

美尔尼科夫等 著

滴滴涕 的 性质及其应用

农业出版社

滴滴涕的性質及其應用

美尔尼科夫
波克罗夫斯基等著
納博科夫
熊堯、張宗炳等譯

農業出版社

本書介紹了最主要的殺虫劑之一——4,4'-双氯苯三氯乙烷(滴滴涕)的物理和化學性質、製造方法、使用劑型和分析方法。同時也介紹了有關滴滴涕的類似物和衍生物的材料。

本書內容包括有：滴滴涕的殺虫性質，滴滴涕在防治農作物(糧食作物、技術作物、果樹和蔬菜)害虫及傳帶人畜疾病病原的害虫(瘧蚊、白蛉及其他)等方面的應用。本書可供化學家、農學家、昆蟲學家、動物學家、醫學流行病學家以及其他從事於防治植物害虫及殺虫工作的專家們作參考用。

參加本書翻譯工作的有中國科學院昆蟲研究所熊堯、劉孟英、冷欣夫、劉珣、謝尊逸、孫耘芹等同志和北京大學張宗炳教授。

Н. Н. Мельников
В. А. Набоков · Е. А. Покровский
ДДТ СВОЙСТВА И
ПРИМЕНЕНИЕ
Государственное научно-техническое
издательство химической литературы
Москва 1954
根據蘇聯國立化學科技書籍出版社
1954年莫斯科俄文版本譯出

滴滴涕的性質及其應用

美爾尼科夫
〔蘇〕納·博·科夫等著
波克羅夫斯基
熊堯、張宗炳等譯

農業出版社出版

(北京西總布胡同7號)

北京市書刊出版業營業許可証出字第106號

上海洪興印刷廠印刷 新華書店發行

850×1168 1/32·8 印張·183,000字

1957年9月第1版

1959年4月上海第2次印刷

印數：2,801—4,300 定價：(9) 0.97元

統一書號：13144.33 579 原財經版

目 录

前言	5
序言	7
第一章 滴滴涕的物理和化学性质	9
滴滴涕的最重要常数	9
滴滴涕在有机溶剂中的溶解度	14
滴滴涕的化学性质	23
参考文献	39
第二章 滴滴涕的制造方法	44
氯苯与三氯乙醛的缩合作用	45
氯苯与五氯乙烷的缩合作用	62
氯苯与4-氯苯三氯乙醇的缩合作用	62
参考文献	64
第三章 工业滴滴涕的成分	67
参考文献	76
第四章 滴滴涕制剂的形式	77
粉末(粉剂)	77
悬浮剂	80
在有机溶剂中的溶液	85
浓缩乳剂	88
气溶胶	93
参考文献	95
第五章 滴滴涕的分析方法	101
在工业产品中及杀虫药剂中滴滴涕的测定方法	102
微量滴滴涕的测定方法	109

参考文献.....	120
第六章 滴滴涕的同系物和类似物.....	123
参考文献.....	135
第七章 滴滴涕的杀虫性质.....	139
参考文献.....	152
第八章 应用滴滴涕防治传播人类疾病病原的昆虫.....	156
瘧蚊.....	156
家蝇.....	172
白蛉.....	176
其他害虫(虱、臭虫、蚤及蜱蟻).....	180
参考文献.....	184
第九章 应用滴滴涕防治农作物害虫.....	186
粮食作物.....	186
技術作物.....	191
果樹及漿果作物.....	193
蔬菜作物.....	221
樹木及森林.....	224
滴滴涕对植物的作用.....	226
滴滴涕药剂的噴洒对于蜜蜂及其他有益昆虫的作用.....	227
滴滴涕在防治倉庫害虫之應用.....	228
結論.....	229
参考文献.....	233
第十章 滴滴涕在防治牲畜疾病傳染媒介及 牲畜害虫上之应用.....	240
蜱蟎目.....	240
昆虫.....	243
参考文献.....	248
第十一章 滴滴涕对温血动物的毒性.....	250
参考文献.....	255

前 言

双氯苯三氯乙烷(滴滴涕)現已工業生产,并且已用作防治各种害虫——植物害虫、人类和动物的寄生虫、流行病的傳染媒介——的葯剂。虽然这是一件比較新穎的事,但是沒有任何一种其他杀虫剂或杀菌剂像它这样,以空前未有的速度为人們所承認,并且广泛地应用于各国的农業和衛生事業方面。

在苏联和在国外,都已經大規模地进行了滴滴涕的化学、物理和生理性質的研究,以及它的合成和分析方法的研究。到現在为止已經發表了数千篇关于滴滴涕的化学、工艺学和应用方面的科学研究著作。化学家、生物学家、医学家、昆虫学家和其他專家对滴滴涕和它的类似物的兴趣正在繼續不断地提高。在苏共中央1953年9月7日全体會議的決議中已經指出了滴滴涕在农業上的意义。在苏共中央“关于进一步發展苏联农業的措施”的決議中規定在2—3年內將滴滴涕的生产扩大到二倍。因此,無疑地,出版一本專門講述滴滴涕并且將这种重要杀虫剂的現代材料做出簡明而多方面評述的書籍將會受到广大讀者的欢迎。

美尔尼科夫(Н. Н. Мельников)所著“滴滴涕的化学性質及其应用”一書最初在1950年出版。本版本已經扩大并且补充了最近几年来所發表的新材料。

有关滴滴涕的化学和物理性質、它的制造和分析方法的几章已經作了修改和补充。滴滴涕的使用方式一章已經作了重大补充。

并且重新编写了关于滴滴涕的最重要的同系物和类似物一章。納博科夫(В. А. Набоков)和波克罗夫斯基(Е. А. Покровский)编写了关于滴滴涕在防治各种害虫方面的应用这几章。

如同前版一样,在本书中没有说明狭隘的工艺学问题。因为这些問題可以是專門評論的对象。

本书对滴滴涕在农业和保健事业方面的正确利用应该有所促进。本书并对科学工作者們提供一些資料,以便他們在有机杀虫杀菌剂合成方面得到进一步发现,并創造出新的有效药剂。

院士 沃尔夫科維奇(С. И. Вольфович)

序 言

用减低病虫害的途径来达到尽量提高各种农作物收成的企图促进了关于探求植物保护的有效药剂方面的工作的发展。根据各个研究者的材料,每年由于病虫害而使收成有10—40%受到损失。虽然这些材料并不十分准确,但是它们仍然在一定程度上说明了损失的规模。

使用植物保护药剂就可能使收成的这种损失大为减低。因为在苏联社会主义农业经济条件下能够实现为资本主义国家小农经济所不可能达到的措施,所以这些药剂就会特别有效。

由于使用了杀虫剂防治有角家畜的寄生虫而使每头牛在一年内几乎增加产肉率 18 公斤;家畜的产乳率也有所提高。

杀虫剂可以当作防治人类的各种寄生虫和传染病媒介的药剂来预防流行病。这种作用也促进了寻找有效杀虫剂工作的发展。这种工作的规模可以根据这一事实判断出来,那就是在近十五年内已经发表了有关35,000多个化合物的杀虫性能的试验结果。这些研究获得了很大的成就;它们使新的、很有效的杀虫剂得到了发现。这些药剂的各式各样的应用得到了很好的结果。属于这些药剂的,首先是在近年来已被详细研究过的双氯苯三氯乙烷(滴滴涕)、六氯环己烷(六六六)、八氯化甲桥茛(1068, хлордан)、氯甲桥茛(альдрин)、硝苯硫磷酯(1605)和许多其他药剂。所有这些药剂都在很短时期内获得了普遍公认和最多样的应用。在1951—

1952 年間,上述葯劑的世界產量已經超過了 10 萬噸。

在蘇聯,殺蟲劑的生產和應用已經得到了很大的成就。滴滴涕和它的類似物的應用前途是特別廣大的。這是因為它們沒有討厭的氣味,能夠真正應用於各式各樣的對象。

由於上述原因,就需要將這些新的殺蟲葯劑,首先是滴滴涕的化學和應用的工作經驗加以綜合,因為在這方面到現在為止已經積累了豐富的文獻材料。

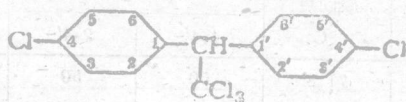
在這本可以引起讀者注意的書中,引入了滴滴涕化學的全部基礎研究材料和蘇維埃學者關於滴滴涕應用方面的著作。與美爾尼科夫所著“滴滴涕的化學性質及其應用”一書的第一版比較起來,本書的篇幅增加了一倍多。所有的章節都由於包括了新的材料而有很大擴充,某些章節則是重新編寫的。

第一至第六章由美爾尼科夫編寫,第七章由納博科夫和波克羅夫斯基編寫,第八章和第十一章由納博科夫編寫,第九章和第十章由波克羅夫斯基編寫。

第一章 滴滴涕的物理和化学性質

滴滴涕的最重要常数

通常用三氯乙醛和氯苯縮合的方法制备工業滴滴涕。其中主要有效成分是 4,4'-双氯苯三氯乙烷



純 4,4'-双氯苯三氯乙烷是白色結晶物質，熔点 108.5—109°。它的沸点是 185° (在 1 毫米汞柱压力时)；在沸点下發生部分分解 [1—3]。

4,4'-双氯苯三氯乙烷的折光率 [4] 是： α 1.618； β 1.626； γ 1.755；它的晶体結構也曾被研究过 [5]。

4,4'-双氯苯三氯乙烷的偶極矩 [6]：在溶剂中是 1.12，而熔化的是 1.03 (按照另一材料 [7] 則是 0.93)。

工業滴滴涕除去含有 4,4'-双氯苯三氯乙烷外，还含有一系列其他物質，其中包括相当多量的 2,4'-同分异构体和少量的 2,2'-同分异构体。

在表 1 中引列了 4,4'-双氯苯三氯乙烷的同分异构体的最重要的性質 [6—11]。

在表 2 中引列了 4,4'-和 2,4'-双氯苯三氯乙烷 [4] 混合物的凝固点。滴滴涕同分异构体的混合物的凝固点可用作工業产品成分

的近似測定。

表 1. 4,4'-二氯苯三氯乙烷的同分异构体的性質

同分异构体	沸 点 °C	熔 点 °C	偶 矩*
2,2'-	—	92.5—93	—
2,3'-	181—189(在0.1毫米 汞柱压力下)	—	—
2,4'-	—	74—74.5	1.90(2.24),(2.12)
3,4'-	169—170(在0.3毫米 汞柱压力下)	—	1.55(1.77)

表 2. 4,4'-和2,4'-二氯苯三氯乙烷混合物的凝固点

混合物的成分, %		凝固点 °C	混合物的成分, %		凝固点 °C
4,4'-	2,4'-		4,4'-	2,4'-	
0	100	71.8	50	50	62.8
10	90	57.6	60	40	77.6
20	80	46.8	70	30	86.5
25	75	39.1	80	20	95.2
30	70	42.4	90	10	101.1
40	60	48.4	100	0	108.2

滴滴涕同分异构体混合物凝固点的測定。每次測定时取 30 克物質(葯品)放入到一个直径 25 毫米的試管中。試管中的內含物在110—115°的油浴上用溫度計攪拌,使它熔化。在混合物全部熔化以后,讓試管及內含物逐漸冷却,使溫度降低到比預期的凝固点稍低一些。在結晶时由于分出結晶热,溫度又有一些升高。結晶时溫度上升的最高点被采用为凝固点。

曾經进行了 4,4'-二氯苯三氯乙烷从 2,4'-同分异构体的熔化物中中和从麝香草酚^[12]熔化物中結晶的研究,同时也进行了滴滴涕——六氯环己烷(六六六)——樟腦三元系統^[13]的研究。在各种成分的含量为 40—50% 滴滴涕、10—15% 六六六和 40—45% 樟腦

* 在括弧內的数字表示不太确实。

时,在 42° 情况下可得到液体混合物^[13]。

圖 1 所表示的是滴滴涕和含有效成分高的六氯环己烷 (36% γ -同分异构体) 的混合物的熔化曲线。

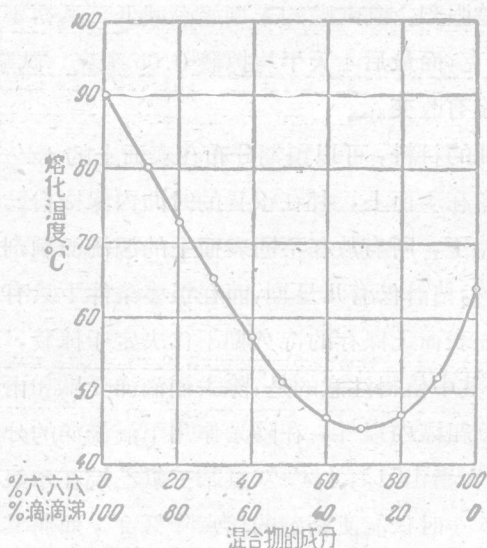


圖 1. 滴滴涕与含有 36% γ -同分异构体的六氯环己烷(六六六)的混合物(工業制剂)的熔化曲线。

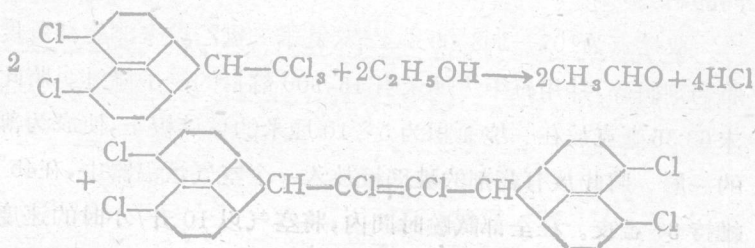
如上所述, 4,4'-双氯苯三氯乙烷有很低的蒸气压 (在 185° 时为 1 毫米汞柱压力)。由于这个问题对于测定杀虫药剂作用的持久期有很大的实际重要性, 4,4'-双氯苯三氯乙烷的挥发度受到了专门的研究^[14]。

取熔点为 $107-109^{\circ}$ 的 4,4'-双氯苯三氯乙烷来测定挥发度。将药剂研碎, 并用每平方厘米有 16,900 筛目的筛子筛过。将此粉末 63.36 毫克放在一块面积为 5×10 厘米的玻璃板上, 使成为薄薄的一层。将此放有药剂的玻璃板放入一个空气恒温器中, 在 45° 下维持 37 晝夜。在全部试验时间内, 将空气以 10 升/小时的速度通

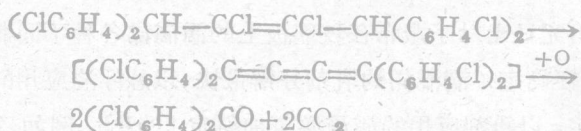
过恒温器。在这些条件下, 37 晝夜內共有 4.22 毫克物質揮發掉, 也就是平均每晝夜揮發 0.11 毫克。这样, 只有过 18 个月才能使全部剂量(63.36 毫克)揮發掉。除此以外, 我們也要指出, 在最初几天揮發得較强烈, 到試驗的末期逐漸減低。最初 4 天平均每天揮發 0.34 毫克, 而最后 4 天平均揮發 0.05 毫克。試驗完了以后, 葯剂的熔点沒有改变。

根据引証的材料, 可以預期分布在表面上的 4,4'-双氯苯三氯乙烷仍將殘留在表面上, 并在很長的時間內保持自己的作用。然而在实际条件下, 所有放在不同表面上的滴滴涕制剂的作用持久期是相当短的, 估計仅有几星期, 而在很多条件下只有几天。这是由于滴滴涕在表面上保存的持久期不仅决定于揮發, 而且由于很多其他原因。其中值得注意的是, 除去滴滴涕受風和雨的机械侵蝕以及透入植物組織內以外, 在陽光作用下滴滴涕的分解也具有很大的作用。有人指出[1], 4,4'-双氯苯三氯乙烷在水銀石英灯光照耀下, 經過 35 小时仅能使葯剂的熔点降低 2°, 而將其乙醇溶液曝露在日光下, 經過一年也不会引起显著的分解; 然而在比較晚近的材料[15]中却談到光綫的重大作用。

需要指出, 4,4'-双氯苯三氯乙烷的乙醇溶液在功率 360 瓦的水銀石英灯光照耀下, 經過 17 小时每 1 克分子滴滴涕可以釋出 2 克分子氯化氫, 同时部分乙醇被氧化成乙醛[16]。很显然, 會發生如下的反应:



这个反应是在没有氧存在的情况下进行的。在空气中反应过程还要进一步进行,并且得到双氯苯甲酮。双氯苯甲酮的生成大概是由于2,3-二氯-1,1,4,4-四(4-氯苯基)-丁烯-2被氧化的结果:



無疑地,在光照下双氯苯甲酮仍可进一步被氧化。

在波長 2,200—2,400 埃的光綫影响下,滴滴涕的氧化作用最劇烈,其他波長的光綫的作用則小得多。

我們假定,在日光照射下会进行类似的反应。这一点已被日光照射滴滴涕的試驗所証实^[17]。在日光照射下,撒布在植物叶面的薄層滴滴涕很快地失去毒性。这是因为滴滴涕的光化分解产物和氧化产物实际上对昆虫無毒^[111,112]。

在滴滴涕被空气中的氧进行光化氧化作用(фотохимическое окисление)时,所生成的产物不仅对昆虫的毒性較小,而且也較易揮發。这一点已被測定光照前后的滴滴涕揮發度的專門試驗所証实。

在表 3 中引列了在 54.5° 下維持 18 晝夜时,滴滴涕和它的相

表 3. 滴滴涕和相近化合物的揮發度^[15]

物 質 名 称	18晝夜內損失的重量(%)	
	無 光 照	光 照 后*
4,4'-双氯苯三氯乙烷	3.55	22.55
2,4'-双氯苯三氯乙烷	23.0	—
4,4'-双氯苯甲酮	14.4	—
75% 4,4'-滴滴涕和 25% 2,4'-滴滴涕的混合物	—	20.15
1,1'-二氯-2,2-双-(4-氯苯基)-乙炔	31.05	41.5

* 用功率 100 瓦的水銀石英燈光照射 1.5 小时。

近化合物的不同样品重量损失的材料。

表3的材料说明了光线对于滴滴涕所形成的挥发性产物的重大影响。用日光照射滴滴涕也有类似的结果。

在研究日光对于撒布在玻璃板上的滴滴涕各种不同制剂的影响时，已经确定：滴滴涕的乳剂分解最快，以悬浮液应用的滴滴涕比较稳定，以粉剂应用的滴滴涕更加稳定〔18,19〕。例如，以5.7%的滑石粉状或0.4%的悬浮液状应用的滴滴涕的毒性在使用后9天内不会改变，仅在第15天时毒性才降低20—25%，而以石油乳状应用的滴滴涕毒性在第3天就已经降低了25%，而在第9天则降低了40%〔18〕。

在滴滴涕乳剂、悬浮剂和粉剂中加入氢氧化钙、氢氧化镁、波尔多液和烟碱会大大地减低制剂的稳定性〔19,20〕。碳酸钙、碳酸镁在田间条件下对滴滴涕粉剂、乳剂和悬浮剂的稳定性不会引起不良的影响〔19,20〕。滴滴涕在土壤中的稳定性特别大〔115〕。

如果在收割前用滴滴涕处理植物，那末，为了减低这些植物上的滴滴涕残余物的毒害，建议在滴滴涕制剂中加入石灰〔20a〕。

滴滴涕在有机溶剂中的溶解度

滴滴涕的溶解度具有重大的实际意义，因为它关系到滴滴涕在这种或那种适当溶剂中做为溶液使用的可能性。滴滴涕的溶解度在选择制备浓缩乳剂的溶剂时 also 具有重要性。这种乳剂除去含有滴滴涕和溶剂外尚有乳化剂。这种类型的浓缩乳剂与水相混合时可得到使用方便的乳剂〔21—37〕。

滴滴涕溶液和滴滴涕溶液在水中的乳剂广泛地应用于防治各种不同的害虫，无论用航空喷雾法或用其他方法均可。滴滴涕溶液的乳剂特别广泛地用来湿润棉麻织品以防治人虱（педику-

лез)。它們也可用来防治家蝇、蚊虫和其他昆虫[24,26,28,31—47]。

应当指出,純 4,4'-双氯苯三氯乙烷的溶解度較工業产品稍差。这种工業产品除含有基本物質外,还含有許多滴滴涕同分异构体和在滴滴涕生产过程中副反应的产物[26,48]。

無論純 4,4'-双氯苯三氯乙烷或工業滴滴涕实际上都不能溶于水(溶解度—0.0001%)。在文献中有关于滴滴涕在很多有机溶剂中的溶解度的材料[40—54]。

表4引列了4,4'-双氯苯三氯乙烷在27—30°下在有机溶剂中的溶解度的材料。測定溶解度时使用了熔点为107.5—180°的产品[52]。

表4. 4,4'-双氯苯三氯乙烷在27—30°下
在有机溶剂中的溶解度

溶 剂	溶 解 度 (克)	
	在 100 毫升 溶剂中	在 100 克 溶剂中
醋酸戊酯(Амилацетат)	39	44
α -戊基-3-苯丙烯醛(α -Амилкоричный альдегид)	27	28
苯甲醚(Анизол)	70	70
丙酮(Ацетон)	58	74
己二酮(丙酮基丙酮)(Ацетонилацетон)	38	39
乙醚乙酸乙酯(Ацетоуксусный эфир)	24	23
苯乙酮(Ацетофенон)	67	65
乙酸苄酯(Бензилацетат)	45	43
苯甲酸苄酯(Бензилбензоат)	42	38
苯甲醇(Бензиловый спирт)	12	11
苄氧基乙醇(卡基溶纖剂)(Бензилцеллозольв)	14	13
苯(Бензол)	78	89
二乙二醇丁醚(Бутилкарбитол)	34	36

溶 剂	溶 解 度 (克)	
	在 100 毫升 溶剂中	在 100 克 溶剂中
二乙二醇丁醚醋酸酯(Бутилкарбитолацетат) $C_4H_9O(CH_2)_2O(CH_2)_2OOCCH_3$	34	35
乳酸丁酯(Бутиллактат)	21	21
十八酸丁酯(Бутилстеарат)	8	9
六氢化异麝香草酚(Гексагидроизотимол)	6	7
苯二甲酸二丙酯(Диаллилфталат)	27	24
二戊乙醚胺(Диамилацетамид)	51	59
2-甲-4-氧代戊醇-[2](Диацетоновый спирт)	17	18
苄醚(Дибензиловый эфир)	41	39
癸二酸[1,10]二丁酯(Дибутилсебацинат)	35	37
酒石酸二丁酯(Дибутилтарtrat)	19	18
苯二甲酸二丁酯(Дибутилфталат)	33	32
间-二异丙苯(<i>m</i> -Диизопропилбензол)	18	22
苯二甲酸二甲酯(Диметилфталат)	34	29
1,4-二氧陆圆(Диоксан)	92	89
不旋萘(Дишетен) $C_{10}H_{16}$	22	26
磷-羧基苯基乙酸二丙酯(Дипропилгомофталат)	35	32
二丙醇-[2]-醚(Дипропиленгликоль)	5	5
二苯甲烷(Дифенилметан)	36	36
二苯醚(Дифенилоксид)	42	39
邻-二氯苯(<i>o</i> -Дихлорбензол)	59	45
二氯乙烯(Дихлорэтилен)	59	47
联环己烷(Дициклогексил)	9	10
碳酸二乙酯(Диэтилкарбонаты)	42	43
氰硫基乙酸异庚酯(Изоборнилроданацетат)	29	27
乳酸异丙酯(Изопропиллактат)	18	20
异丙醇(Изопропиловый спирт)	13	24