

化工技术参考资料

农药丛刊

(内部资料·注意保存)

第 7 号

- (1) 介绍几种新有机含氯杀螨剂
- (2) 杀菌杀螨剂多硫化钼的生产技术
- (3) 苏联“多硫化钼”说明书

化学工业部技术司 合 編
沈阳化工研究院

1958. 10

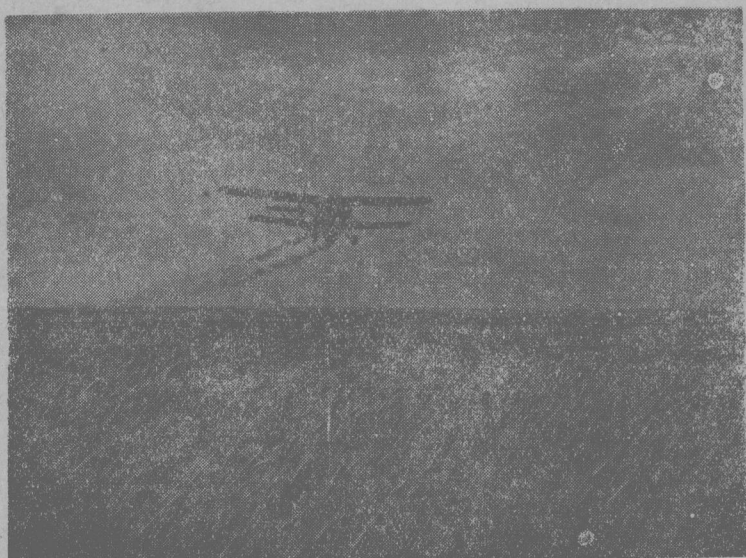
目 录

(1) 介绍几种新有机含氯杀螨剂.....	1
一、K—6451	2
二、K—1875	5
三、克氯杀得 (Chlorocide)	6
四、G—23992	7
五、DMC	8
六、杀氯砒濃 (Sulfonone)	9
七、阿蕊螨特 (Aramite)	10
八、参考文献.....	11
(2) 杀菌杀螨剂多硫化鋇的生产技术.....	13
一、前 言.....	13
二、多硫化鋇的制造原料及路线.....	13
三、多硫化鋇的车间生产.....	16
四、多硫化鋇及硫化鋇的分析.....	18
五、多硫化鋇的应用.....	19
六、附 录.....	19
(3) 苏联“多硫化鋇”说明书.....	23

介紹几种新有机含氯杀螨剂

沈 阳 农 学 院

有些螨类給农业生产带来很大的危害，果树被紅蜘蛛为害，严重时可使叶子枯焦而影响产量。为害柑桔的锈螨不仅影响产量，同时使果皮变黑，也严重的影响了质量。根据估計在华北区一带被棉紅蜘蛛为害的棉田，所受的損失平均可减产达 30% 左右 [1]。螨类的体型



虽小，但繁殖蔓延为害却极迅速，特別近几年来某些地区由于广泛使用滴滴涕的結果，杀死一些螨类的天敌，使螨类为害更猖獗，因此有效地抑制螨类的为害，已成为当前很重要的問題。

第二次大战以后，兴起很多种有机合成的类虫剂，在杀螨剂方面也有很大的进展。至今已知有效的杀螨物质，除有机磷杀虫剂（如 E—605、E—1059、OMPA、B—6199 与 EPN 等）之外，也兴起了多种有机氯的杀螨剂，其中較重要的有 K—6451 K—1875、克氯杀得（Chlorocide）、G—23992、DMC、杀氯磺濃（Sulfenone）和阿蕊螨特（Aramite）等，在国外均已被列为重要的商品。

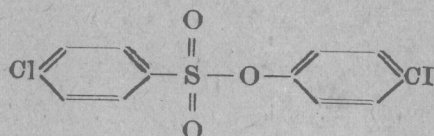
有机含氯杀螨剂，不仅有良好的防治螨类的效果，同时对人类的毒性也較低，故在应用上甚为安全。在上述的有机含氯杀螨剂中 K—6451 在国内已能合成制造，它不仅有良好的杀螨作用，同时成本也很低廉，可利用生产滴滴涕的副产物——对氯苯磺酸为合成原料，故在今后我国防治螨类使用上是具有相当的前途的。本文除对 K—6451 作重点介紹外，对其它

有机氯杀螨剂也加以概述，希望能引起大家对这些药剂的重视。

一、K—6451

K—6451 在商品上也称作 Ovotran，它最早为1938年瑞士 Giegy 公司研究毛織品防蟲剂时所发现的，以后經美国学者的研究証实，它对螨类的卵与幼螨有很大的毒力，目前已被用作有效的杀螨剂之一。

K—6451 的化学名称为对氯苯基—对氯苯磺酸酯 (Φ. Chloro-phenyl P. Chlorobenzene sulfonate)，它的化学分子结构式如下：



純的化合物为无色的結晶体，熔点为 86.5°C，工业产品则为呈白色或带有棕色的固体。它的挥发性較 E—605、甲基·E—605、馬拉賽翁 (Malathion)、E—1059 等为小，但却較滴滴涕或六六六为强。它不溶于水，但可溶在多种有机溶剂中，茲将其在一般有机溶剂中的溶解度列于表 1 中：

K—6451 的化学性质較穩定，但因为属于酯类，故能被碱性物质所破坏分解，产生对氯苯磺酸和对氯苯酚的盐。

表 1 K—6451 在几种有机溶剂中的溶解度 [10]

溶 剂	溶解度 (25°C) 克/100毫升
乙 醇 (95%)	1.4
丙 酮	130.0
四 氯 化 碳	41.0
环 己 酮	110.0
二 氯 化 乙 烯	110.0
二 甲 苯	78.0
石 油	2.0—2.7

K—6451 对高等动物的毒性較低，老鼠口服 LD₅₀ 为 2.05 克/公斤。当食物中含有百万分之300时、飼鼠至130天，对鼠并不产生严重或組織病理的反应，但当食物中含有百万分之1000 时，則使肝脏稍有变化 [38]。对豚鼠口服 3 克/公斤可以致死，0.3—1.0 克/公斤可将部分豚鼠杀死，而当 0.1 克/公斤药量时則完全能够生存 [26]。K—6451 对人的皮肤有刺激作用，故在应用上应注意，避免过久或連續地与皮肤相接触。

K—6451 对防治螨卵与幼螨特別有效，但对成螨的毒力則很小 [11] [28] [30] [37]。K—6451 对螨卵具有极强的毒力，如在豆类植物上的螨卵，虽濃度低至 0.062 磅/100 加侖，仍可得到 100% 的杀卵效果 [26]。冬季螨卵对 K—6451 的抗力較夏季卵为强，因此防治越冬螨卵就需較高用药濃度 [23]；且在卵的胚育前期亦較胚育后期为敏感

[6] [25]。K—6451具有很强渗透叶面的能力，因此虽施用于叶的一面，就能杀死未处理面的螨卵[8]。ПОПОВ[7]认为它的防治螨类可能具有内吸杀螨的作用。K—6451在田间表现防治螨类的效果较为迟缓。

K—6451可以配成多种不同方式来使用，如可湿性制剂、乳剂、粉剂与烟雾剂等，但在应用上多以前二种使用方式为主。国外出售的K—6451制剂有多种，英美生产有50%可湿性制剂与20%乳剂；苏联有30%可湿性制剂；日本有25%乳剂。兹将苏联商品30%可湿性制剂的组分介绍于下[7]：

K—6451	30%
干燥纸浆废液	6%
辅助剂 ОП—7	3%
陶 土	61%

结合目前我国的情况，配制可湿性制剂亦可单独以纸浆废液或纸浆废液与拉开粉混合剂作为湿润剂，我院曾按小规模依以下比例配制30%可湿性粉剂，悬浮力很好，特别是加入拉开粉的。

K—6451	30%	K—6451	30%
干燥纸浆废液	5%	干燥纸浆废液	5%
		拉开粉	1%
陶土	65%	陶土	64%

配制25%乳剂，我院曾采用以下配方，加水稀释后可得出稳定的乳剂。

K—6451	25%	K—6451 *	25%
二甲苯	70%	二甲苯	55%
乳化剂 Tox mul 500	5%	土耳其红油	20%

关于K—6451制剂的应用，兹就苏联、日本与英、美等国的资料，分别介绍如下：

苏联商品30%可湿性粉剂的一般使用浓度为250—1,000倍液。据ПОПОВ[7]记载，它对螨类的防治效果与0.03—0.05% E—605乳剂相比较，开始时这种制剂的效果低于E—605制剂，但由于它的残效期很长，因此最后效果优于E—605乳剂。K—6451制剂在田间喷药的时间间隔期一般约为三星期左右。若与E—605制剂混用，对螨类可得非常好的效果。

日本商品“サツピラン”系25% K—6451乳剂。一般应用的浓度[4]，防治为害柑桔的螨类为1,000—2,000倍液，若与石灰硫黄合剂相混用时，可在2,000—2,500倍液加入40—100倍的石灰硫黄合剂原液(33°波美)，每公顷的用液量约为5,400—7,200升；防治为害苹果、梨与葡萄的螨类，可应用1,500—2,000倍液，每公顷用液量约为2,700—3,600升；防治为害茶、麦类、豆类与棉花等的螨类，应用浓度亦为1,500—2,000倍液，用液量约为每公顷1,800升。一般作物施用滴滴涕或波尔多液后，往往促进螨类的繁殖，但应用时能混入K—6451乳剂，则可得到抑制螨类繁殖的效果。在应用上它可以和复种药剂相混用，如E—605、EPN、六六六制剂、滴滴涕制剂、机械油乳剂、DN制剂、含磷药剂、波尔多液、石灰硫黄合剂、可湿性硫黄与代森锌(Dethane)等。一般它在夏季应用时约可维持两周的残效，春秋季应用时可维持约4周的残效[5]。

* 系粗制K—6451

日本商品“サッピラン水和剂 50”系为 50% K—6451 可湿性粉剂，可以防治的螨的种类和使用浓度见表 2。

表 2 50% K—6451 可湿性粉剂的防治对象和使用的浓度 (20)

防治对象	喷药时期	使用浓度	备 注
苹果的螨类	出芽前	1,500 倍	可与高浓度石灰硫黄合剂混合使用
	出芽前—出芽后 10 日	3,000 倍	
	出芽后 2 周—将要开花前	2,000—3,000 倍	在此时期，因树叶较嫩，两次之间须要间隔 1 星期
	将谢花后—谢花后 10 日	2,000—3,000 倍	
	谢花后 25 日左右	1,500—2,000 倍	对早熟种（尤其对于红绫、旭和祝光等品种）的使用浓度不要超过 2,000 倍
	自 6 月末到 7 月初	1,500—2,000 倍	此时期与有机磷杀虫剂（如 1605 乳剂）混合使用能增强效果
	自 7 月末到 8 月初 自 8 月中旬到 8 月下旬	1,500—2,000 倍 1,500—2,000 倍	
梨、桃、葡萄的螨类	出芽前	1,500 倍	与石灰硫黄合剂混合使用
	谢花后—幼果初期 6 月以后	3,000 倍 1,500 倍	对于红系梨的使用浓度，不要超过 2,000 倍
柑桔的螨类		1,500 倍	
莓、花卉或在温室中栽培作物的螨类		1,500—3,000 倍	

日本商品“ネオサッピラン乳剂”系 K—6451 与 K—1875 混合的可混合油剂，其中含有 18% K—6451 和 7% K—1875。防治为害苹果、梨或柑桔等的螨类，可以稀释到 1,000—2,000 倍。因为 K—1875 具有杀螨卵和成螨的作用，故这种配制在应用上可同时收到杀螨卵和成螨的效果。

K—6451 几乎可与所有的杀菌剂、杀虫剂混合使用，如 1605、EPN、馬拉賽翁 (Malathion)、滴滴涕、六六六、硫酸烟碱、除虫菊素、松脂合剂、波尔多液、石灰硫黄合剂、可湿性硫黄、代森锌 (Dithane Z—78)、SR—406、矿油乳剂等。

英、美等国家的商品有 50% 可湿性制剂，一般应用浓度约为 0.5—2 磅/100 加侖。根据记载，它可施用于多种作物，如棉花、苹果、梨、柑桔、蔬菜与园庭植物等，防治多种为害的

蟎类，如棉紅蜘蛛 (*Tetranychus bimaculatus*) [11] [16] [26] [32] [33] [34] [39] [47] [56] *Tetranychus flavus* [17], *Toatlanticus* [24] [47]、櫻桃紅蜘蛛 (*T. pacificus*) [17]、苜蓿紅蜘蛛 (*Bryobia praetiosa*) [27] [39] [52]，苹果紅蜘蛛 (*Paratetranychus pilosus* 或同名 *Poulmi*) [9] [13] [15] [16] [17] [19] [23] [26] [31] [32] [33] [55]、柑桔紅蜘蛛 [28] [45] [44] 与柑桔锈蟎 [45] 等。

K—6451 制剂在国外已較普遍的使用来防治柑桔紅蜘蛛与苹果紅蜘蛛等。防治柑桔紅蜘蛛，根据 Penier 等 [45] 記載，在美国柑桔区每年施用两次 K—6451 制剂 (2 磅/100 加侖 40% 可湿性制剂)，一次在 3 月，另一次在 9 月，可以得到完好的防治效果；将 K—6451 制剂与 K—1875 制剂混合应用 (每百加侖水中含 12 磅 50% K—6451 与 1 磅 40% K—1875) 进行噴雾亦可生效。Norman 等 [44] 报导，应用 1 磅/100 加侖 50% K—6451 可湿性制剂噴雾，可以得到很好的夏季防治效果。

防治为害苹果与梨的蟎类，很多学者报导在早期应用 K—6451 制剂，可得到良好的防治效果。据 Driggers [19] 报导，防治为害苹果的苹果紅蜘蛛，施用一次或二次 TEPP、E—605、EPN 或馬拉賽翁，效力很小或无效，但施用 K—6451、阿蕊蟎特与 DMC 等則甚为有效，施药最适宜的时期在生长季节的早期。Armetrong 等 [8] 报导，于早期花前或花后噴雾一次或二次 K—6451、克氯杀得与对—氯苯基—苯醌酸酯，对苹果紅蜘蛛可获得良好的防治效果。Kirby [31] 亦报导，早期施用 0.1% K—6451，对苹果紅蜘蛛非常有效。Morri [39] 报导，防治为害苹果与梨树的苜蓿紅蜘蛛，于 11 月末应用一次 0.05% K—6451 或克氯杀得与对—氯苯基—苯醌酸酯，可收到良好的防治效果，苹果树須于 2 月末再增加一次噴药。

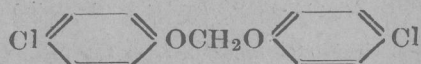
长期的使用 E—605 往往会使某些蟎类产生抗药性，但应用 K—6451 制剂却能有有效的防治，如为害溫室植物对 E—605 产生抗性的蟎类，应用 K—6451 的烟霧剂則能防治 [12] [21] [50] [51]。在果园对 E—605 产生抗性的苹果紅蜘蛛与櫻桃紅蜘蛛等，应用 K—6451 制剂亦为有效 [41] [42] [43]。

根据記載 [10]，K—6451 也有防治白粉病的效能。如应用 10% K—6451 粉剂防治黄瓜白粉病，則有极好的效果 [10]。

K—6451 制剂一般在应用上对植物安全，但对蛇麻及某些品种的梨与苹果可产生药害。药害的症状为在叶面呈現褐色灼伤斑点或叶变形，药害可能出現于噴药后 10—15 天，当湿冷的天气药害往往較重 [7]。

二、K—1875

K—1875 亦称 Neotran，或簡称 DCPM，它的化学名称为双 (对—氯苯氧基) 甲烷 [*Bis (P-Chlorophenoxy) methane*]，具有如下的化学結構式：



純的化合物为白色近于无臭的固体，熔点为 67—68°C，不溶于水，但可溶于多种有机溶剂中，表 2 为它在一般有机溶剂中的溶解度：

表 2

K—1875 在某几种有机溶剂中的溶解度 [10]

溶	剂	溶解度 (25°C) 克/100毫升
丙	酮	189
苯		40
四 氯 化 碳		28
甲 醇		0.5
乙 醚		87

K—1875 在水与硷性液中极为稳定，因此能和一般硷性药剂相配合，但将其置于稀酸液中煮沸则可产生分解作用。

K—1875 对高等动物具有较低的毒性，如对老鼠的胃毒 LD_{50} 为 5.8 克/公斤。食物中含有 1,000 与 3,000 ppm 的 K—1875，飼經 51 天并未影响生长，虽然高浓度时使肝脏轻微的扩大 [38]。

K—1875 在英、美商品有 40% 可湿性制剂，一般用量为 125 磅/100 加侖。日本商品“ネオサツピラン乳剂”系 K—1875 与 K—6451 的混合乳剂，其中含有 18% K—6451 与 7% K—1875。应用时可以 1,000—2,000 倍液防治为害苹果、梨与柑桔等的螨类。因为它对硷类稳定，故可与石灰硫黄合剂及波尔多液等相混用 [4]。

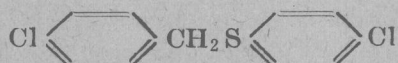
K—1875 制剂可有效的防治多种螨类，如柑桔红蜘蛛 [29] [44]、苹果红蜘蛛、棉红蜘蛛 [48] 与柑桔锈螨 [43] 等，K—1875 不仅有很强杀螨卵的作用，且对成螨亦有良好效果 [22] [48]。它杀螨的致死速度较快，并具有一定的残效作用，但残效期一般较施用同量的 K—6451 为短 [28]。当高温时 K—1875 失去残效毒力的速度较快 [29]。

K—1875 制剂对植物甚安全，一般果树应用 0.05% 浓度的悬液对果实与叶子并不致发生药害 [14]，但对某些品种的苹果与梨可能产生锈化现象 [10]。

三、克氯杀得 (Chlorocide)

克氯杀得为非常有效的杀螨剂，韓喜萊氏 [2] 已做较详细的介绍，可供参考。为了避免过多的重复，故以下仅进行简单的叙述。

克氯杀得的化学名称为对-氯苯-对-氯苯硫醚 (P-Chlorophenyl P-Chlorophenyl sulfide)，具有下列的结构式：



純的化合物为白色的结晶固体，不溶于水，但可溶于多种有机溶剂中。它的性质甚为稳定，可以抗拒强还原剂及任何酸、硷溶液的水解。因此在实用上，它可以和絕大多数杀虫剂和杀菌剂相混用。但它很容易被氯化成亚砷与砷化合物，并不降低杀螨的毒力。

克氯杀得对螨卵与幼螨具有极强的毒力，但对较大若螨与成螨则无明显的作用，它对植物有很强的渗透能力。試驗証明，虽将其用于叶的一面亦能杀死叶另一面的螨卵或幼螨。它在田间可维持长久的残效期，甚至可达 2—3 月之久。

商品克氯杀得有 20% 可湿性粉剂与 20% 乳剂，一般乳剂防治螨的效果高于悬液，但乳

剂对温室作物或柔嫩的室外作物如蕃茄与豆类幼苗等亦可能产生药害。

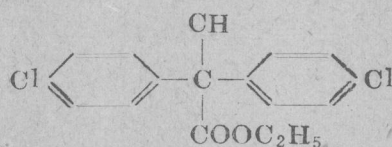
克氯杀得可有效的防治苹果红蜘蛛与棉红蜘蛛等，根据英国的试验，防治为害果树的苹果红蜘蛛，于花前施用 2.5 磅/100 加侖 20% 可湿性粉剂，或于夏季施用二次 1 磅/100 加侖 20% 可湿性粉剂或 0.5 品脫（約 0.24 升）/100 加侖 20% 乳剂原液，可获得良好的防治效果。二次喷药的间隔最好在 3—4 星期。在夏季苹果红蜘蛛为害严重时，若仅拟喷药一次，亦可应用倍量的药剂，即用 2 磅/100 加侖来进行防治。Armstrong 等 [8] 亦报导，在早春于果树花前与花后施用 1—2 次克氯杀得制剂，防治苹果红蜘蛛可得到很好的防治效果。Tew [55] 报导，于花后应用 0.05—0.1% 克氯杀得或 K—6451 的悬液，对苹果红蜘蛛卵的效果亦如花前处理。

夏季应用克氯杀得制剂，由于它不能直接杀死成螨，故要充分表现效果往往较缓，常要在处理后 2—3 星期。

克氯杀得对高等动物具有较低的毒性，故在使用上对人极为安全。

四、G—23992

G—23992 亦称 Chlorobenzilate, Geigy 338 或 Acar 338。它的化学名称为 2-羟-2,2-双(4-氯苯基)乙酸乙酯 [2-hydroxy-2,2-bis(4-Chloro-Phenyl) Ethyl acetate]，化学结构式为：



纯化合物为黄色粘稠液体，沸点为 141—2°C/0.06 毫米。它微溶于水，但可溶于多数有机溶剂中，如酒精、丙酮与石油等。它的化学性质较稳定，但因为属于酯类，故可被强酸与硷所分解。工业粗产品约含有 90% 2-羟-2,2-双(4-氯苯基)乙酸乙酯，为棕色粘稠液体，具有芳香气味，比重于 20°C 时为 1.2816。

英美商品有 25% G—23992 浓缩乳剂与可湿性制剂，可用于防治果树与蔬菜作物为害的螨类。它对螨类的卵、幼螨与成螨均为有效 [38] [3]。

日本商品有 22% G—23992 乳剂，称“アカール 338”，可用于防治为害苹果、柑桔与茶树等的螨类，兹将其应用浓度列于表 3：

表 3 G—23992 防治适用的螨类与使用浓度 [4]

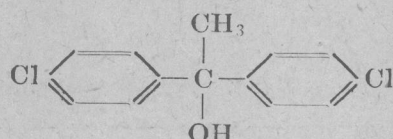
作物	螨类名称	应用浓度	稀释倍数
苹果	苹果红蜘蛛	0.022%	1,000
	樱桃红蜘蛛	0.022%	1,000
	苜蓿红蜘蛛	0.044%	500
柑桔	柑桔红蜘蛛	0.022%	1,000
茶	茶红蜘蛛	0.044%	500

福田 [6] 报导, G—23992 对防治柑桔紅蜘蛛有很好效果, 以 0.01—0.05% 濃度可使成蟎經 1—3 天完全死亡, 对卵亦可得到近于 100% 的杀卵效果。它对成蟎可維持 4 日的殘效期, 对卵則为 7—10 日。Hopp [25] 报导, G—23992 制剂对苹果紅蜘蛛与棉紅蜘蛛的夏季卵, 有很强作用, 它具有持久的杀蟎力, 但却无持久的杀蟎卵的作用。Peairs 等 [45] 記載, G—23992 有防治柑桔锈蟎的能力, 并对于抗 E—605 的柿紅蜘蛛表現有良好的效果。

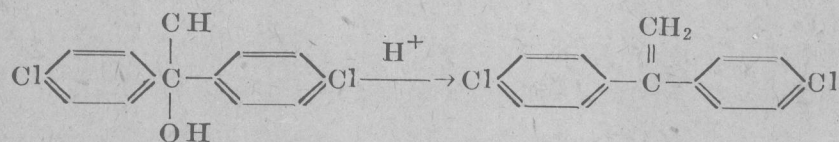
G—23992 制剂在应用上可以和波尔多液、滴滴涕、六六六等相混用, 它对高等动物的毒力亦較低, 如对鼯鼠口服的 LD_{50} 高达 3,200 毫克/公斤 [20], 故在应用上对人极为安全。

五、D M C

DMC 商品亦称 Dimite, 化学名称为 1,1-双(对-氯苯基)-乙醇 [1,1-bis (P-chlorophenyl) Ethanol], 具有下列的化学結構式:



純的化合物为无色的結晶, 熔点为 69.5—70.0°C。工业粗产品中除含有 DMC 对、对一体之外尚含有杀蟎毒力較小的邻、对—与邻、邻—体。DMC 在硷性溶液中表現穩定, 但将其長時間加热或在有强酸存在的条件下, 則脫水产生 4,4-双(对-氯苯基)乙烯, 可以下式表示:



4,4-双(对-氯苯基)乙烯

DMC 不溶于水, 但甚易溶解在多种有机溶剂中, 如当温度在 25—30°C, 每百毫升溶剂所能溶解的克数为: 甲苯 110、乙醚 152、乙醇 125—150 [38]。

DMC 对高等动物具有較低的毒性。室内动物試驗的急性胃毒毒力与滴滴涕相似, 但慢性毒害却远較滴滴涕为小, 如食物中含有 1,000 ppm 的 DMC, 虽飼以老鼠达 10 星期仍可殘生 [46]。

商品有 25% DMC 乳剂原液, 一般使用濃度为 1 品脫/100 加侖。

DMC 可以防治为害果树及其它作物的蟎类, 如苹果紅蜘蛛 [11] [16] [45]、棉紅蜘蛛 [11] [16] [45] [47]。苜蓿紅蜘蛛 [11] 与 *Paratetranychus pilicis* [36] 等。DMC 不仅对成蟎有效, 且有杀蟎卵的作用。一般 DMC 在田间表現防治蟎类的效果較迟緩, 并有一定的殘效作用。

DMC 亦可有效的防治对 E—605 产生抗性的苹果紅蜘蛛 [41]。

一般 DMC 对植物甚为安全, 如 25% 乳剂原液以 1:800 倍液对果树与溫室作物并无药害, 但于較高濃度时对梨与葡萄的叶子可能产生輕微的药害 [14]。

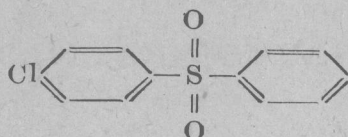
此外, 根据記載 [53] [54], DMC 亦为滴滴涕防治抗性家蝇的有效的增效剂。

总之, DMC 虽有良好的防治蟎类的作用, 但因制造困难, 同时成本亦較高, 故在使用

上受到一定限制。

六、殺氯砒濃 (Sulfonone)

杀氯砒濃的化学名称为对-氯苯基-苯砒 (P-chlorospheny phenyl sulfone), 具有以下的分子結構式。



純的化合物为无色的結晶固体, 具有微弱的芳香气味, 熔点为 98°C 。工业产品約含有 80% 对-氯苯基-苯砒与 20% 左右的所属化合物, 如对-氯苯基-对氯苯砒与苯基-苯砒等。它不溶于水, 微溶于石油中, 但易溶于多种有机溶剂中, 茲将其在几种有机溶剂中的溶解度列于表 4:

表 4 对-氯苯基-苯砒在几种有机溶剂中的溶解度 [38]

溶 剂	溶 解 度 (20°C) 克/100毫升
丙 酮	74.4
二 氧 因 烷	65.6
异 丙 醇	2.1
正 己 烷	0.4
苯	44.4
甲 苯	18.2
四 氧 化 碳	4.9

杀氯砒濃在普通溫度下, 对酸、硷、氯化剂与还原剂均表現穩定, 因此它可以和任何药剂相配合, 不致影响其毒力。

杀氯砒濃对高等动物具有較低的毒性, 对雄白鼯鼠急性胃毒的 LD_{50} 为 3.65 克/公斤, 对老鼠亦有近似的毒力。它的慢性毒力亦較低, 当食物含有 1,000 ppm 含量, 飼以老鼠二个月并未表现出毒性 [38]。

商品杀氯砒濃有 40—50% 可湿性粉剂, 一般应用濃度为 2—3 磅/100 加侖。此外商品尚有 20% 濃縮乳剂与粉剂等。

杀氯砒濃可用为防治为害苹果、梨、桃与园庭植物的棉紅蜘蛛、苹果紅蜘蛛等。在果园中产生对 E-605 产生抗性的苹果紅蜘蛛, 杀氯砒濃可以有有效的防治 [41] [18]。杀氯砒濃对蟎卵与成蟎均为有效。

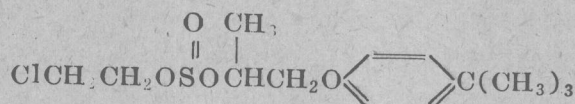
此外, 根据記載, 杀氯砒濃也有防治梅锈病与甜瓜白粉病的效力 [10]。

在应用上它可以和多种药剂相配合, 如 六六六、滴滴涕、DDD、1068 狄氏剂、甲基-滴滴涕、E-605、TEPP、硫黄、石灰硫黄合剂与波尔多液等。

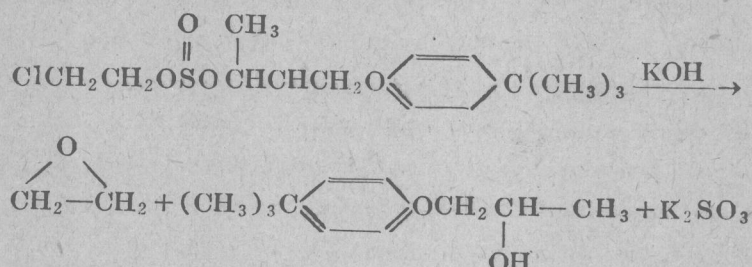
杀氯砒濃对葡萄与多数品种的梨、某些品种的苹果、瓜类及一些敏感溫室植物, 可能发生药害, 特別当湿度大时更易遭受药害, 故在应用上应特別注意。

七、阿 蕊 蠕 特 (Aramite)

阿蕊蠕特亦简称 883—R, 它的化学名称为 2-(对-叔丁苯氧)异丙基-2-氯乙基亚硫酸酯 [2-(P-tert-Butylphenoxy)-isopropyl 2-chloro-ethyl sulfite], 其化学结构式为:



纯的化合物为无色的液体, 沸点为 175°C/0.1 毫米。工业粗产品为暗琥珀色液体, 沸点约为 195°C/2 毫米, 它不溶于水, 可与芳香族的溶剂完全相混溶, 也可溶解于脂肪族的溶剂中。因为它属于酯类, 故甚易被硷性物质所分解。在强硷的情况下则水解产生氧化乙烯、1-对-叔丁苯氧-丙醇-2 与无机的亚硫酸盐, 兹将其反应表示如下:



阿蕊蠕特亦可缓慢的被阳光分解, 而释放出 SO_2 。

阿蕊蠕特对高等动物的毒力亦较低, 工业产品对老鼠与豚鼠急性胃毒的 LD_{50} 为 3.9 克/公斤, 对鼯鼠则为 2 克/公斤。慢性毒害亦较小, 如食物中含有 500 ppm, 飼与老鼠或狗一、二年亦无影响 [10]。

商品阿蕊蠕特有 15% 可湿性制剂, 一般应用浓度为 1—2 磅/100 加侖。此外尚有 50—95% 乳剂与 3—4% 粉剂。

阿蕊蠕特为非常有效的杀蠕剂, 在国外已广泛被应用于防治为害棉花、柑桔、果树与园庭植物等的多种蠕类, 如柑桔红蜘蛛 [28] [43]、苹果红蜘蛛 [45] [19] [11]、棉红蜘蛛 [45] [56] [47]、柑桔锈蠕 [45]、Tetranychus atlanticus [47] 与 T. multisetie [47] 等。阿蕊蠕特不仅对成蠕有效, 同时也有杀卵的作用。在田间它约可维持 2 周左右的残效。

阿蕊蠕特对不同的蠕类的敏感性甚为不同。Madsen [34] [35] 报导, 于美国加州应用阿蕊蠕特, 对棉红蜘蛛与樱桃红蜘蛛可得到良好的防治, 但对苹果红蜘蛛与苜蓿红蜘蛛则不能获得良好效果。Lienk [30] 亦报导, 用阿蕊蠕特防治棉红蜘蛛要较苹果红蜘蛛为有效。

根据记载 [10], 阿蕊蠕特可与油类、有机含氯碳氢化合物、某些二硫化氨基甲酸盐相混用; 但不适于砷酸铅、DDD、滴滴涕、六六六、甲基滴滴涕、硫酸烟硷、硫黄、菲美铁、SR—406, 1068 与硷性物质如石灰, 波尔多液等。

阿蕊蠕特对一般植物甚为安全, 但对梨的某些品种可能产生药害 [10]。

总之, 上述几种有机含氯杀蠕剂, 它们不仅有良好的防治蠕类的作用, 且因对人毒性较低故在使用上极为安全。特别是 K—6451, 它在国内已能廉价的生产, 值得今后在柑桔区、苹果与棉花区的防治蠕类上试用, 以便找出经验, 进一步的加以推广。

八、参 考 文 献

1. 齐兆生: 昆虫知識 2 (6): 279 (1956)
- 1a. 程喧生等: 美国农用杀菌剂效力試驗总结 (1953—55)
第 5—6 頁 科技出版社 (1957)
2. 韓熹萊: 昆虫知識 2 (6): 273 (1956)
- 2a. 日本北兴化学工业公司中央研究所 杀蟬剂
3. 田中彰一: 农药精义 (1956) 养賢堂
4. 日产化学工业株式会社: 日产の农药
5. 堀正侃等: 农业世界特集“最新病虫害防除事典” (1956)
6. 福田仁郎: 农业及园艺 30 (1): 231—234 (1955)
7. ПОПОВ П. В.: Справочник по ядохимикатам (1956)
Государственное научно-техническое издательство химической литературы
8. Armstrong T., G. G. Dustan, R. S. Downing: 85th Ann. Rept. Entomol. Soc. Ontario 1954, 5—17 (1955).
9. Asquith D: J. Econ. Entomol., 43, 220—1 (1950).
10. Association of American Pesticide Control Officials: Pesticide Official Publication and Condensed Data On Pesticide Chemicals (1955).
11. Barnes M.: J. Econ. Entomol., 44, 672—84 (1951).
12. Blauvelt W. E.: N. Y. State Flower Growers Bull. 77, 9—10 (1952).
13. Boyce H. R.: Ann. Rept. Entomol. Soc. Ontario, 82, 17—21 (1951).
14. Brown A. W. A.: Insect Control by Chemicals. John Wiley and Sons, Ind. (1951).
15. Chapman P. J., S. E. Lienk: J. Econ. Entomol., 43, 309—14 (1950).
16. Dean R. W.: J. Econ. Entomol., 43, 167—71 (1950).
17. Downing R. S.: Proc. Entomol. Soc. Brit. Columbia, 47, 1—4 (1950).
18. Downing R. S.: Proc. Entomol. Soc. Brit. Columbia, 51, 10—11 (1954).
19. Driggers B. E.: Mass. Fruit Growers, Assoc., Rept Ann. Meeting No. 60, 43—8 (1954).
20. Frear D. E. H.: Chemistry of the pesticides. D. Van Nostrand Company, Ind. (1955).
21. German P.: J. Econ. Entomol., 43, 53—6 (1950).
22. Hammer. O. H.: U. S. Pat. 2, 524, 728 (1950).
23. Hintz H. W.: J. Econ. Entomol., 46, 112—15 (1953).
24. Hofmester R. N. D. E. Greenwood: J. Econ. Entomol., 46, 224—33 (1953).
25. Hopp. H. H.: Z. Angew. Zool., 1954, 269—86.
26. Hummer R. W., E. E. Kenaga: U. S. pat. 2, 528, 310 (1950).
27. Jarks H.: New Zealand J. Sci., Technol. 37 A. 523—5 (1956).
28. Jeppson L. R.: J. Econ. Entomol., 44, 823—32 (1951).

29. Jeppson L. R. : J. Econ. Entomol., 44, 328—37 (1951).
30. Kirby A., R. Tew: Repts. Progr. Appl. Chem., 37, 263 (1952).
31. Kirby A. H. M. et al. : Ann. Rept. East. Malling Research Sta. Kent 1953, 174 (1954).
32. Lienk S. E., P. J. Chapman: J. Econ. Entomol., 44, 301—6 (1951).
33. Lienk S. E. et al. : J. Econ. Entomol., 45 292—7 (1952).
34. Madsen H. F. : West. Fruit Grower, 4 (10), 13 (1950).
35. Madsen H. F. : West. Fruit Grower, 5 (6), 45 (1951).
36. Matthyse J. G. : J. Econ. Entomol., 45, 383—7 (1952).
37. Meltzer J. : Medel. Landbouwbogeschool Opzoekingsstao Stalt Gent 20, 309—20 (1955).
38. Metcalf R. L. : Organic Insecticides. Their Chemistry and mod of Action. Interscience Publishers, Ind. (1955).
39. Merris D, S. : J. Dept. Agr. Viotoria, 53, 551—5, 558 (1955).
40. Neiwander R. B. : J. Econ. Entomol., 45, 373—6 (1952).
41. Newcomer E. J., F. P. Dean: J. Econ. Entomol 45, 1076—8 (1952).
42. Newcomer E. J., E. P. Dean: Farm chemicals, 116, No. 7, 30—2 (1953).
43. Norman P. A. et al. : Floride Entomologist, 35, 19—21 (1952).
44. Norman P. A., H. Spencer: Floride Entomol., 26, 53—5 (1953).
45. Peairs L. M., R. H. Davicson: Insect Pest of Farm, Garden, and Orchard. John Wiley and Sons, Ind. (1956).
46. Peters L.: Proc. Soc. Exptl. Biol. Med., 72, 304 (1949).
47. Reynolds H. T. et al. : J. Econ. Entomol., 359—65 (1952).
48. Rose W. A., T. Armstrong: Sol. Agr., 29, 81—5 (1949).
49. Rosenstlel P. G. : J. Econ. Entomol., 43, 949—50 (1950).
50. Smith F. F., R. A. Fulton: Florists Exchange Hert. Trade World 113, No. 23, 15, 49—51 (1949).
51. Smith F. F., R. A. Fulton : J. Econ. Entomol., 44, 229—33 (1951).
52. Smith L. C. : J. Agr. S. Australia 58, 27—8 (1954).
53. Summerford W. et al. : J. Natl. Malaria soc 10, 345 (1951).
54. Summerford W. et al. : Science, 114, 6 (1951).
55. Tew R. P., R. G. Gambrill: Ann. Rept. East Malling Research Sta. Kent 1955, 141—50 (1950).
56. Togashi S., R. L. Parker: J. Econ. Entomol., 48, 177—9 (1955).

杀菌、杀螨剂多硫化钡的生产技术

江苏省工业厅工业研究所

一、前言

随着农业生产上的大跃进，对农药的生产提出了更新更大的要求。在杀菌剂方面，虽然有了不少新的有机品种，但总受到原料的一定限制以致不能大量生产供应；至于一般最常用的杀菌剂，又多是铜汞制剂，由于铜汞在工业及军事方面的重要性，原料的供应问题更为严重。所以如何找寻不受原料限制而能大量制造并有效的药剂品种，是目前本省农药生产上的重要课题。

苏联的专家们在讨论我们国家制订的科学规划时，曾经提到希望我们进行多硫化钡的生产研究，他们的认为多硫化钡可以代替铜制使用，这样就为杀菌剂的制造方面开辟了一个新的途径。本省资源丰富，多硫化钡的主要原料硫酸钡（即重晶石矿）与硫黄易于获得，制造步骤亦简单，因此在本省范围内来进行多硫化钡的试制与生产，有着更积极的意义与丰富的内容。

应该提到的是这一杀菌剂在使用方面，无论国内国外，资料还不够充分。在生产上尚需根据客观需要不断加以改进。然而就设备和制造方法来谈在这里总结的东西都是成熟的；为一般工厂进行多硫化钡生产时所不可缺少的。

二、多硫化钡的制造原料及路线

（一）原料：多硫化钡的生产原料是硫酸钡、煤及硫黄，现将原料情况分叙如下：

1. 硫酸钡：天然的硫酸钡矿石，叫做重晶石，化学式为 BaSO_4 ($\text{SO}_3=34.3\%$ $\text{BBOO}=65.7\%$)，形状大多为白色晶体，质重而具有玻璃的光泽，以斜方晶系之板状及柱状晶体为最多，比重 4.3—4.7，硬度 2.5—3.5，颜色有白色、黄、蓝、褐、红等（纯粹的重晶石无色）。通常可以分为以下四类：

- （1）普通重晶石为板状、柱状的晶体或粒状、土状、盐状的石盐。
- （2）卵臭重晶石：内含有碳质等，摩擦时发出败臭味。
- （3）贝壳状重晶石：与硬石膏之形状相似。
- （4）石灰重晶石：色白，含 6.6% 的石灰及二氧化硅、氯化铝等杂质。

制造多硫化钡时先将重晶石与煤经过煅烧还原成硫化钡。上海京华化工厂在生产硫化钡时对重晶石的要求是：硫酸钡含量不应小于 94%，二氧化硅含量不能大于 3%，因二氧化硅含量过高时，煅烧后生成玻璃状物质可将硫化钡凝结在内，不易还原。至于其他杂质，如氧化铁 (Fe_2O_3) 的存在，在煅烧时它要还原损耗掉一部份碳，因此可降低效率；氧化铝及微量的碳酸钙存在时，对硫化钡的效率，影响不大。根据苏联资料，重晶石成份含量

不同，可分为：

	級 別			
	最 优	一 級	二 級	三 級
硫酸鋇 (BaSO_4)，% 不低于	95	90	85	80
杂质 (二氧化硅及氧化鉄等)，% 不大于	2	4	7	未規定
可溶于水的盐类，% 不大于	0.3	1	1	1
在重晶石精矿中	3	5	5	10
在碎粒精矿中	1	1	2	未規定

細度方面一般認為 100 篩目左右最好 (苏联对粉粒細度的要求为 0.2—0.3 毫米)。如太細，在炉內煨燒时粉粒易为烟囱的吸力带走，造成浪费；太粗則不能与炭很好的起还原作用，效率降低。

目前我国重晶石的产地有浙江、湖南、山东、山西、湖北、辽东、云南等地，其中以浙江的余杭南乡相桥区迤富阳交界之銅陵桥一带最好，矿石带青白色，成份一般在 96% 以上；湖南产者成份亦在 95% 左右。本省重晶石产于江宁、溧阳、东海等县。

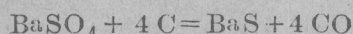
2. 反应煤：反应煤在硫化鋇的制造时是作为还原剂使用的。因此不能含有过多的有机物，而应选用最好的无烟煤如阳泉煤。这类煤色黑有光澤，燃燒时无烟或极少有烟。还原用煤必須滿足下列的要求：即含有尽可能多量的炭 (无烟煤炭含量要在 90—94% 以上) 与最小量的揮发性化合物 (要在 10% 以下)、灰分及水分。灰分應該具有高熔点 (高于 $1,200^{\circ}\text{C}$)，因为低熔点的灰分将妨碍重晶石的还原。

还原重晶石粉用的反应煤，細度应在 40 篩目左右 (苏联对細度的要求为 2—3 毫米)。过粗时还原不良，过細則燃燒太快，两者都会使硫化鋇的效率降低。

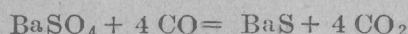
3. 硫磺：硫磺是与硫化鋇化合生成多硫化鋇的原料，可采用 98% 以上的元素硫，否則配制时要按比例增加用量，細度至少要超过 100 号篩目。

4. 燃料用煤：选取高热值的烟煤作燃料煤。

(二) 硫化鋇的燒制、硫化鋇是由重晶石与煤在 $1,100—1,200^{\circ}\text{C}$ 时进行如下的反应而制得：



硫酸鋇 炭煤 硫化鋇 一氧化碳



硫酸鋇 一氧化碳 硫化鋇 二氧化碳

但实际还原反应在 900°C 时即开始，在正式生产时温度有时亦不限定在 $1,200^{\circ}\text{C}$ 以內。有經驗的工作者，每班可燒三炉，此时需把温度升至 $1,300—1,400^{\circ}\text{C}$ 左右，每班燒二炉时，温度在 $1,100—1,200^{\circ}\text{C}$ 即可 (上述温度为双层式反应炉实际操作的炉温)。

燒制时硫酸鋇与煤配料的理論比为 1:0.205，而实际生产时为 1:0.25 至 1:0.33。配合比率要看原料及操作条件而定，反应时间根据苏联使用人工大熔炉的規定是 $3—3\frac{1}{2}$ 小时，而斯达哈諾夫工作者在 $2—2\frac{1}{2}$ 小时內可以結束融熔操作。上海京华化工厂亦以上述每班 (八小时) 出三炉速度进行工作，甚至在大跃进声中有些工作者已提高至每班四炉。

燒制成功的硫化鋇称为硫化鋇熔体，一般为灰至黑色物质，在試驗室中以高溫炉燒制时亦呈此色，而据上海京华化工厂的經驗，燒制之成品以淡咖啡色最好，灰白色的熔体中硫化鋇含量不高，故該厂习称硫化鋇熔体为黄灰。

硫化鋇可溶于水，在水中的溶解度約为 13%；同时按下式水解：



因此其水溶液为碱性。当把硫化鋇露置空气中时，可吸收二氧化碳及水蒸汽而生成碳酸鋇、硫化氫等。此反应在湿空气中进行得很快。根据京华化工厂的經驗硫化鋇熔体如露置在空气中十天时，濃度（按炉前分析結果）可由波美15度降至波美5度或更少，可見該反应进行得相当快。但如儲藏于密閉桶中时，可以儲藏数月而变化不大。有些工厂中生产出来的硫化鋇熔体在露天放置两天后即报廢，因此硫化鋇的儲藏、包装是生产过程中的重要問題。

（三）多硫化鋇的配制

多硫化鋇可以由两种方法制备：

1. 湿法制取：把硫化鋇在水中煮沸，加入硫磺后可以生成多硫化鋇。根据实验实配制結果，23克硫化鋇熔体溶于300 cc 水中，加入硫磺粉10克，約10分钟即可制得深櫻桃紅色的多硫化鋇溶液，比重为 1.137。

2. 干法制取：将硫化鋇熔体与硫磺按下列配料比混合，在 120—130°C 融燒时，可以制得灰黑色的熔融物，粉碎，以 20 克溶于 100 毫升水中时可以获得杏黄以至櫻紅色的多硫化鋇溶液。下面是一些試驗室結果：

編 号	配 料 比	融 燒 时 間	多 硫 化 溶 液 顏 色	比 重	附 注
A	1:0.574	1小时半	最深（櫻紅）	1.130	机械混合 未經融燒
B	1:0.473	1小时半	次深（淡紅）	1.130	
C	1:0.333	1小时半	再次（淡紅）	1.135	
D	1:0.333	未融燒	最淺（杏黄）	1.137	

但根据含硫量初步分析結果看来，多硫化鋇含量与溶液顏色成正比，由于顏色比重及含硫量間的关系不一致，到底那一种加工方法最好，尚需通过藥效試驗后方能决定，編号 B 样配方是根据苏联資料“索利巴尔”（СОЛЬБАР）配制的，当前生产可以此配方为准，这一方法仅将硫化鋇熔体与硫磺机械混合即可，不必融燒，配法如下：

3. 苏联的制法：苏联制的多硫化鋇 商品 名称 为“索利巴尔”，是細碎的硫化鋇熔体（硫化鋇40—45%）和磨制硫磺（20—25%）的机械混合毒剂。当把“索利巴尔”溶于水时，硫化鋇即与硫磺相互作用生成多硫化鋇（其中主要是四硫及五硫化鋇）煮沸时可以加速反应。“索利巴尔”的技术要求为：

硫化鋇在标准溶液中含量 7.0—8.5%

元素鋇在工业产品中含量 22.5—25.3%

元素硫（在制剂中）或多硫化物的硫（在多硫化鋇溶液中），与硫化物之比不少于 1:3

粉粒細度：不通过 150 号篩目在不多于 5%

不通过 100 号篩目者 无

这一配制方法，最为簡便，本省各地多硫化鋇的生产，目前即可按照上述技术要求进行。

下图即多硫化的生产流程