各个企业里往往相差很远。不过原则上总是这样做的，先将三氯乙醛，或三氯乙醛水合物或三氯乙醛醇合物加入一只带有攪拌器及效能好的冷却器的大号耐酸鍋內，然后于室温或稍低一些的温度（5—25°C）下，在冷却与攪拌下加入濃硫酸或發烟硫酸。一般是起初加入濃硫酸（98%），后来是20—25%發烟硫酸。一当放热的主要反应結束时（約需6—8小时），就不再进行冷却而将温度升高到35—45°C，于是停止攪拌，反应混合物进行萃取或者过滤。

萃取时是用氯苯（在美国用已烷）将悬浮于硫酸中的滴滴涕结晶萃取出来。滴滴涕溶于有机溶剂內所构成的溶液先用水洗，繼用純碱溶液洗，再用水洗，最后在常压下或减压下蒸馏或者用直接水蒸汽使溶剂游离。所得到的是一种熔融产物，正规的办法是把它放到结晶缸內，它就凝固成塊。只有个别工厂把滴滴涕制成粒状。

采用过滤方法时是在縮合以后向反应混合物內加一些水（約为硫酸的20%），滤出分离出来的滴滴涕浆状物。然后把吸滤出的产物置于精制槽中，依次用热水、稀純碱溶液，再次用水进行洗滌。冷却以后重新把滴滴涕有效成份结晶滤出来。

大多数所用的方法是三氯乙醛和过量的氯苯（1:4—5分子）进行縮合，这里直接得到的是滴滴涕溶液，再按方才所描繪的萃取方法进行处理。

一般可以这样说，当縮合完全一样，萃取方法所得的滴滴涕产率高一些，通常为90—95%，廢酸比較純一些；而过滤方法所制出的滴滴涕有效成份質量好一些，廢酸的純度較低。

从上面所說的情况看来，分批生产滴滴涕的方法表面上誠然簡單，可是在操作上还是相当复杂的，并且在作业上特别是洗滌与溶液的分离上，則有較高的要求。此外，这种方法在生产上还会有某些搖擺不定的情况。

b) 滴滴涕有效成份的連續生产

卡勒哈（I.R. Callahan）（及其同事）于1944年曾叙述过一种生产滴滴涕的連續操作法，即所謂勃洛曼（Brothmann）法，按照这种方法，三氯乙醛与过量的氯苯在硫酸或發烟硫酸的存在下进行縮合成为滴滴涕溶液。由硫酸中分离出产物，在塔內用水、純碱溶液，再次用水洗滌，然后于减压下在105°C将氯苯从溶液中蒸馏出来，得到滴滴涕熔融产物，吹入空气，基本上赶掉氯苯，于是在一种冷却的轉鼓內制成顆粒产物。

捷克專利 64,661 号（1952年）曾提出完全自动化和机械化的設備，这种设备操作起来原理上和勃洛曼（Brothmann）法一样，不过要把一个个设备更好地排列以适应这种方法的特殊需要。設備操作情况大致如下：

利用 Danaiden 式配料設備將連續生产的三氯乙醛醇合物及氯苯以1:2的分子比与硫酸一起送入縮合反应器的1号槽內，縮合反应器系由6个立式槽組成，每个槽都装有一种双重冷却器和1只臥式攪拌器。在另外地方于縮合反应器內进行20%發烟硫酸及氯苯的配料，最后要达到1分子三氯乙醛就有4.5分子氯苯。

第一个反应器的温度保持在20°C以下的低温，后一个反应器的温度提升到40°C左右。温热的反应过的混合物放于分离器中把廢硫酸分离出去，滴滴涕溶液經過一組联合洗滌—分离器用水，稀純碱溶液，再次用水洗滌。最后在带有螺旋通道的真空蒸發器內由薄薄的一層中将氯苯蒸出，熔融的产物放到淺的结晶槽中。按照后来的建議，蒸發器最好做成气压計式的，这样即使在最終的操作上也会达到一种十分順利而自动化的过程。

縮合反应器是鋼質的，相当耐用，自然搪瓷或搪玻璃的反应器無疑是更好一些。

从工业技术观点看来，上面所說的方法非常有利可靠，因为它能代替体力劳动和监督，这些只限于原料的管理与准备了。

由经济观点看，新方法同样能满足希望。当縮合开始之前冷却都很好时，原料的消耗和分批生产方法大体相等，例如在 Geigy 公司指导下 Aussig 的化学冶金联合企业就从事于分批生产。得到的产品很好，其中約含有 70—75% 对，对' -异构体。

D) 滴滴涕有效成份生产的质量問題。

大家知道，滴滴涕的对，对' -异构体的杀虫效果比其他异构体好得多。因此生产上的首要目标，就是具有尽可能高的凝固点和对，对' -异构体含量最高的工业产品。被評为好的产品，其凝固点通常为 90°C 对，对' -异构体的相应含量約为 75%。不过，在这种关系中，对于純对，对' -异构体 (8) 的晶体在大小、形状与生物学效果之間那些复杂而不完全了解的关系似乎已經予以深切的注意。

按照繆勒 (Paul Müller) 的看法，所观察到的种种特点都和不同形状在昆虫腊層內的溶解速度密切相关。这种情况无疑也适用于工业品的有效成份。根据多次的观察，我們設想，在 72—77% 对，对' -异构体的范围内，这种异构体的含量不能算做是工业产品及其生物学效用唯一的决定的特征。应该在产品的純度和結晶的特性方面多花一些精力，从而使滴滴涕有效成份保持稳定并易于加工处理。从这种观点出發，这似乎是没有道理的，就是不論能否符合于制取純对，对' -异构体的要求，而坚持要用蒸餾过的三氯乙醛来生产工业的滴滴涕有效成份。

2) 滴滴涕有效成份生产中的付产物

生产滴滴涕的经济是一个复杂的问题，其中自然也包括生产中的付产物问题。

由于滴滴涕有效成份的生产也包括三氯乙醛与氯苯的生产，根据上面的縮合条件用硫酸及 20% 發烟硫酸为縮合剂，每生产 1 吨滴滴涕有效成份，付产物的生成量平均如下：

0.37 吨氯化氢，制造氯苯中产生，

1—吨 (0.93—1.05) 氯化氢，由三氯乙醛的制备中产生，

2.0—3.0 吨廢酸，其中含 H_2SO_4 約 65—70%，对氯苯磺酸 25—30% 及 20% 發烟硫酸。

a) 氯化氢的利用

氯化氢的利用一般没有什么特殊困难。由氯苯生产中付产的氯化氢，經过冷却或洗滌去除其夹带的苯蒸气，常常很純，吸收于水中形成质量好的工业盐酸。这种工业氯化氢經过很好精制适于用来生产氯磺酸。引起較大注意的是三氯乙醛水合物制造中生成的氯化氢，其中含有一些游离氯和相当量的氯乙烷与其它有机物质，吸收在水內 (最好用 Igurit-吸收器) 就得到粗工业盐酸，这种粗盐酸同过量的标准工业盐酸混在一起使用是有利的。氯化氢通过用二氯苯洗滌可以得到純度較高的氯化氢与盐酸。

b) 由縮合生成的廢硫酸的利用

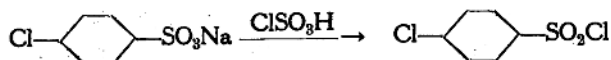
縮合廢酸的利用問題直到現在还未得到满意的解决。目前这种酸大部分是放入地沟里，所以正确的是把絕大部分縮合廢酸用新鮮發烟硫酸增强后又送回縮合反应程序中，这样就可以把廢酸数量大大减少。但是，無論如何这种廢酸的数量还是相当多，研究它的合理利用就成为必要的工作。

最簡單的办法似乎是直接利用廢酸制造过磷酸盐。然而有两个原因不能采用这种办法：第一，对-氯苯磺酸对于植物有毒；第二，縱然只加少量的，譬如 45% 的廢酸，当以硫酸分解磷酸盐时也会發生困难。廢酸內含有油脂状有机物，它会减慢磷酸盐分解的反应速度，分离这种有机物过程中会产生困难。

关于从廢酸制成的过磷酸盐对于植物的毒性問題，意見也不一致。在我們的小麦观察研究中，在小麦發育的初期確証没有什么毒性。不过这些試驗尚未做了，按照我們想法，倘若在其它方面沒有能很好完成，認為有必要来重复这些試驗。

大家知道，廢酸用水略加稀釋，大部分对-氯苯磺酸即可析出，最好用离心机把它和稀硫酸分开。这个方法在工艺上已經仔細研究过，不过实际上应用这种办法的仅是个別的。得到的是80%左右的工业对-氯苯磺和70%左右的硫酸（其中含約7%对-氯苯磺酸），这种硫酸可以安然和毫无困难地用于过磷酸盐的制造上。不过在工业上实施这个方法似乎是苛求的，其經濟价值是有問題的，因为所說的这种对-氯苯磺酸一直都沒有一个相应的銷路。

乍一看来，对-氯苯磺酸好象利于加工成为对-氯苯磺酸-对-氯苯，这是一种有效的杀壁虱剂（Ovatan），虽然對我們來說，工业对-氯苯磺酸的合理加工是把它制成干的純对-氯苯磺酸钠，与氯磺酸作用轉化为对-氯苯磺酰氯：



这项产物进一步不难变成所期望的 Ovatan (Efirsulfonat)；



产率很高，已达90%以上，我們認為这个路綫没有什么經濟价值。此外，正如我們在另外一篇报告里所了解的那样，Ovatan 显著地丧失了它的吸收力，因为对-氯苯基-苯磺酸已經胜过它。按照我們严格的研究以及外国实验室和 Freiland 研究，对氯苯基苯磺酸可以作为一种有效的重要杀壁虱剂。

在鉄工业中用为半制品、薄板、鉄絲、鉄管等等的腐蝕剂方面，大量的縮合廢酸还有它广泛利用的可能性。

我們关于这方面进行的初步实验显示，廢酸很适宜于作腐蝕剂用，因为它具有一种所謂阻制鉄的性質，这种性能是以降低对鉄的侵蝕性而著名的。在搪瓷工厂所做的实地实验得到了一种很好的結果。令人不願接受的只是这种廢酸有濃烈的味道。我們認為，为着上述目的，似乎有必要再用氯苯或其它溶剂进行萃取，把溶剂層基本分离之后所得到的純酸再和过量的新硫酸混合一起。

滴滴涕生产中最坏的付产物，在利用上还成問題的是三氯乙醛蒸馏以后的廢酸。这种廢酸的数量为滴滴涕有效成份总重的一半以上，在考虑到其中含有大量杂质时，把它放到地沟内便会构成一个严重的問題。这是偏向于由三氯乙醛直接合成滴滴涕有效成份的一个附带理由，因为在这里完全沒有所說的这种廢酸生成。

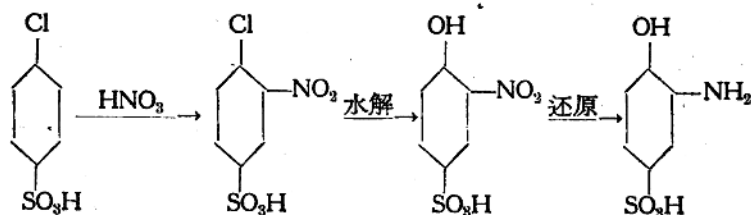
c) 对-氯苯磺酸化学方面的利用。

关于对-氯苯磺酸在化学方面的利用，文献上也提到一系列的各式各样的可能性，譬如去掉磺基同收氯苯，与燒碱作用轉化为間-苯二酚等等。

这些可能性我們都已进行复驗。这里我們所遇到的得率低与设备困难表明，这些利用的可能性实际是很小的。在 VEB Aussig 化学冶金联合企业所得到的一些結果可以算是这种廢酸的一种有限制的利用。

由縮合生成的廢酸含25—30%对-氯苯磺酸，通过直接硝化即得高产率的2-硝基氯苯-4-磺酸，用盐析法将它以鈉盐形态分离出来。这种东西已經証明是間-硝基苯磺酸钠（Tisken）的很好代用品，以防止織物印花时氫染染料的拔出。这种物品我們以实验方式已制成35吨。

2-硝基氯苯-4-磺酸可以毫不费力地经过碱性水解与还原转化为2-氨基苯酚磺酸,



这个产物有少量是用于偶氮染料的生产上。不难理解, 所说的滴滴涕有效成份生产中的废酸的利用办法只能去一部份酸, 而绝对不能认为这个问题已经得到解决了。

II

滴滴涕有效成份加工成最后制剂

我们十分清楚, 有效杀虫成份的生产只是实际上药剂生产的一个部份, 这种药剂的制成也很重要, 对于它们的效果和质量往往具有决定的意义。

我们把滴滴涕有效成份加工成各种形态的杀虫制剂。这就是粉剂, 喷洒粉剂, 浓乳剂, 乳化液及湿剂。

市场上偶然也有滴滴涕在水中构成的真正胶状液, 甚至于也曾研究过水溶性滴滴涕的生产。在胶状制剂方面曾失败过, 在实验室及现场实验中, 胶状制剂的初效确比平常的喷洒粉剂好, 但是余效不够长, 于是就放弃了在处理的表面上求得滴滴涕有效成份尽可能高的分散度的努力。已经证实, 滴滴涕有效成份在所处理的表面上过细的(分子的或胶状的)分散是和它的余效的损失相关联的。捷克今年(1957)是按下列计划进行滴滴涕有效成份加工的:

粉剂	72%
乳液制剂	12%
湿剂(供飞机喷洒用)	16%

1) 粉剂 (Stäubemittel)

全世界生产的滴滴涕有效成份在现在大部分都加工成粉剂。粉剂是杀虫剂的一种极其方便的应用形态。随时可以使用勿须事前准备什么, 而且使用数量多少不拘: 从小剂直到用飞机布洒。它的缺点是抵抗大自然(风, 雨)的性能差, 生产费用比较大。

在理论上粉剂的生产很简单, 只是把有效成份分散于杀虫剂的载体上, 在我们的情况下是把滴滴涕块状物混有过量的细粉分散于载体上(通常采用滑石粉做载体)。可是在实际上这种操作要求是很高的, 并且需要浩大的费用, 消耗能量也很多。例如在生产45%的质量好的滴滴涕粉剂的现代全部自动化的粉剂工厂中, 每分散1公斤滴滴涕有效成份就消耗2瓩左右的电。

另外一种缺点是粉剂要耗用大量的适用的填充剂, 这会常常造成一些困难。同样和粉剂的使用相对应的大量运输与贮藏也要求一大笔费用。

根据杀虫剂的其它大部分高度集中的使用形态的发展来看, 可以预言, 粉剂杀虫剂的生产与消费在未来将会大大衰退的。

2) 喷洒粉剂

从经济观点看, 这仿佛是有利的, 就是平常的粉剂在最大的限度内将为所谓喷洒粉

(可湿性粉)所代替。这种粉剂有很多优点。它含有較多的有效成份(按滴滴涕計譬如 25—90%), 在水中形成分散極細的悬浮物, 适于用較低的噴洒液消耗定額进行噴洒, 例如每公頃用 100—200 立升。噴洒粉剂的附着力, 对大自然的稳定性以及它的余效大部分都可以列为优等。与粉塵剂比較, 它的应用表明是对有效成份的一种重大节约。噴洒粉剂所用的填充剂数量很少。噴洒粉剂的一个較大的优点畢竟还是这样的可能性, 通过各种各样的噴洒粉剂可以毫不費力地配成混合液, 这种配制是在認為这些不同的噴洒粉剂都能結合的假想下进行的。按照这种办法, 或許也有可能解决这样一个重要問題, 即使用联合杀虫剂以便同时除治夏季洋芋甲虫和 *Phytophthora*。

捷克迄今还没有生产噴洒粉剂, 也没有大規模使用过。不过現在也正在以适当的噴洒設備来完善农业机械場, 我們准备对滴滴涕基与六氯环乙烷 γ -体-基的高濃度的噴洒粉剂的生产給予应有的注意。

3) 濃乳剂与乳剂-溶液

濃的水液乳剂和乳剂-溶液是杀虫剂应用形式中人所共知的比較經濟的一种。临使用前用水按前述比例加以稀釋。对于不同的目的, 可以配成不同組份的乳剂。

在这种关系上, 那些合理的, 流行的高濃度水液滴滴涕乳剂值得特別提出来。这类乳剂中只含有矿物油与亞硫酸盐廢液作为助剂。这类乳剂的重要代表者是具有特別良好物理性質的苏联的 KMME-乳剂, 按照 S.F. Bezugli 方法經過一定的处理, 这类乳剂的抗冻温度可以达到 -40°C 只是有一个条件: 結晶出来的滴滴涕顆粒大小不得超过 $1-2\mu$ 。W/O-乳剂或許就是这类抗冻乳剂。

4) 无水噴洒与噴霧溶液

在努力降低杀虫剂的成本方面近年来的兴趣多指向于无水噴洒剂及杀虫霧的应用。根据顆粒大小, 可以分为細噴洒、粗分散霧、細分散霧, 以及湿剂等数种。在实际上噴霧和湿剂已为大家所熟知, 并成功地用于特种目的(在关闭房間内进行密植与成長快的培育)。制造它們时是在各种不同形式的担架發生器或車运發生器内把无水溶液或有效成份分散于有机溶剂譬如分散于卤化烴类中。

为了使洋芋甲虫的除治工作合理化, 捷克近几年以飞机細噴滴滴涕溶液来代替在大的范围内用飞机布粉塵的办法。噴洒用的是滴滴涕有效成份在矿物油中 10% 的溶液, 每公頃用 6 立升。

所說的这种办法在捷克成功地运用已有三年, 經处理的垦殖面积一直在增高, 1956 年計有 160,000 公頃。这种处理方法对于洋芋甲虫及其幼虫的夏期与冬期直到 13 期的有效性在实际上可以以 100% 来标示。由所得到的結果看来, 无水噴洒及布霧所用的滴滴涕制剂的重要性正在上升。

IV

滴滴涕制剂用途的远景

滴滴涕杀虫剂或許有可能进一步發展, 至少在短時間內是如此, 并且进行研究以得到更广的产品形态的正确路綫。滴滴涕在植物保护或其它方面用来消灭害虫的十五年以上的經驗表明, 这种杀虫剂具有很高的价值。虽然新的局部有效的品种曾被發現, 滴滴涕的世界消耗量却仍有上漲的趨勢。可是在植物保护方面, 不可否認純滴滴涕制剂有显著的衰退, 相反地以滴滴涕和六氯环乙烷 γ -体为基础的联合制剂可以肯定在迅速上升。在另外情况下, 譬如在除治

油菜亮甲虫及其它害虫方面，現正努力采用对蜜蜂无害的藥剂来替代滴滴涕制剂。

在滴滴涕的重大的使用范围內，在改善的最終产物中节约地使用滴滴涕而又受到限制。

在这种形势下，我們可以想像，滴滴涕有效成份的消費将不会有更大的增涨。因此，我們建議把它的生产稳定在現在的水平上，而首要的是要解决在这篇綜論中所提到的、生产和应用上仍然悬而未决的問題。

(旅大市工业局工业試驗所譯自 1957

年八国經濟互助委员会农藥会議資料)

新平知

解學

PDG

定價0.15元

798