

Możliwości rozwojowe przemysłu fitofarmaceutycznego w Polsce

Inż. S. Zajac

Pod pojęciem przemysłu fitofarmaceutycznego rozumiemy wytwarzanie środków chemicznych, służących do zwalczania chorób i szkodników roślin. Uszkodzenia roślin mogą pochodzić zarówno od owadów, gryzoni, ptaków, jak również od grzybków i bakterii; chwasty obok wprowadzenia zanieczyszczeń do nasion roślin uprawnych powodują zmniejszenie plonu i degenerację.

Związki chemiczne, mające fitofarmaceutyczne zastosowanie, przeważnie nie nadają się do użycia wprost, jako takie; muszą być nastawione na określone stężenie aktywnego składnika i specjalnie przyrządzone przez dodanie ciał pomocniczych jak rozcieńczalniki, rozpuszczalniki, emulgatory, zwilżacze i inne, które mają za zadanie podwyższyć przyczepność, trwałość, zdolność zwilżania itd. Stąd też nazwa „preparaty fitofarmaceutyczne” lub „preparaty ochrony roślin”, dla podkreślenia ważności starannego przygotowania środków.

Dzielią się one na:

- 1) Fungicydy,
- 2) Insektycydy,
- 3) Herbicydy,
- 4) Rodentycydy.

1) Fungicydy (środki grzybobójcze) służą do niszczenia zarodników i grzybków chorobotwórczych na nasionach i roślinach; niektóre mogą się przyczyniać do przyspieszenia kiełkowania oraz poprawienia zdolności asymilacji.

2) Insektycydy (środki owadobójcze) niszczą zarówno larwy jak i owady doskonałe, służą do dezynsekcji gleby. Brak naogół preparatów uniwersalnych, któreby niszczyły wszystkie owady; nowoczesne środki syntetyczne przez stosowanie odpowiednich stężeń, mogą prowadzić do wytępienia owadów szkodliwych, a zachowania pożytecznych.

3) Herbicydy (środki chwastobójcze) wpływają zabójczo na rozwój roślin, zabijają je i mogą opóźniać kiełkowanie, zwiększają zdolność owocowania, opóźniają porę kwitnienia. Ostatnią zdobyczą w tej dziedzinie są selektywne środki hormonowe.

4) Rodentycydy (środki gryzoniobójcze). Trucizny organiczne i nieorganiczne do tępienia myszy, nornic, szczurów i innych szkodników z rodziny gryzoni. Podobnie jak przy chwastobójczych wielkie znaczenie mają środki zabijające określony rodzaj albo gatunek.

Nadmienić należy, że niektóre chemikalia należą do dwóch grup naraz, mając zastosowanie, np. jako insektycydy i herbicydy (dwunitroortokrezol). Przemysł, o którym mowa istniał w Polsce stosunkowo dość dawno i reprezentowany był przez rozmaite zakłady, które wytwarza-



ły preparaty takie, jak: arseniany wapnia i ołowiu, siarczany miedzi, wielosiarczki wapnia, zaprawy rtęciowe do ziarna, emulsje olejów smołowych, preparaty nikotynowe, pyretrowe, chloropikryna, węglowodory ropy naftowej, preparaty derrisowe (wzgl. rotenonowe) i inne. Lista związków chemicznych, których przydatność i skuteczność w dziedzinie walki ze szkodnikami została stwierdzona, szybko rosła.

Jedną z pierwszych fabryk, która produkowała fitofarmaceutyki była S. A. „Boruta“ w Zgierzu, która później w roku 1928 przekazała szereg preparatów S. A. „Azot“ w Jaworznie, gdzie odpowiedni dział produkcji pomimo licznych trudności technicznych, finansowych i gospodarczych, stosunkowo pomyślnie się rozwijał.

W fabryce „Avenarius“ w Cieszynie w oparciu o zagraniczny kapitał i recepturę wytwarzane były oleje impregnacyjne do drzewa, lepy: sadownicze i leśny, maść ogrodnicza, smoła sadownicza, karbolina sadownicza i wielosiarczki baru. „Universum“ w Poznaniu produkowało suche zaprawy rtęciowe, ciecze do opryskiwania i inne środki. „Terebenten“ w Hajnówce wytwarzał karbolinę sadowniczą, zakłady zaś „Spiess i Syn“ oraz „Klawe“ w Warszawie wyrabiały kilka preparatów, jednakże na małą skalę.

Rafineria Nafty w Libuszy (Standard-Nobel w Polsce) z dużym sukcesem wprowadziła na rynek „Flit“, oparty na ekstrakcie pyretum i węglowodorach ropy naftowej.

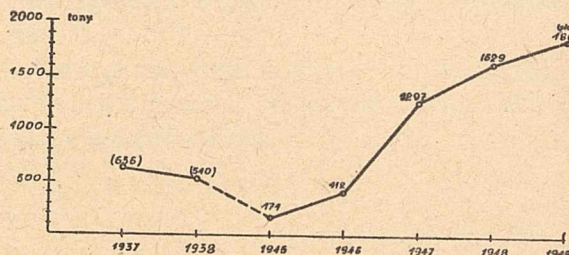
Liczne małe kilkusobowe wytwórnie wytwarzały, a raczej konfekcjonowały importowane środki, głównie do zwalczania robactwa domowego i gotowe trucizny na szczury i myszy.

W czasie wojny produkcja skurczyła się zarówno wskutek celowej polityki okupanta jak i braków surowcowych.

Nie rozporządzając cyframi produkcyjnymi wymienionych powyżej fabryk, przedstawiamy poniżej wykres produkcyjny preparatów ochronnych roślin w fabryce „Azot“ w Jaworznie, który uwiadamia z jednej strony bardzo szybki wzrost produkcji, z drugiej zaś niskie naogół cyfry, w stosunku do wielkości naszego kraju.

Cyfry zbytu odbiegać będą od powyżej podanych. Dodać bowiem do nich należy w okresie przedwojennym produkcję innych zakładów oraz import, po wojnie zaś produkty, pochodzą-

Wykres produkcji środków fitofarmaceutycznych w wytwórni „Azot“ w Jaworznie.



ce z remanentów poniemieckich, dostaw UNRRA, a także z importu (zaprawy nasienne, arseniany wapnia, gameksan, DDT).

Bez popełnienia większego błędu można przyjąć, że przed rokiem 1939 zbyt wynosił do 1200 ton rocznie, zaś w latach powojennych do cyfr produkcyjnych „Azotu“ należy dodać jeszcze ich połowę, aby otrzymać konsumpcję preparatów fitofarmaceutycznych.

Dla porównania podamy parę danych o odnośnym przemyśle za granicą: W roku 1946 w Szwajcarii czynnych było 78 fabryk, wzgl. fabryczek produkujących łącznie 200 preparatów. Niektóre zakłady jak „Sandos“, „Dr Maag“, „Geigy“, poświęcały się wyłącznie tej branży.

W tej ostatniej fabryce stwierdzono własności owadobójcze dwuchlorodwufenylotrójchloroetanu (DDT). Szwajcarski przemysł fitofarmaceutyczny pracuje prawie wyłącznie na surowcach obcych i przeznaczają na eksport ponad połowę całej produkcji.

Czechosłowacja, jakkolwiek całą produkcję środków fitofarmaceutycznych ma skoncentrowaną tylko w 3-ch fabrykach, posiada zdolność produkcyjną znacznie wyższą, aniżeli Polska, bo dochodzi ona do 5 tys. ton rocznie.

Szereg preparatów ma bardziej nowoczesną recepturę, aniżeli produkowane przez nasz przemysł, a urządzenia przemysłowe zmodernizowane (młyny koloidalne, mechanizacja). W

Planową oszczędnością

budujemy lepszą przyszłość

dziedzinie zapraw nasiennych istnieją nadwyżki eksportowe.

W Stanach Zjednoczonych Ameryki obserwujemy olbrzymi rozwój omawianej gałęzi produkcji przemysłowej. Podczas, gdy w roku 1939 wartość jej wynosiła 45 milionów dolarów, to już w roku 1946 osiągnęła 110 milionów, w roku zaś 1947 — ponad 130 milionów dolarów.

W dziedzinie badawczej — biorąc pod uwagę tak stronę produkcyjną jak i zastosowanie, — zatrudnionych było w roku 1946 ponad 3 tys. fachowców z wyższym wykształceniem. Szczególnie szerokie badania prowadzone są w kierunku całkowitego wyrugowania preparatów nieorganicznych i w tej dziedzinie osiągnięto poważne rezultaty.

Jakkolwiek produkcja dwuchlorodwufenylo-tróchloroetanu (DDT) wzięła swój początek ze Szwajcarii, to jednak rozwój przemysłu DDT, — bo takiego wyrażenia wolno użyć — nastąpił dopiero w tym kraju. Twierdzenie to uzasadnia fakt, że produkcja DDT w roku 1947 wyniosła 20,5 tys. ton, licząc na produkt 100%-wy.

Co się tyczy Związku Radzieckiego, wiadomo nam, że przemysł fitofarmaceutyczny szybko się na terenie naszego sąsiada rozwija i aktualnie produkowane są prawie wszystkie nowoczesne insektycydy, fungicydy i herbicydy.

Przytoczone krótkie wzmianki o przemyśle innych krajów mają na celu podkreślenie zarówno ważności przemysłu fitofarmaceutycznego, jako też przedstawienie w omawianej dziedzinie kontrastu pomiędzy wymienionymi krajami a naszym państwem.

Na innym miejscu jest mowa o znaczeniu gospodarczym walki ze szkodnikami, gdzie podane są straty, jakie w gospodarce poszczególnych krajów zadają owady, chwasty i choroby spowodowane przez grzybki.

Niedoceniające tych szkód w naszym kraju wypłynęło częściowo ze złej struktury rolnej, braku fachowców z dziedziny O. R., braku organizacji służby O. R. Wynikła stąd bierność w rozwoju odpowiednich ośrodków produkcyjnych. Służba ochrony roślin dopiero po roku 1934 nabrała jakiejś takiej tężyzny. Wszystko to spowodowało, że okres okupacyjny raczej przyczynił się do popularyzacji walki ze szkodnikami, ponieważ okupant za wszelką cenę chciał uzyskać możliwie największe zbiory.

Nowe władze państwowe doceniając wagę problemu podniesienia produkcji rolnej, stworzyły podstawę do postawienia sprawy ochrony

roślin na właściwym poziomie. W krótkim bardzo czasie, bo w ciągu 1945 i 1946 roku stworzona została stosunkowo sprężysta organizacja służby O.R. Jej to należy zawdzięczać wielki wzrost zużycia zapraw nasiennych, które z 50 ton w roku 1938 wzrosło do 600 ton.

Wydział Ochrony Roślin Ministerstwa Rolnictwa i Reform Rolnych uznając niebezpieczeństwo zagrażające kulturze ziemniaka i związanej z nią gałęzi przemysłu rolnego, wziął na siebie ciężar zwalczania stonki ziemniaczanej (chrząszcz kolorado). W bieżącym roku weszła w życie ustawa wprowadzająca przymus zwalczania wołka zbożowego i innych szkodników ziarna.

Dla pomniejszenia szkód w drzewostanie, Ministerstwo Leśnictwa prowadzi na szeroką skalę niszczenie osnuji i mniszki przez opylanie lasów ze samolotów. Do opanowania plagi gryzoni na ziemiach odzyskanych i spustoszonych przez działania wojenne przyczyniło się masowe użycie preparatów gryzoniobójczych, prowadzone w roku 1946 i 1947.

Z małymi wyjątkami udało się przemysłowi zaspokoić potrzeby krajowe uciekając się tylko sporadycznie do importu. Było to możliwe jednak tylko dzięki temu, że usunięto wąskie przejścia fabrykacyjne i wyzyskano rezerwy aparaturowe, oraz wprowadzono prace na dwie, wzgl. trzy zmiany.

Narastające wciąż potrzeby postawią nas jednak już w najbliższym czasie wobec niepokrycia po raz pierwszy potrzeb kraju w dziedzinie fitofarmaceutycznej. Rozwój więc tego przemysłu jest koniecznością i to koniecznością pilną.

Jeżeli chodzi o analogie, to nasuwa się porównanie z nawozami sztucznymi — tak jak przed 25 laty po pokonaniu bierności konsumentów nawozów sztucznych, nastąpił systematyczny wzrost spożycia, podobnie i tutaj podniesienie świadomości rolnika i zaznajomienie ze sprawą ochrony roślin — podniesie wielokrotnie zużycie preparatów fitofarmaceutycznych. Można powiedzieć, że pierwszy opór bierności w tej dziedzinie został przełamany i że niebezpieczeństwo uwstecznienia leżeć może w tym, że przemysł nie będzie zdolny nadążyć za zapotrzebowaniem. Z uwagi na to, że środki importowane są naogół stosunkowo drogie, nie będzie się można na nich oprzeć.

Aby wykazać jakie znaczenie mają insektycydy w walce z epidemiami rozpowszechnianymi

mi przez owady, wystarczy wskazać na opinie pewnego uczonego, który do największych wynalazków ubiegłej wojny zaliczył wprawdzie na ostatnim miejscu, jednak w zaszczytnym towarzystwie faktu wyzwolenia energii atomowej, radaru i penicyliny — DDT.

Rozwój przemysłu fitofarmaceutycznego oprzeć się może i musi na trzech elementach: surowcach, urządzeniach produkcyjnych i fachowym personelu.

Analizując listę związków chemicznych mających zastosowanie jako środki fitofarmaceutyczne i wybierając z nich te, które mają masowe zastosowanie, należy określić następujące surowce jako zasadnicze:

Grupa I:

- 1) Chlorek sodu (jako źródło chloru),
- 2) Siarka,
- 3) Karbid (jako źródło acetyleny),
- 4) Kwas azotowy,
- 5) Kwas siarkowy,
- 6) Arszenik,
- 7) Miedź,
- 8) Talk,
- 9) Pyrofillit,
- 10) Rtęć,
- 11) Pochodne smołowe: benzen, naftalen, toluen, olej antracenowy, solvent - nafta, fenol, krezole i inne,
- 12) Węglowodory ropy naftowej (nafta, oleje) i sulfokwasy,
- 13) Alkohol etylowy,
- 14) Odpadki tytoniowe (jako źródło nikotyny).

Z pozostałych nie mniej ważne, lecz zużywane w znacznie mniejszych ilościach zasługują na uwagę:

Grupa II:

- 1) Siarczan talu,
- 2) Fosfor,
- 3) Ołów,
- 4) Baryt,
- 5) Kwas octowy,
- 6) Pyretrum,
- 7) Derris (rotenon),
- 8) Woski,
- 9) Żywiec,
- 10) Olej rycynowy.

Resztę pomijamy, przytaczanie bowiem dużej listy surowców i produktów chemicznych przyczyniłoby się raczej do zaciemnienia obrazu.

Na podkreślenie zasługuje rola chloru jako składnika, wzgl. pośredniego surowca do otrzymania syntetycznych insektycydów i herbicydów.

Zużycie Cl_2 na 1 tonę:

dwuchlorodwufenylotróchloroetanu,	
(DDT, Azotox)	3.070 kg
sześciochlorocykloheksanu	
(gamexan $\text{C}_6\text{H}_6\text{Cl}_6$)	1.450 kg*)
dwuchlorofenoksyoctanu sodu,	
(2—4, D)	1.670 kg*)

Zamierzony rozwój przemysłu elektrochemicznego w planie 6-letnim, musi uwzględnić odpowiednie ilości chloru dla potrzeb przemysłu fitofarmaceutycznego.

Analiza zasadniczych surowców prowadzi do wniosku, że jedynie kilka z nich, a mianowicie: rtęć, miedź i talk jako importowane mogą ograniczyć wysokość produkcji. Ten ostatni może być zastąpiony pyrofillitem, którego złoża znajdują się na terenie naszego kraju.

Natomiast poważny przemysł koksochemiczny i fermentacyjny stanowi bazę do oparcia na niej produkcji nowoczesnych środków syntetycznych, w skład których wchodzi: fenole, krezole, antracen, alkohol, benzen, solvent-nafta.

Kopalnia rudy arsenowej zapewnia surowiec dla preparatów arsenowych, które d'ługo jeszcze utrzymają się obok syntetycznych insektycydów organicznych, dzięki swej taniości i łatwości metod produkcyjnych.

Znacznie gorzej przedstawia się sprawa, jeżeli chodzi o surowce drugiej grupy. Połowa z nich — to artykuły importowane.

Winniśmy je zastępować produktami zastępczymi, szczególnie jeżeli chodzi o rotenon, skomplikowany związek o sumarycznym wzorze $\text{C}_{23}\text{H}_{22}\text{O}_6$ — znakomity insektycyd, będący ekstraktem korzenia rośliny Derris elliptica, — woski i żywice szlachetne oraz olej rycynowy.

Opracowanie produktów syntetycznych stanowi wdzięczne pole działania dla naszych instytutów naukowych. Aklimatyzacja pyretrum w kraju zdaje się wróżyć, że z biegiem czasu uniezależnimy się od dowozu tego artykułu.

Z radością powitaliśmy podjęcie produkcji nikotyny przez Zjednoczone Zakłady Przemysłu Farmaceutycznego, z uwagi na dotkliwą potrzebę tego cennego artykułu dla produkcji środków

*) Dane z produkcji laboratoryjnej.

ków mszycobójczych. Szybkiego rozwiązania domagają się: emulgatory (sulfonowane wyższe alkohole, sulfokwasy i inne), zwilżacze i ciała powodujące pienienie. Decydują one w dużej mierze o skuteczności działania substancji aktywnej.

Z tego co powyżej powiedziano, w szczególności z powodu różnorodności i ilości potrzebnych fitofarmaceutyków, wynika konieczność rozbudowy istniejącego działu środków ochrony roślin w Wytwórni Chemicznej „Azot“ tak, by ona mogła zaspokoić potrzeby krajowe na produkty będące wynikiem syntezy chemicznej (Azotox — DDT, sześciochlorocykloheksan, dwuchlorofenoksycetan sodowy, alfa-naftylo-tiomocznik, karbaminiany i inne fungicydy organiczne). Natomiast pozostałe proste w produkcji związki należy rozlokować w takim przemyśle, do którego one najbardziej branżowo pasują: i tak np. arseniany, w zakładzie wytwarzającym arsenik, dwunitroortokrezol w przemyśle wybuchowym lub organicznym, gdzie przeprowadza się nitrację, tlenek etylenu w zakładzie wytwarzającym acetylen i chlor, tamże dwuchloroetan, a preparaty nikotynowe w fabryce nikotyny.

Zakłady nieczynne, jak była fabryka „Avenarius“ i inne winny być z powrotem włączone w ogniwo fabryk fitofarmaceutycznych. Przy takiej dyslokacji przemysłu fitofarmaceutycznego obok innych korzyści istnieje możliwość rozwinięcia tego przemysłu przy stosunkowo najmniejszych wkładach do właściwego rozmiaru. Wskazana linia prognozowa jest już w pewnej mierze w stanie realizacji.

Środki ochrony roślin, aby stać się mogły artykułem masowego zastosowania, muszą być tanie, a tanie mogą być tylko w tym wypadku, gdy skala produkcyjna będzie odpowiednio wysoka, sama zaś produkcja zmechanizowana. Dotyczy to w pierwszym rzędzie konfekcji preparatów, rozsypywania i rozlewania.

Aparaturę składającą się z: młynów, suszarek, mieszaków, aparatów do emulgowania, chloratorów, nitratorów, sporządzoną z żelaza, w poszczególnych wypadkach wyolowioną, gumowaną, bardzo rzadko ze stali chromoniklowej lub emaliowaną, a w jednym wypadku z kwarcu, pracującą pod zwykłym ciśnieniem, należy ocenić jako prostą i łatwą do wykonania, względnie nabycia. To samo można powiedzieć o automatycznych pakowarkach i rozlewarkach.

Wkłady inwestycyjne w stosunku do wartości produkcji, a tym bardziej w odniesieniu do strat, jakie przez zaniedbania w dziedzinie walki ze szkodnikami wyrządzone są gospodarce krajowej, należy uznać jako małe, mimo, że potrójnie produkcji obecnej przy uwzględnieniu rozwoju środków organo-syntetycznych, wymaga wkładu około 650 milionów złotych. Narastające niebezpieczeństwo ze strony stonki ziemniaczanej, tarczaka San Jose, płaszczyńca burakowego i stałe straty w zbiorach zamagazynowanych wywołane przez wołka zbożowego, a oceniane na 300.000 ton ziarna rocznie wartości ponad 8 miliardów złotych, wpływają na to, że potrzebne fundusze muszą się znaleźć, pomimo, że cały szereg innych potrzeb krajowych domaga się rozwiązania, a co za tym idzie — pieniędzy. Gdyby się stało inaczej, zmuszeni byłibyśmy do kosztownego importu lub też narażenia się na wielomilardowe straty.

Równoległe z produkcją środków do opryskiwania i opylania postępować musi wytwarzanie potrzebnych do tego celu aparatów. Sprzęt znajdujący się obecnie w rękach rolników, ogrodników i służby państwowej ochrony roślin, jest niedostateczny. W r. 1947 została podjęta produkcja opryskiwaczy.

Należy mieć nadzieję, że brak aparatury nie spowoduje ograniczeń w stosowaniu samych preparatów.

Przed wybuchem wojny istniała już stosunkowo liczna grupa fachowców z dziedziny Ochrony Roślin: fitopatologów, entomologów, pomologów, poświęcających się czy to studiom nad rozwojem szkodników, czy też akcji ich zwalczania. Brakło jednak specjalistów, jeżeli chodzi o produkcję środków. Sytuacja obecna jest podobna, jeżeli nie taka sama. W chwili obecnej poza paru fachowcami, pracują w dziedzinie produkcyjno-badawczej pojedyncze osoby. Fachowcy muszą powstać sami i sami się doszkolić. Wydaje się nam właściwym próba przyspieszenia procesu narastania liczby fachowców, w ten sposób, by prace dyplomowe na wyższych uczelniach technicznych uwzględniały dział przemysłu fitofarmaceutycznego i to specjalnie organicznego.

Młodzi inżynierowie i magistrzy już przy końcu studiów zetknęliby się z tą niezmiernie ciekawą dziedziną i prawdopodobnie wielu z nich utrzymałoby się w obranej specjalności.

Dopóki liczba fachowców nie pozwala na podjęcie własnych poszukiwań na szerszą skalę, ko-

niecznym jest wykorzystywanie receptur i raportów alianckich. Dalsze polepszenie może nastąpić drogą współpracy w dziedzinie produkcji z zagranicą, w szczególności z tymi krajami, gdzie przemysł fitofarmaceutyczny ma bogate tradycje i wysoki poziom, np. Szwajcaria.

Dla przeprowadzenia badań co do skuteczności nowych środków stosowanych obecnie, porównania ich z zagranicznymi, oraz dla dokonywania obserwacji roli własności fizycznych, ustalenia właściwych terminów zabiegów, minimalnych ilości środków, bieżącej kontroli biologicznej produkcji i innych problemów z dziedziny ochrony roślin i walki ze szkodnikami, uruchomiły w roku bieżącym Zjednoczone Zakłady Przemysłu Nieorganicznego stację doświadczalną dla badań preparatów fitofarmaceutycznych.

Stacja zajmuje poważny obszar, posiada wzorowe insektorium i pod pewnymi względami przewyższa stacje doświadczalne istniejące przy fabrykach zagranicznych. Prace doświadczalne zostały już rozpoczęte z wiosną b. roku. W ciągu lata będą tam prowadzone badania nad rozwojem szkodników gospodarczych, objętych akcją kwarantannową i nad ich zwalczaniem.

Rozwój przemysłu polskiego w okresie międzywojennym wielokrotnie limitowany był przez niską konsumpcję kraju, będącą z kolei wynikiem niskiego stanu rolnictwa i gałęzi pokrewnych. Na odcinku przemysłu fitofarmaceutycznego

nego zjawisko to istniało, i to tylko pozornie, przez pierwsze dwa lata pookupacyjne.

Obecnie sytuacja jest odwrotna i wytwórczość preparatów ochrony roślin nie nadąża za konsumpcją. Ten stan rzeczy musi się zmienić. Wszystkie trudności produkcyjne, inwestycyjne i personalno - fachowe muszą być pokonane, bo rozwój naszych wsi, a pośrednio całego kraju, nie może być zahamowany przez niedostateczny rozwój fitofarmaceutyków.

Na koniec nie bez znaczenia jest stworzenie sobie możliwości eksportowych. W chwili obecnej istnieje poważne zainteresowanie naszą produkcją środków ochrony roślin w Bułgarii, na Węgrzech i w innych krajach. Więc i z tego tytułu rozbudowa jest wskazana i konieczna.

Summary

Situation of the industry, producing insecticides and plant disease controlling agents is characterised. A need for an enlargement of the production is discussed on the basis of raw-material apparatus availability.

Literatura:

Dammer O. Chemische Technologie der Neuzeit (1933).

Ullman Fr. — Enzyklopedie der technischen Chemie (1932).

Ochrona Roślin — (Biblioteka Puławska Nr 22) — praca zbiorowa, (1946).

Stations federales d'essais viticoles, arboricoles et de chimie agricole — Liste des produits antiparasitaires — Lausanne (1946).

Industrial and Engineering Chemistry — 40, 673—717 i 1001 (1948).

Fungicydy i herbicydy

Dr A. Szymański

Spośród różnych działów produkcji przemysłu fitofarmaceutycznego jednym z najważniejszych jest produkcja fungicydów i ostatnio rozwijający się dział produkcji herbicydów „hormonowych“.

FUNGICYDY

Trudną do rozstrzygnięcia kwestią jest podział związków należących do grupy fungicydów, gdyż może on zależeć od różnych czynników, jak skład chemiczny, sposób i cel zastosowania itd. I tak np. zaprawy są to preparaty chemiczne służące do odkażania, względnie do ochrony ziarna siewnego przed zakażeniem zarodnikami najróżniejszych gatunków grzybków pasożytniczych, zarówno na nasionach jak i na roślinach z nich wyrosłych. Zaprawianie może być zapobiegawcze jak również i niszczące. Za-

leżnie od techniki zaprawiania ziarna siewnego, zaprawy mogą być „suche“, gdzie ziarno w zbiornikach obrotowych zwanych zaprawiarkami miesza się bardzo dokładnie z preparatem grzybobójczym w postaci proszku i zaprawy „mokre“, gdzie ziarno zwilża się roztworem fungicydów o odpowiedniej koncentracji.

Inne fungicydy służą do opryskiwania, względnie opylania zapobiegawczego rozwiniętych roślin, lub też do zwalczania grzybków, które zdołały już rośliny opanować.

Ze względu na skład chemiczny fungicydów dzielimy je na fungicydy nieorganiczne i fungicydy organiczne. W skład pierwszej grupy wchodzi fungicydy oparte na:

- a) związkach miedzi,
- b) „ siarki,
- c) „ rtęci.

d) różnych innych związkach nieorganicznych.

W ostatnim dziesięcioleciu nastąpił zwrot ku produkcji fungicydów organicznych. Na ogromny rozwój ich produkcji wpłynęło kilka czynników, a między innymi ten, że jednostronne i wieloletnie traktowanie roślin nieorganicznymi związkami chemicznymi, będącymi silnymi truciznami, powoduje „zatrucie” gleby. Tak np. związki siarkowe typu cieczy kalifornijskiej zakwasiły glebę w niektórych częściach St. Zjednoczonych do pH 3, 5; również nadmierne stosowanie związków miedzi wykazało ujemny wpływ na glebę. Okres wojenny spowodował ograniczenia zastosowania związków miedziowych i rtęciowych, gdyż obydwa metale potrzebne były jako surowce dla przemysłu wojennego.

Takie były przyczyny poszukiwań nowych preparatów o małej zawartości rtęci, względnie bezrtęciowych, jakimi są związki organiczne o właściwościach grzybobójczych. Do dalszych zalet fungicydów organicznych należy bezpieczeństwo ich stosowania ze względu na małą toksyczność, a w niektórych wypadkach zupełna ich nieszkodliwość dla organizmu ludzkiego i zwierzęcego. Trudno jest w tej chwili przewidzieć, czy w przyszłości rozwój produkcji fungicydów pójdzie jedynie w kierunku związków organicznych, czy też zachowa się pewna równowaga między stosowaniem zarówno preparatów nieorganicznych jak i organicznych.

Fungicydy oparte na związkach miedziowych

Związki miedziowe zajmują jedno z naczelných miejsc w produkcji środków ochrony roślin.

Dla porównania podaję produkcję środków chemicznych służących do zwalczania chorób i szkodników roślin w St. Zjedn. 1947 r. Ogólna ilość wyprodukowanych fitofarmaceutyków (bez połączeń siarki i karbolin) wynosiła 115 tys. ton, a w tym: związków miedzi 47,5 tys. ton, arsenianu wapnia 15,8 tys. ton, arsenianu ołowiu 12,6 tys. ton, DDT i pokrewnych 11,3 tys. ton, 2,4-D 2,2 tys. ton, Gamnexanu 2,2 tys. ton itd. Są to więc w porównaniu do naszych dane niewspółmiernie ogromne.

Wśród preparatów miedziowych najpowszechniej stosowanym jest preparat zwany „cieczą bordoską”, względnie połączenia pokrewne. Przy czym nadmienić należy, że związki miedzi muszą być stosowane wyłącznie w postaci nie-

rozpuszczalnej (rozpuszczalne związki miedzi powodują oparzenia roślin).

Teoria chemizmu cieczy bordoskiej przechodziła różne fazy. Jest jasne, że największy wpływ na skład cieczy bordoskiej wywiera stosunek wzajemny składników, a więc wodorotlenku wapniowego, siarczanu miedzi i wody. Prace nad chemizmem cieczy bordoskiej przeprowadzali Martin, Wöber i inni. Stwierdzono, że powstawanie zasadowych soli wapniowo-miedziowych przy sporządzeniu cieczy bordoskiej przechodzi przez trzy fazy: kwaśną, obojętną i zasadową. Pierwsza, czyli kwaśna faza kończy się wtenczas, kiedy cały siarczan miedziowy przejdzie w trudno rozpuszczalny związek, $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, który posiada zielonawo niebieskie zabarwienie. Zużywa się tutaj na 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1682g CaO albo 0,2223g $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Od tego momentu ciecz ma reakcję obojętną. Dodając w dalszym ciągu wodorotlenek wapniowy, ów zielonawo-niebieski związek przechodzi powoli w zdecydowanie niebieskie połączenie $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, dopóki nie wejdzie w reakcję związek, powstający w fazie pierwszej (koniec drugiej fazy). Do osiągnięcia tego stanu potrzebny jest okres około 48 godzin, wtenczas zużywa się na 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1734g CaO lub 0,2371 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

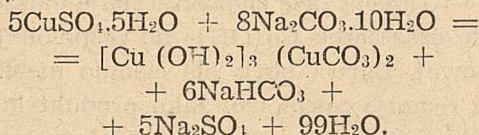
I w tym stanie ciecz ma jeszcze odczyn obojętny. — Trzecią fazę charakteryzuje dalsze dołączenie cząsteczek $\text{Ca}(\text{OH})_2$ do zespolonej soli miedziowej. Barwa staje się ciemno niebieska, a ciecz reaguje zasadowo. Jako produkt końcowy otrzymujemy złożoną sól miedziową o wzorze $\text{CuSO}_4 \cdot 4\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot 3\text{Ca}(\text{OH})_2$, przy czym na utworzenie tego związku zużywa się na 1 g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ łącznie 0,5 CaO, względnie 0,66 g $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Dalsze dodawanie wapna nie zmienia składu tego związku, wapno strąca się i wybitnie podnosi alkaliczność cieczy. Ostateczny wynik przemian chemicznych, niezależnie od sposobu przygotowania, jest zawsze ten sam. Nie oznacza to jednak aby sposób przygotowania nie wpływał na właściwości i skuteczność cieczy bordoskiej. Wlewając powoli do mleka wapiennego rozcieńczony siarczan miedziowy, otrzymujemy ciemno niebieski złożony związek trzeciej fazy, o reakcji alkalicznej, ponieważ w tym wypadku występuje nadmiar wapna. Związek ten występuje tu w postaci nadzwyczaj subtelnej zawiesiny o wielkości cząstek 3—4 mikrony. Wlewając natomiast mleko wapienne powoli do roztworu siarczanu miedziowego otrzymujemy naj-

pierw zielanowo - niebieską przejściową postać pierwszej i drugiej fazy o znacznie większych cząstkach 6—9 mikronów, przy czym ciecz ta posiada mniejszą przyczepność i powoduje łatwo oparzenia roślin. Dopiero po upływie wielu dni połączenia te przechodzą w fazę trzecią. W międzyczasie jednak ciecz traci zdolność tworzenia trwałej zawiesiny i nie nadaje się do praktycznego użytku.

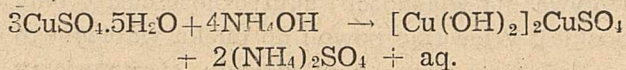
Próby przyrządzania „mieszaniny bordoskiej” w dogodniejszej dla konsumenta formie proszku, nie dały dotąd dodatniego rezultatu, a liczne reklamowane zagranicą proszki miedziowo-wapniowe mają znacznie gorsze właściwości.

„Ciecz burgundzka” i związki pokrewne zostały otrzymane poraz pierwszy przez Masson’a działaniem jednej lub dwóch części węglanu sodowego na pięciowodny siarczan miedziowy. Otrzymany produkt podobny był do mieszaniny bordoskiej i początkowo sądzono, że zawiera węglan miedzi.

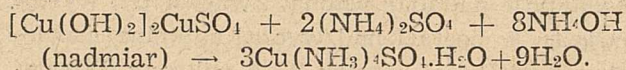
Nowsze prace wykazały, że skład osadu zależy od ilości i stosunków reagujących składników. Według Pickeringa następstwem reakcji między siarczanem miedzi, a węglanem sodowym jest tworzenie się zasadowego węglanu miedziowego $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_3(\text{CuCO}_3)_2$, siarczanu sodowego i dwuwęglanu sodowego. Według Monda i Heberleina reakcja wydaje się przebiegać jak następuje:



Ciecz burgundzka pozostawia po opryskiwaniu tylko nieznaczne plamy na roślinach, niebezpieczeństwo oparzeń jest tutaj większe, aniżeli przy cieczy bordoskiej. Analogiczną mieszaninę otrzymuje się działając wodorotlenkiem amonowym na siarczan miedzi, przyczem tworzy się lekki galaretowaty osad o pięknym niebieskim odcieniu. Preparat ten nazwany jest we Francji „Eau Celeste”. Tworzy się on w myśl reakcji:



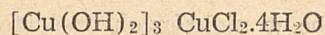
W nadmiarze wodorotlenku amonowego osad ten rozpuszcza się tworząc ciemno-niebieski roztwór:



Zalecane były również różne inne mieszaniny miedziowo - amonowe, które można by podzielić

na dwie grupy: w skład pierwszej grupy wchodzi głównie wodorotlenki miedziowo-amonowe, drugiej zaś — węglany miedziowo - amonowe, tworzące się przy reakcji węglanu amonowego z siarczanem miedziowym. Żadna z mieszanin miedziowo - amonowych, mimo pewnych zalet, nie znalazła szerszego zastosowania.

Pokrewnymi związkami typu „mieszaniny bordoskiej” są różne „zasadowe” preparaty miedziowe typu tlenochloru



lub zasadowy chlorek mający wzór $[\text{Cu}(\text{OH})_2]_x\text{CuCl}_2$, gdzie x może być 3 lub 4. Inne znów firmy produkują zasadowe siarczany miedzi lub mieszaniny zasadowego chloru i siarczanu miedzi. Wodorotlenek wapnia łączy się z niektórymi solami miedzi, dając podwójne zasadowe sole miedzi i wapnia.

O chemizmie tych związków wie się mało, a ich konstytucja wydaje się być w dużej mierze zależna od stężenia składników i od warunków reakcji.

Tlenki miedzi: tlenek miedziawy Cu_2O i tlenek miedziowy CuO . Z dwóch związków miedzi tlenek miedziawy ma duże zastosowanie w preparatach grzybobójczych. Badania stwierdziły, że grzybobójcza wartość zarówno miedzi jak i tlenku miedziawego zależy od metody fabrykacji i wielkości cząstki; tlenek miedziawy jest skuteczniejszy od miedziowego.

Tlenek miedziawy stosowany jest jako skuteczna zaprawa do nasion w postaci pyłu i ma wybitną zdolność przylegania do gładkiej powierzchni ziaren. Przeprowadzono badania nad zależnością zdolności grzybobójczej preparatów od ich barwy. Barwa cząstki Cu_2O zależy od stopnia jej rozdrobnienia. Barwa czerwona zaczyna się od wielkości cząstki 2,57 μ , przechodząc przez barwę pomarańczową do żółtej przy wielkości cząstki 0,94 μ . Zarówno zdolność ropobiegawcza, jak i zdolność grzybobójcza zmienia się wraz ze zmianą stanu rozdrobnienia. Przy cząstkach najmniejszych związek ten okazuje się najskuteczniejszym, tak że barwa preparatu jest wykładnikiem jego wartości.

Zasadowy węglan miedzi występuje w przyrodzie jako minerał malachit $\text{Cu}(\text{OH})_2\text{CuCO}_3$. Jest on stosowany na szeroką skalę jako zaprawa ziarna, szczególnie pszenicy. W dużych ilościach stosują go w Związku Radzieckim jako preparat „AB”. Poraz pierwszy użyty przeciwko rdzy w roku 1902, przyjął się powszechnie dopiero po roku 1917.

Węglan miedzi na skalę przemysłową sporządza się z siarczanu miedzi i węglanu sodowego. Jest to zielony bezpostaciowy proszek, który powinien zawierać 51—54% CuCO_3 i 39—42% $\text{Cu}(\text{OH})_2$. Stosowany jest jako „sucha” zaprawa.

Siarczan miedzi $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ jest zwykle sprzedawany jako siarczan pięciowodny, chociaż od kilku lat na rynkach zagranicznych występuje również monohydrat $\text{CuSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Związek ten był jednym z pierwszych fungicydów stosowanych do zaprawiania ziarna. Obecnie nie ma on większego zastosowania do tego celu z powodu osłabiania siły kiełkowania nasion. Nie nadaje się również do opryskiwania, ponieważ uszkadza rośliny. Inne związki nieorganiczne miedzi jak fosforan miedzi $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ i krzemian amonowo - miedziowy nie znalazły większego zastosowania.

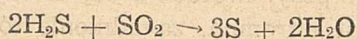
Organiczne związki miedzi. Sole miedziowe kwasu naftalowego i kwasu olejowego stosowane są jako substancje impregnujące materiały drzewne. Inne pochodne miedziowe, jak pochodne chinoliny, kwasów tłuszczowych, kwasu octowego i szczawiowego posiadają też cechy grzybobójcze, lecz nie przyjęły się w szerszych rozmiarach w fitofarmaceutyce. Działania grzybobójcze połączeń miedziowych tłumaczymy sobie tym, że nierozpuszczalne związki miedzi pod wpływem kwaśnej wydzieliny przechodzą z komórek grzybów czy też tkanek liści do roztworu.

Siarka i związki nieorganiczne siarki. Siarka elementarna, jak również duża liczba jej związków nieorganicznych używana jest zarówno jako insektycyd i fungicyd, jak i jako środek przeciw świerzbowi, chociaż obecnie stosowana jest głównie do zwalczania chorób grzybkowych. Z preparatów, służących do ochrony roślin grupa siarkowa jest po związkach miedzi najpowszechniej stosowaną grupą preparatów z zakresu ochrony roślin. Światowe zużycie siarki jako insektycydu i fungicydu wynosiło w r. 1937 w przybliżeniu 250 tys. ton. Z ilości tej Francja zużyła 50 tys. ton, Włochy 75 tys. ton, zaś St. Zjednoczone 30 tys. ton.

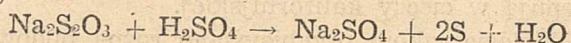
Stan rozdrobnienia siarki wpływa w wysokim stopniu na skuteczność preparatu, a zwłaszcza stosowanego do opryskiwania. Również i właściwości przylegania preparatów siarkowych, zwiększają się w miarę wzrostu rozdrobnienia preparatu. Do sporządzenia wodnej zawiesiny konieczny jest dodatek czynnika zwilżającego

jak dekstryna, kazeinian wapnia, klej, żywica, chude mleko, mąka, i in. organiczne zwilżacze.

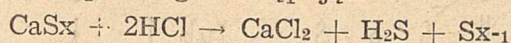
Siarkę koloidalną hydrofilną otrzymać można przez przepuszczanie siarkowodoru przez nasycony roztwór dwutlenku siarki w wodzie.



Preparaty sporządzone w ten sposób były stosunkowo trwałe i w większej części siarka pozostawała przez pewien czas w koloidalnej zawieszynie. Ten typ siarki można również sporządzić przez reakcję tiosiarczanu sodowego z kwasem siarkowym lub innym kwasem mineralnym:



Koloidalną siarkę hydrofobową sporządza się przez zakwaszenie wielosiarczaków wapnia kwasem solnym lub siarkowym i ta reakcja prawdopodobnie przebiega następująco:



Taka hydrofobowa zawiesina ma skłonność do skupiania się i osiadania po kilku dniach, lecz może być stabilizowana w znacznym stopniu przez dodatek hydrofilnego koloidu, takiego jak klej, żelatyna, itp. Siarka hydrofilna posiada większą skuteczność niż hydrofobowa, prawdopodobnie z powodu różnicy wielkości cząstki. Siarka pogazowa jest ubocznym produktem fabrykacji gazu świetlnego z węgla kamiennego.

Powstający w procesach tych siarkowodór usuwany jest z gazu drogą absorpcji w alkalicznym roztworze, który po utlenieniu w obecności odpowiedniego katalizatora dostarcza elementarną siarkę w stanie subtelnego rozdrobnienia.

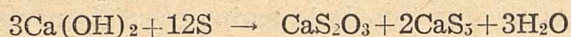
Związki siarki. Jedną z największych grup związków stosowanych jako insektycydy i fungicydy są wielosiarczki alkaliczne i amonowe. Ciecz kalifornijska powstaje, kiedy zawieszinę wodorotlenku wapnia gotujemy z siarką. Pierwsza recepta cieczy kalifornijskiej podana była już w 1833 r., użyto ją jako środek do tępienia insektów. Właściwy jednak sposób otrzymywania cieczy kalifornijskiej podał w 1851 roku główny ogrodnik ogrodów w Wersalu, Grison, który, gotując razem równe ilości wapna i siarki, otrzymał czysty roztwór działający jako fungicyd. Roztwór ten otrzymał nazwę „wody Grisona”, poszedł jednak wkrótce w zapomnienie.

Mieszanina wapna i siarki, gotowana razem zastosowana została w Kalifornii w 1886 roku,

przeciw tarczykowi San José przez F. Dusey. Z czasem zastosowanie jej rozpowszechniło się po całych St. Zjedn. przy stale zwiększającej się produkcji aż do chwili obecnej.

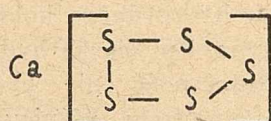
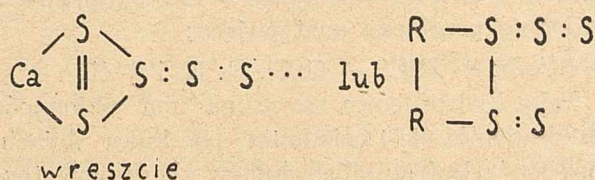
Literatura na temat reakcji chemicznych, zachodzących przy tworzeniu się cieczy kalifornijskiej jest ogromna, zagadnienie to nie zostało jednak całkowicie wyjaśnione.

W pracach dawniejszych sądzono, że ma miejsce następująca reakcja:



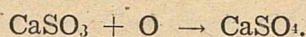
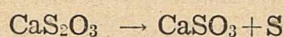
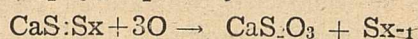
Pozostało kwestią otwartą, które z siarczków: jedno, dwu, trój, cztero czy pięciosiarczek występują w cieczy kalifornijskiej.

Wielosiarczkom przypisywano różną budowę chemiczną np.



Ten ostatni typ jest najbardziej zadawalający. Ten sposób przedstawienia wzoru pozwala na zrozumienie istnienia związków mających 2, 3, 4, 5, i więcej atomów siarki, zależnie od stosunku składników wchodzących w reakcję. Ze względu na aktywność grzybobójczą, jedynie siarka pochodząca z wielosiarczków jest wartościowym składnikiem.

Ciecz kalifornijska pod wpływem działania powietrza ulega rozkładowi, przyczem zachodzą następujące procesy utlenienia:



Ciecz kalifornijska odwodniona. Liczne prace przeprowadzone w kierunku „suchej cieczy kalifornijskiej“ nie dały pomyślnego rezultatu. Preparat powstający przez zestalenie cieczy kalifornijskiej stracił dużo na swej skuteczności. Stwierdzono, że podczas procesu suszenia wielosiarczków znajdujących się pierwotnie w roztworze, cztero i pięciosiarczki, z przewagą ostatniego zostają zastąpione przez mieszaninę trój i czterosiarczków w mniej więcej równoważnej ilości i tu le-

ży przypuszczalnie przyczyna zmniejszonej skuteczności preparatu.

Wielosiareczek baru nie zdołał jeszcze wyprzeć cieczy kalifornijskiej. Wielosiareczki potasowy i sodowy, co do działania swego podobne są do cieczy kalifornijskiej. Stosowano je dawniej, lecz ze względu na ujemne działanie na rośliny (oparzenia), korodowanie aparatów, atakowanie węży gumowych, zostały zarzucone.

Działywanie cieczy kalifornijskiej i innych pokrewnych mieszanin i związków polega jak się wydaje na rozkładaniu się wielosiarczków, przyczem pobierają one tlen z powietrza, wydzielając siarkę, a następnie utleniają się tworząc najpierw tiosiarczany i w końcu siarczany. Obok utworzonych siarczanów powstaje siarka, która pokrywa subtelną warstewką powierzchnię rośliny. Siarkę tą cechuje wybitna przyczepność i długotrwała skuteczność, specjalnie przeciwko mączniakom.

Związki rtęci. Związki rtęci zarówno organiczne jak i nieorganiczne znalazły w pierwszym rzędzie duże zastosowanie jako zaprawy nasion i rzadko są polecane jako fungicydy w bezpośrednim zastosowaniu do roślin ze względu na ich wysoką toksyczność dla ludzi i zwierząt.

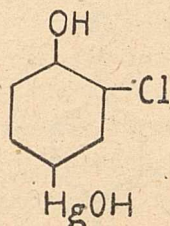
Nieorganiczne związki rtęci. Chlorek rtęciowy (sublimat) HgCl_2 , po raz pierwszy zastosowany był jako fungicyd przez Kellermanna i Swingle w 1890 r. jako zaprawa pszenicy. Rozpuszczalność HgCl_2 w wodzie wynosi 70 g w 1 litrze przy 20°. Chlorek rtęciowy ma duże zastosowanie jako zaprawa nasienna zarówno w postaci suchej jak i roztworu. Jest on też stosowany jako insektycyd do zwalczania śmietki cebulowej. W Stanach Zjednoczonych około 27 ton rtęci zużywane jest rocznie na produkcję chlorku rtęci do celów rolniczych.

Chlorek rtęciawy (kalomel), Hg_2Cl_2 , jest prawie nierozpuszczalny w wodzie (0,002 g na 1 l w 18°). Stosowany jest w postaci zawiesiny w wodzie lub w formie do opylania w kombinacji z chlorkiem rtęciowym zarówno jako fungicyd jak też i insektycyd. Tlenek rtęciowy HgO , bywa stosowany do zaprawiania nasion ziemniaka.

Organiczne związki rtęci. Chlorek etylortęciowy, $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie, s'abo w eterze, łatwo w gorącym alkoholu. T. topn. 192,5°. Sublimuje łatwo nawet w niższych temperaturach. Między innymi metodami otrzymuje się go na drodze reakcji między cynkodwustylem a

chlorkiem rtęci. Jako fungicyd do zaprawy nasion chlorek etylortęciowy stosowany jest w 2%-wym stężeniu (Ceresan) i szczególnie polecany do zaprawy nasion lnu, grochu i bawełny. W formie roztworu polecany jest do zaprawy niektórych bulw kwiatowych. Jodek etylortęciowy, C_2H_5HgJ , jest również skuteczną zaprawą.

Związki fenylortęciowe. Znaczna ilość tych związków znalazła zastosowanie jako środki grzybo i bakteriobójcze w przemyśle włókienniczym, skórny i papierniczym. Związki te można podzielić ogólnie na dwie grupy. Grupa pierwsza o ogólnym wzorze C_6H_5HgX , gdzie X może być jedną z grup anionowych nieorganicznych np. $(C_6H_5Hg)_2HBO_3$, C_6H_5HgCl , C_6H_5HgOH ; druga grupa o ogólnym wzorze $C_6H_5HgOOCR$, gdzie R oznacza rodnik alifatyczny lub aromatyczny. Innym typem fungicydów organortęciowych są pochodne rtęciowe chlorofenolu, o wzorze:



które ukazały się w sprzedaży po raz pierwszy w Bawarii w 1915 r. pod nazwą „Uspulon“. W 1920 r. podobny produkt ukazał się w Stanach Zjednoczonych pod nazwą „Semesan“. Otrzymuje się go przez ogrzewanie o-chlorofenolu z tlenkiem rtęciowym lub inną solą rtęciową. Jest nierozpuszczalny w wodzie i zwykłych rozpuszczalnikach, lecz rozpuszczalny w kwasach i alkaliach, tworzy sole. Produkt ten stosowany jest jako zaprawa nasion warzyw i kwiatów. Inne związki organortęciowe mogące mieć zastosowanie jako fungicydy: wodorotlenek rtęciokrezolowy i nitrofenolowy, octan rtęciowy toluenu, cjanek rtęciowy krezolu, jodek rtęciowy krezolu i niektóre czwartorzędowe amoniowe związki zawierające rtęć.

Badacze amerykańscy Dillon Weston i Boover wskazują, że w grupie badanych związków typu $RHgX$ (gdzie X jest rodnikiem kwasowym) własności grzybobójcze zmniejszają się ze zwiększeniem ciężaru rodnika R.

Należy również podkreślić, że procentowość rtęci w związkach organortęciowych nie jest

wykładnikiem ich skuteczności.

W czasie wojny Niemcy zaprowadzili „oszczędnościowe“ zaprawy rtęciowe zachowując stare nazwy handlowe jak: Ceresan, Germisan, Fusariol, i Abavit, zmieniając tylko ich skład chemiczny i obniżając zawartość rtęci. Stosowane były np. fenylo-rtęcio-pyrokatechina, acetylid dwu-metoksy-etylortęciowy itp.

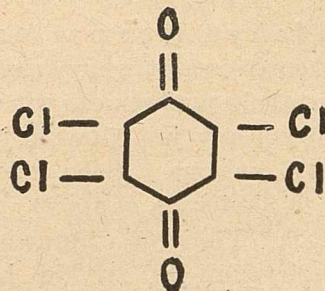
Różne nieorganiczne fungicydy. Do grupy tej zaliczyć można między in. chlor gazowy, podchloryny, jod, związki niklu i srebra, arsenian sodowy oraz związki cynku. Z wymienionych środków jedynie sole cynkowe znalazły szersze zastosowanie jako fungicydy i jako środki do impregnacji drzewa przeciw grzybkom.

Organiczne fungicydy bezrtęciowe.

Organiczne związki grzybobójcze jak np. formaldehyd, stosowane były już od pół wieku, jednak rozkwit tej gałęzi produkcji środków ochrony roślin nastąpił dopiero w ostatnich latach. W okresie tym ukazała się wielka ilość organicznych fungicydów, z których niektóre jak „Phygon“ i „Spergon“ mają obecnie poważne znaczenie, nie można jednak już dziś stwierdzić, czy przyszłość zapraw i fungicydów leżeć będzie wyłącznie w dziedzinie związków organicznych bezrtęciowych.

Do fungicydów organicznych mających dużą przyszłość należą w pierwszym rzędzie chloranil („Spergon“) i dwuchloronaftochinon („Phygon“).

Chloranil (czterochlorochinon, występujący w handlu pod nazwą „Spergon“, ma wzór:

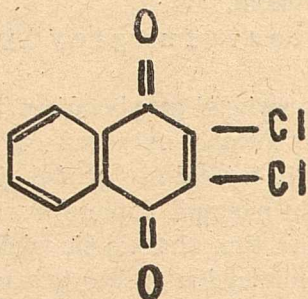


Można go otrzymać przez utlenienie trójklorofenolu kwasem chromowym. Chloranil krystalizuje w błyszczących, żółtych igłach o t. topn. 290°. Sublimuje łatwo i jest używany w przemyśle barwnikarskim jako czynnik utleniający. Jest szczególnie trwały na działanie stężonych kwasów włączając wodę królewską, natomiast alkalia łatwo na niego działają. 1 cz. chloranilu rozpuszcza się w 4000 cz. sody. Jest słabo roz-

puszczalny w gorącym alkoholu, chloroformie i CS_2 , umiarkowanie w eterze.

Własności grzybobójcze chloranilu odkryto w 1937 r. Jest to jeden z pierwszych organicznych środków chemicznych bezrtęciowych służących do zabijania grzybów. Ma on szczególną własność ścisłego przylegania do nasion. Preparat ten jako zaprawa nasienna przeszedł w St. Zjednoczonych fazę doświadczenia i uznany został jako jeden z doskonałych środków zaprawowych. Jest on również bezpieczny w użyciu i nieszkodliwy dla organizmu ludzkiego i zwierzęcego.

2,3-dwuchloro-1,4-naftochinon (o handlowej nazwie „Phygon“) ma budowę:



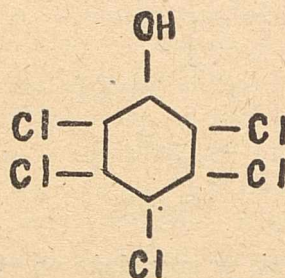
Nie jest to związek nowy, otrzymany został już w 1867 r. Krystalizuje z alkoholu w żółtych igłach. W wodzie rozpuszczalny bardzo słabo, łatwo rozpuszczalny w ksylenie i o-dwuchlorobenzenie. W 100° rozpuszcza się 0,2 mg. w litrze wody. Jego własności grzybobójcze wykryte zostały w następstwie dodatnich wyników, jakie dał chloranil. Ma on być 4—8 razy skuteczniejszy niż chloranil i jako zaprawa nasienna wykazuje wszelkie dodatnie cechy, jakich wymagamy od środków grzybobójczych.

Formaldehyd (formalina), HCHO . Na skalę przemysłową otrzymywany jest przez utlenienie metanolu w obecności właściwego katalizatora. Stosowany jest głównie jako środek dezynfekujący nasiona i glebę. W Ameryce uważają go za skuteczną zaprawę dla nasion ziemniaczanych. Ponieważ zaprawianie nasion suchymi fungicydami jest zwykle bardziej pożądane od działania na mokro, wprowadzono różne suche formaldehydowe zaprawy. W preparatach tych formaldehyd jest adsorbowany przez substancje obojętne jak np. bentonit, z których powoli ulatnia się.

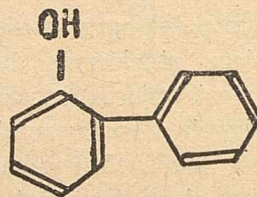
Takie preparaty stosuje się również dobrze do sterylizacji gleby. Kwas propionowy, względnie jego sól wapniowa (Mycoban) $(\text{CH}_3 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{COO})_2\text{Ca}$ stosowany jest szeroko do konser-

wacji pasz, a również produktów piekarnianych i cukierniczych. Jest on nieszkodliwy dla ludzi, a skuteczny przy ochronie środków żywności przeciw atakującym je grzybkom. Propionian sodowy stosowany jest przeciw grzybkom występującym na skórze ludzkiej. Wiele spośród kwasów tłuszczowych okazało się skutecznymi w zapobieganiu rozmnażania się grzybków. Skuteczność zmieniała się z długością łańcucha. Najskuteczniejsze są kwasy zawierające 8—12 atomów węgla. Związki o łańcuchach rozgałęzionych działały słabiej, zaś nienasycone posiadały silniejszą własność grzybobójczą.

Fenole są bardzo skutecznymi fungicydami. Sam fenol, $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ chociaż posiada grzybobójcze własności, nie jest stosowany do tych celów (oparzenia roślin). Wiele jego pochodnych, zwłaszcza fenole chlorowane, ma rolę zastępczą do konserwacji drewna. O-hydroksydwufenyl stosowany jest do impregnacji papieru do pakowania środków żywności.



O-hydroksydwufenyl

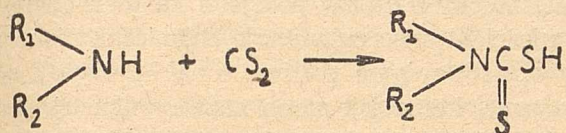


Pięcioclorofenol

Pięcioclorofenol „Santobrite“ w ciągu ostatnich lat wykazał wzrastające zapotrzebowanie jako środek grzybobójczy do zaprawy materiałów celulozowych, tekstylii i do zaprawy drewna. Związek ten jest wysoce toksyczny dla ludzi i zwierząt.

Dwutiokarbaminiany. Związki tej grupy zostały wprowadzone w St. Zjednoczonych w 1931 r. jako środki mające własności owadobójcze i grzybobójcze. Wolny kwas dwutiokarbaminowy nie występuje w stanie wolnym.

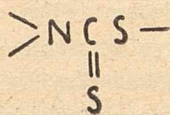
Dwutiokarbaminiany mogą być otrzymane z pierwszorzędowych i drugorzędowych amin alifatycznych i aromatycznych działaniem dwusiarczku węgla w alkalicznym alkoholowym roztworze w myśl reakcji:



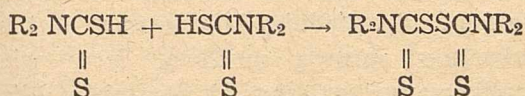
gdzie R_1 i R_2 są aryłowymi lub alkilowymi rodnikami lub w przypadku pierwszorzędowych amin, jeden z nich może być wodorem.

Wodór związany z siarką dysocjuje i może być podstawiony metalem lub innym rodnikiem, tworząc sole organiczne lub nieorganiczne.

Grupa



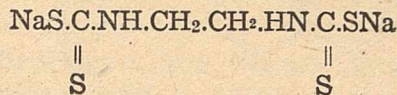
nadaje zarówno własności insektycydu jak i fungicydu. Sole sodowe różnią się od soli innych metali dużą rozpuszczalnością i silnie alkaliczną reakcją. Wiele z tych dwutiokarbaminianów łatwo się utlenia tworząc eteroalkilowany dwusiareczek tiokarbaminylu.



O ile chodzi o skuteczność tych związków jako fungicydów, to stwierdzono, że dwumetylowe pochodne są najlepsze. Dwumetylo-dwutiokarbaminiany żelaza i cynku sprzedawane są w

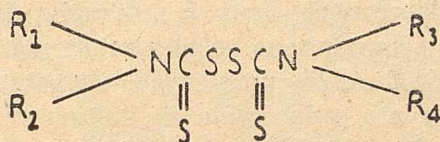
handlu jako 70%-we koncentraty pod nazwą „Fermate” i „Zerlate”.

Etyleno-bis-dwutiokarbaminian dwusodowy o wzorze:



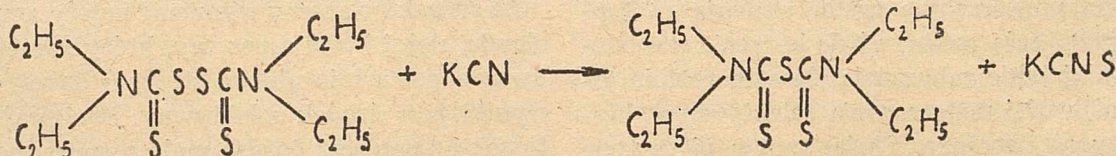
związek o własnościach fungicydu, sprzedawany jest pod nazwą handlową „Dithane”.

Jeżeli dwie cząsteczki dwutiokarbaminianu ulegają utlenieniu to zachodzi kondensacja, w rezultacie czego otrzymuje się dwusiareczek tiokarbaminylu o ogólnym wzorze:



Dwusiareczek dwumetylotiokarbaminylu jest najbardziej znanym z tej grupy związków. Był on od wielu lat stosowany jako przyspieszacz przy produkcji gumy. Jako fungicyd jest on czynną substancją w takich preparatach handlowych jak: „Arasan”, „Tersan”, „Thiosan” i „Nomersan”. Związek ten wydaje się być bardziej aktywny w swym działaniu grzybobójczym niż tiokarbaminiany. Jest on bardzo dobrą zaprawą i w okresie powojennym w krajach anglosaskich doskonale spełnia rolę zapraw rtęciowych.

Siarczki tiokarbaminylowe otrzymujemy działając na dwusiarczki cjankiem potasowym.



Siareczek dwumetylotiokarbaminylu pod nazwą handlową „Tetmosol” stosowany jest jako środek do zwalczania infekcji grzybkowej na skórze ludzkiej w formie dodatku do mydła.

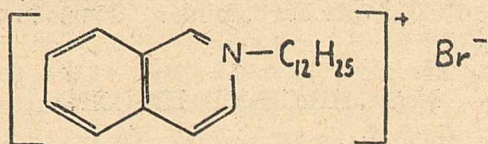
W dalszym ciągu, jako fungicydy należy wymienić pochodne fenotiazyny, izocyjanian allylu $CH_2=CHCH=NCS$, o- i p-toluenosulfamidy $CH_3C_6H_4SO_2NH_2$, sól sodową dwunitro-o-krezolu i 6-nitro-tróchlorotoluen.

Doskonałe własności grzybobójcze posiadają β -nitro-styren i β -metylo-nitro-styren.

W ostatnich czasach najwięcej badań poświęcono zasadom czwartorzędowym amoniowym wykazującym własności fungicydów.

Heterocykliczne azotowe związki z reguły tworzą czwartorzędowe pochodne typu R_4NX . Przedstawicielami tej grupy są pochodne nikotyny i pirydyny. Stwierdzono, że najbardziej skuteczne środki przeciw grzybkom i bakteriom zawierają dwa lub trzy krótkie łańcuchy alifatyczne i jeden lub dwa rodniki o większym ciężarze, takie jak długi łańcuch, a-alkil lub aryl. Inne typy tych związków obejmują związki he-

terocykliczne np. bromek laurylo-izochinolinowy (Isothan A 15)



Rozwój tej grupy związków przybrał tak duże rozmiary i obejmuje tak wielką ilość związków, że trudno w tej chwili ocenić ich wartość; wydaje się jednak, że fungicydy te odegrają w przyszłości poważniejszą rolę.

HERBICYDY

Ogromne straty, sięgające w samych tylko St. Zjednoczonych sumy 3 miliardów dolarów rocznie, spowodowane rozplenieniem się chwastów wśród roślin uprawnych, zmusiły rolników, w miarę podnoszenia się kultury rolnej w poszczególnych krajach, do podjęcia walki z nimi. Chwasty, zagłuszając rośliny uprawne, zmniejszają wydatnie ich plon, a zwiększają ogromnie koszty związane z mechanicznym ich tępieniem. Sposób niszczenia chwastów środkami chemicznymi znany był od wielu lat, tylko że środki te niszczyły na ogół wszystkie rośliny. Dopiero wykrycie tak zwanych hormonów roślinnych, syntetycznych związków organicznych, mających oprócz własności pobudzających, własności selektywnego niszczenia roślin dało rolnictwu potężną broń w akcji tępienia chwastów. Związki te, zwane selektywnymi herbicydami organicznymi, stosowane są w formie opryskiwania lub opylania w bardzo niewielkich stężeniach. Wspomniane substancje padając na powierzchnię roślin wędrują następnie poprzez całą roślinę aż do korzenia powodując w niej takie zaburzenia, że cała roślina ginie. Możliwości zastosowania selektywnych herbicydów są ogromne. Służą one w pierwszym rzędzie do tępienia chwastów zboża. Problem ten jest bardzo aktualny, zwłaszcza tam, gdzie występuje silne zachwaszczenie pól zbożowych ostem, który stanowi powszechną plagę. Tere-
nami nadającymi się najbardziej do stosowania selektywnych herbicydów są: łąki, pastwiska, tereny parkowe, szosy, kanały, jeziora i ziemie leżące odłogiem. Jak więc widzimy, zwalczanie chwastów jest problemem niesłychanie ważnym, przyczynia się bowiem do wydatnego zwiększenia plonów, zmniejszenia kosztów produkcyjnych, a tym samym do zwiększenia potencjału gospodarczego kraju. Chemiczna metoda zwal-

czania chwastów stosowana była od dawna obok metod mechanicznych takich, jak intensywna uprawa roli, nawożenie, koszenie, ręczne wyrywanie, zatapianie terenów, spaszanie inwentarzem i spalanie.

Herbicydy możemy podzielić na dwie grupy: na nieselektywne substancje chemiczne niszczące wszystkie żywe rośliny, i na herbicydy selektywne, które jak sama nazwa wskazuje mogą być stosowane do zwalczania nieużytecznych roślin bez większej szkody dla gatunków uprawnych rosnących na tym samym obszarze. Zagadnienie niszczenia wszystkich roślin jest stosunkowo proste i w tym wypadku mamy do dyspozycji znaczną liczbę skutecznych nieselektywnych herbicydów. Znacznie trudniej wyplenić chwasty bez uszkodzenia rośliny pożytecznej. Jest to możliwym tylko w wypadku niektórych charakterystycznych cech roślin, jak np.: wielkość i rodzaj powierzchni liścia, wrażliwość na specjalne związki chemiczne lub inne fizjologiczne własności. Przez umiejętne operowanie stężeniami często jest możliwa zamiana nieselektywnych herbicydów w selektywne. Ponieważ dawki dla różnych roślin znacznie się różnią od siebie, przeto wybór właściwego środka chemicznego i dostosowanie jego odpowiedniej koncentracji jest niejednokrotnie sprawą możliwą, lecz wielce skomplikowaną, zależną od warunków klimatycznych, glebowych itd. Dopiero po przeprowadzeniu fachowych badań przez naukowe instytucje doświadczalne można wprowadzić odpowiedni herbicyd do użytku ogólnego.

Herbicydy nieorganiczne.

Ze związków arsenu wymienić należy arsenian ołowiu, dalej kwas arsenowy, który zastosowany w odpowiednio niskim stężeniu dawał dobre wyniki jako środek selektywny. Ponieważ trójtlenek arsenu jest bardzo mało rozpuszczalny w wodzie, używa się arsenianu sodowego, jako najczęściej stosowanego herbicydu arsenowego. Używać go należy przy suchej pogodzie ze względu na łatwość wyługowania wodą deszczową. Doświadczenia amerykańskie wykazały, że arsenian sodowy przy niskiej koncentracji może być również stosowany jako herbicyd selektywny. Trójtlenek arsenu może być stosowany w formie pyłu do tępienia chwastów, a ze względu na niską rozpuszczalność jest on odporny na działanie deszczu. Arsenian sodowy nie może być stosowany na łąkach i pastwiskach ze względu na możliwości zatrucia inwentarza.

Związki boru, takie jak boraks, zwłaszcza w połączeniu z chloranem sodowym, dawały też dobre rezultaty.

Cyjanki, tiocyjaniany i pokrewne związki. Cyjanek wapniowy w ciągu ostatnich lat znalazł dość szerokie zastosowanie, zwłaszcza w Niemczech. Cyjanamidak wapnia sam lub w mieszaninie z fluorokrzemianem sodowym stosowany był jako środek niszczący liście. Zastosowanie tego środka, jako herbicydu lub czynnika usuwającego liście (przy bawelninie) posiada podwójne znaczenie, gdyż jest on równocześnie sztucznym nawozem azotowym. Trocyjaniany amonowe (rodanek amonu) jest związkiem toksycznym dla komórek roślinnych i ma duże zastosowanie jako czynnik chwastobójczy. Powstaje on jako produkt uboczny przy produkcji gazu świetlnego. Roztwór tiocyjanianu amonowego działa korodująco na żelazo. Działanie to powstrzymuje dodatek formaldehydu. Związek ten niszczy chwasty użytku jednocześnie glebę.

Chlorany. Chloran sodowy jest jednym z najpowszechniej stosowanych herbicydów. Inne chlorany jak amonu, potasu, baru, cynku, wapnia nie znalazły szerszego zastosowania. Wszystkie chlorany są silnymi czynnikami utleniającymi i ta ich własność powoduje, że są niebezpieczne w praktycznym zastosowaniu. Aby zredukować niebezpieczeństwo zapalenia, chloran sodowy jest najczęściej mieszany z niepalącą się substancją taką jak boraks, węgiel sodowy itd.

Związki miedzi zabijają wiele gatunków roślin niszcząc protoplazmę, podobnie jak sole innych ciężkich metali. Najczęściej stosowany bywa tu azotan miedzi — $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$. Związek ten w stężeniu 1—2% może być użyty jako selektywny herbicyd do tępienia chwastów w zbożach i na trawnikach.

Siarczan żelazawy powstaje jako uboczny produkt w przemyśle hutniczym. Jest on selektywnym herbicydem, szczególnie skutecznym przeciw szerokolistnym chwastom, a stosunkowo mniej szkodliwym dla traw i zbóż. Chwastobójcze działanie siarczanu żelazawego jest powolne, bo oparte na działaniu osmotycznym i wymaga odpowiednio wysokich stężeń.

Chlorek sodowy znany jest od wielu lat jako środek zabijający chwasty. Sól zabija prawdopodobnie tkankę roślinną przez plazmolizę i dlatego trzeba stosować wysokie stężenia.

Działanie jej, ze względu na dużą rozpuszczalność w wodzie, jest krótkotrwałe. Kwas aminosulfonowy $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$ sporządza się z mocznika i dymiącego kwasu siarkowego. Krystalizuje w wielkich bezbarwnych płytkach i jest bardzo łatwo rozpuszczalny w wodzie. Kwas aminosulfonowy zarówno jak i aminosulfonian amonowy stosowane są jako środki zabezpieczające drzewo przed zapaleniem się i do jego impregnacji. Ostatnio stosowane są one jako wygodne w użyciu herbicydy. Spośród innych nieorganicznych herbicydów wymienić można kwas siarkowy, solny, azotowy, i fosforowy, ich sole sodowe, siarczany amonowy, chlorek potasowy i wapno. W wielu wypadkach stwierdzono korzystne działanie mieszanin tych związków nieorganicznych.

Herbicydy organiczne

Związki nitrowe. 4,6-dwunitro-o-krezol oprócz własności grzybobójczych i owadobójczych posiada również dużą wartość jako herbicyd. Związek ten trudno rozpuszczalny w wodzie przez zamianę na sól sodową przechodzi w postać łatwo rozpuszczalną. Jako sól sodowa herbicyd ten został użyty poraz pierwszy we Francji, zaś w St. Zjednoczonych był wprowadzony w 1937 r. W stanie stałym dwunitro-o-krezolan jest zapalny i dlatego stosują go w postaci pasty lub rozcieńczonych proszków („Sinox“, „Stirpan“, „Extar“ itd.).

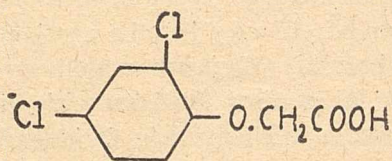
Przy opryskiwaniu na dużą skalę należy stosować maski albo respiratory, a to ze względu na możliwość zatrucia. W stanie stężonym związek ten działa korodująco na metale. Stwierdzono, że własności chwastobójcze zwiększają się przez dodatek małych ilości siarczanu amonowego lub kwaśnego siarczanu sodowego.

Do mniej odpornych chwastów stosują roztwór około 0,25%, zaś do chwastów bardziej odpornych — rozcieńczenie 1:80. Do grupy tych związków należy 2,4-dwunitro-6-butylofenol, dwuchlorodwunitrobenzen. Dwunitro związki są bardziej toksyczne niż nitro-, chloro- albo nitrochlorozwiązki. Toksyczność tych herbicydów wzrasta ze wzrostem długości łańcucha alifatycznego związanego z pierścieniem dwunitrofenolu.

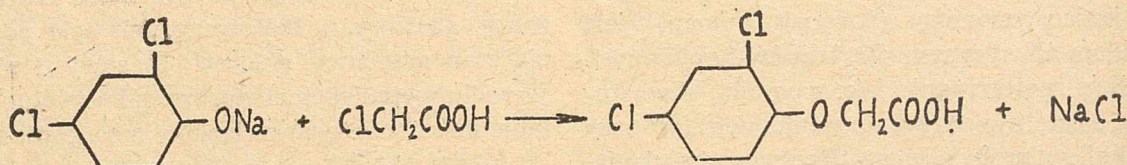
Pochodne kwasu hydroksyoctowego. Największy przewrót w dziedzinie środków chwastobójczych spowodowany został odkryciem selektywnego działania pochodnych kwasu hydroksyoctowego.

Związki takie, zwłaszcza pochodne kwasów fenoksy- i naftoksyoctowego posiadają zdolność pobudzania różnych procesów fizjologicznych roślin. Do jednych z najbardziej aktywnych połączeń należy kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy („2,4D“, „Epan“). Związek ten posiada wysoką toksyczność w stosunku do roślin dwuliściennych, nieuszkadza zaś roślin jednoliściennych — jak zbożowe i trawy, i z tych to względów jest jednym z najlepszych środków do niszczenia chwastów na polach uprawnych, pastwiskach i trawnikach. Kwas 2,4-dwuchlorofenok-

syoctowy jest ciałem stałym, barwy białej o wzorze:



jest on bardzo słabo rozpuszczalny w wodzie. Otrzymuje się go przez kondensację 2,4-dwuchlorofenolanu sodowego z kwasem chlorooctowym wg równania:



Ze względu na słabą rozpuszczalność można go używać w postaci roztworu. Do tego nadają się rozpuszczalniki organiczne, które tworzą z wodą emulsję. Związek ten najdogodniej jest stosować w postaci soli sodowej lub amonowej. Sole te posiadają tę samą selektywną toksyczność wobec roślin, a równocześnie są dobrze rozpuszczalne w wodzie. Do grupy tych selektywnych herbicydów należą również chlorowe pochodne kwasu hydroksymasłowego i hydroksypropionowego.

Kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy i jego sole posiadają wszelkie cechy dodatnie, wymagane od tego rodzaju herbicydów. Jest to związek niepalny, nie wykazuje własności korodujących, w postaci rozcieńczonej ma wysokie własności selektywne, rozkłada się w krótkim czasie w glebie, nie czyni ją więc bezużyteczną na dłuższy okres czasu, jak to ma miejsce przy niektórych innych herbicydach. Szybkość działania 2,4-D na chwasty jest naogół mała, zależy zresztą w dużym stopniu od gatunków chwastów.

Przy chwastach bardziej wrażliwych pierwsze objawy uszkodzeń zachodzą już po 24 godz., przy bardziej odpornych działanie to może wystąpić nawet po 2 tygodniach. Stężenie roztworów użytych do opryskiwania zależne też jest od rodzaju roślin. Preparat ten należy stosować w okresie najczynniejszego wzrostu roślin, a więc tuż przed kształtowaniem się pąków.

Warunki klimatyczne odgrywają również dużą rolę; należy unikać opryskiwania roślin w okresie suszy; natomiast najbardziej wrażliwe na działanie 2,4-D są rośliny tuż po deszczu. Metody stosowania herbicydów selek-

tywnych są zresztą indywidualne dla poszczególnych krajów, zależnie od położenia geograficznego, warunków klimatycznych, glebowych, rodzaju roślin itd. Dlatego też w roku bieżącym polskie rolnicze instytuty badawcze przystąpiły do opracowania tego problemu na skalę praktyczną i zadaniem ich będzie znalezienie metod racjonalnego zwalczania chwastów przy stosowaniu herbicydów selektywnych.

Do herbicydów organicznych należą również pewne frakcje olejów mineralnych, zawierających 10—15% związków aromatycznych. Niszczą one wszystkie rośliny oprócz rodziny baldaszkowatych, dlatego też mają zastosowanie do typienia chwastów na plantacjach marchwi i pietruszki.

Osobnym wielkim zagadnieniem, mogącym odegrać poważną rolę w dziedzinie rolnictwa, warzywnictwa i sadownictwa jest zastosowanie hormonów roślinnych jako środków pobudzających. Między innymi należy tu wymienić kwas α -naftylooctowy, kwas indoliloctowy i kwas dwuchlorofenoksyoctowy.

Działanie ich jest najróżnorodniejsze, zależnie od użytego hormonu. Jedne z nich pobudzają wzrost roślin, inne zaś opóźniają, przeciwdziałając przedwczesnemu opadaniu owoców, zwiększają przyrost owoców, jak np. w przypadku pomidorów, regulują proces kwitnienia drzew, zapobiegają kiełkowaniu ziemniaków w piwnicach, powodują intensywny wzrost korzeni roślin. Jak więc widzimy, możliwości stosowania hormonów roślinnych są ogromne.

Przed polskimi instytutami badawczymi rolnictwa stoi do rozwiązania szereg niesłychanie

ciekawych zagadnień, których rozwiązanie powinno wpłynąć na wzrost produkcji rolnej i wznoczyć gospodarkę kraju.

Summary

Compounds of insecticidal and weed control value are surveyed their structure, toxicity and preparation are shortly described.

Literatura

1) Donald E. H. Frear: Chemistry of Insecticides, Fungicides and Herbicides. New - York 1948.

2) Sorauer P. Handbuch der Pflanzenkrankheiten. Bd. VI. 1939.

3) Industrial and Engineering Chemistry, 40, 673 — 717 (1948).

4) Stations federales d'essais viticoles, arboricoles et de chemie agricole. Lausanne 1946.

5) Ochrona Roślin (Biblioteka Puławska Nr 22). Praca zbiorowa.

6) Boldyrew W. i inni. Osnovy zaszczyty sielsko choziajstwiennych rastienij ot wrieditelej i bolezniej. 1936.

Arsen i jego związki

Inż. Z. Rokossowski

W programie produkcyjnym Polski przedwrześniowej arsen i jego połączenia nie znajdowały miejsca. Z chwilą odyskania na ziemiach zachodnich kopalni rudy i fabryki przetwórczej związków arsenowych, możemy z własnych surowców produkować znaczne ilości arsenu i innych połączeń arsenu.

Jako surowiec dla tej produkcji służą rudy arsenowe, a przede wszystkim: arsenopiryty (FeAsS o zawartości 46% As) i lelingit (FeAs_2 o zawartości 72% As). Rudy te występują w kilku miejscach w Niemczech (Góry Harcu) oraz w wielkich ilościach w Szwecji (Boliden). Poza Europą występują znaczne ilości rud arsenowych w ZSRR, w USA, w Meksyku i w Chile. Na terenie naszego państwa mamy je tylko w jednym miejscu na granicy czechoskiej.

Występujące tu rudy są z tego względu ciekawe, że 1 tona rudy zawiera ok. 2 gramów złota.

Ta kopalnia rudy jest jednym z najstarszych obiektów górniczych na terenie całej Europy. Według źródeł historycznych już w r. 933, a więc przeszło 1000 lat temu, kopalnia ta była czynna. Ciekawą jest rzeczą, że sami Niemcy przyznają, iż pierwsi górnicy tej kopalni, nie byli Germanami lecz Ludami Wendyjskimi czyli Słowianami. W ciągu tego tysiąclecia kopalnia ta przechodziła rozmaite koleje losu, zależnie od takich czy innych koniunktur polityczno-ekonomicznych. W okresie przed pierwszą wojną światową została znacznie zmodernizowana i otrzymała trakcję elektryczną. W sytuacji obecnej zasadniczą trudnością na kopalni jest jej

wielkie wyczerpanie przez tysiącletnią eksploatację. Średnia zawartość arsenu w rudzie wynosiła przed wojną ok. 50%, w chwili obecnej zaś spadła do 30%, gdyż wszystkie bogatsze złoża rudy zostały już wyczerpane. Zmusza to nas do prowadzenia robót poszukiwawczych.

Otrzymywanie arsenu i jego połączeń z rudy odbywa się drogą wzbogacania rudy i przez proces hutniczy. Wzbogacanie odbywa się w 2 etapach: wzbogacanie fizyczne zmielonej rudy na stołach potrzęsalnych w prądzie wody oraz wzbogacanie chemiczne, czyli tzw. flotacja.

W rezultacie tych obu procesów otrzymujemy tzw. koncentrat o przeciętnej zawartości 45% As, wobec 3% zawartości As w rudzie. Dalsza przeróbka w procesie hutniczym polega na wielkiej lotności połączeń arsenu w podwyższonych temperaturach. Na skutek ogrzewania w piecach obrotowych arsen, zawarty w rudzie, utlenia się na arsenik As_2O_3 i sublimuje, opuszczając piec wraz ze spalinami. Gazy te przepuszczamy przez szeregi obszernych komór blaszanych, gdzie ulegają one znacznemu ochłodzeniu. Na skutek tego arsenik powtórnie zestala się i osiada na ścianach i na dnie komór, skąd go następnie zbieramy.

W ten sposób otrzymujemy tzw. arsenik surowy. Chcąc otrzymać produkt handlowy o zawartości 99,5% As_2O_3 , tj. arsenik sublimowany, musimy arsenik surowy poddać powtórnej sublimacji, co odbywa się w tzw. piecach sublimacyjnych. Arsenik sublimowany jest głównym produktem handlowym, mającym największy popyt na rynku.

Z innych produktów arsenowych należy wymienić jeszcze: arsen metaliczny, szkło arsenikowe, czerwień arsenową, żółcień arsenikową i arsenian sodowy, ponadto związki arsenu pięciowartościowego, tj. arseniany.

Arsen metaliczny otrzymuje się z arseniku przez redukcję tego ostatniego przy pomocy rozżarzonego koksu i gazu generatorowego. Otrzymany bezpostaciowy arsen szary poddaje się w piecach retortowych refracji, a to celem otrzymania arsenu w postaci krystalicznej.

Szkło arsenikowe powstaje przez roztopienie arseniku sproszkowanego w zamkniętych retortach i jego sublimację. Sublimujący arsenik osadza się w chłodniejszych częściach naczyń. Ponieważ jednak temperatura ścian wynosi ok. 400°C , więc arsenik topi się i otrzymujemy go w postaci białego szkła arsenikowego. Produkt ten pod względem chemicznym nie jest niczym innym, jak arsenikiem sublimowanym. Dzięki jednak potrójnej sublimacji jest on produktem najwyższej czystości, a ponadto dla pewnych celów wygodniejszy jest arsenik w kawałkach niż arsenik w proszku.

Czerwień arsenowa, — realgar, czyli siarczek arsenu o wzorze As_2S_3 . Jednakże skład chemiczny tego połączenia nie odpowiada całkowicie temu wzorowi i wynosi: 63% As, 36,5% S, 0,5% Fe. Otrzymywanie tego związku polega na tym, że mieszamy w odpowiednich stosunkach wagowych arsen, wzgl. jego związki, z siarką i poddajemy tę mieszaninę stopieniu w żeliwnych retortach oraz sublimacji. Otrzymane czerwone szkło arsenowe kruszymy i mielimy w młynach kulowych na drobny proszek. Najagodniejszą czerwień otrzymujemy przez użycie arsenu metalicznego. Ta metoda ma jednak tę wadę, że otrzymany produkt jest bardzo drogi ze względu na wysoką cenę arsenu metalicznego. Znacznie taniej wypada czerwień, otrzymana przez stopienie siarki z arsenikiem. Tu jednak postępowanie jest znacznie trudniejsze i często otrzymuje się produkt o słabym i niewłaściwym zabarwieniu.

Żółcień arsenikowa czyli aurypigment — trójsiarczek arsenu o wzorze As_2S_3 . Produkt handlowy tylko w małej części składa się z trójsiarczku (ok. 3,5%), a główny jego składnik to arsenik. Sposób otrzymywania polega na przesublimowaniu arseniku z siarką w tych samych piecach, których się używa do wyrobu szkła arsenikowego.

Arsenin sodowy, $\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_4$, jest jedną z soli kwasu arsenawego, którego bezwodnikiem jest arsenik. Otrzymywanie polega na mieszanii arseniku ze sproszkowanym wodorotlenkiem sodowym przy dodatku małej ilości wody. Druga, nieco tańsza metoda przewiduje użycie sody amoniakalnej zamiast sody żrącej. Otrzymany produkt jest białym bardzo higroskopijnym proszkiem.

Kwas arsenowy H_3AsO_4 i jego sole, arseniany. Produkty te, będące na wyższym stopniu utlenienia (As V), niż wszystkie dotąd omówione, otrzymuje się z arseniku drogą oksydacji przy pomocy chloru, kwasu azotowego, podchlorynów, względnie na drodze elektrolitycznej. Obecnie najszerzej stosuje się utlenianie przy pomocy HNO_3 . Teoretycznie przy pomocy pewnej ilości kwasu azotowego możnaby utleniać dowolne ilości arseniku, gdyż powstające przy tej reakcji tlenki azotu dają się regenerować tlenem powietrza i wodą z powrotem na kwas. Przy praktycznym wykonaniu tego procesu powstają jednak straty na skutek tworzenia się niższych tlenków azotu. Metoda ta ma ponadto tę wadę, że wymaga stosunkowo drogiej aparatury (stopy żelazo - krzemowe lub blacha kwasoodporna), jednakże w czasie pracy jest najekonomiczniejsza. Kwas arsenowy tworzy łatwo sole, arseniany, z których najważniejsze są: arsenian wapnia, arsenian ołowiu, arsenian rtęci i arsenian miedzi.

Arsenian wapnia otrzymuje się działaniem mleka wapiennego na kwas arsenowy. Związek ten występuje w 3 odmianach:

1. arsenian trójwapniowy $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 + 3\text{H}_2\text{O}$
2. „ dwuwapniowy $\text{CaHAsO}_4 + \text{H}_2\text{O}$
3. „ jednowapniowy $\text{CaH}_2(\text{AsO}_4)_2 + \text{H}_2\text{O}$

Najważniejszą jest pierwsza z tych soli, tj. obójtny arsenian wapnia, gdyż jest prawie nierozpuszczalna w wodzie i dlatego najlepiej nadaje się do przewidzianych celów. Natomiast oba kwaśne arseniany są w wodzie częściowo rozpuszczalne. Wszystkie 3 związki są ciałami krystalicznymi, białymi, bezwonnyymi.

Arsenian ołowiu jest również białym proszkiem, w wodzie prawie nierozpuszczalnym. Występuje on w kilku odmianach, z których największe zastosowanie praktyczne znalazł arsenian ołowiu dwuzasadowy: PbHAsO_4 . Otrzymywanie jego odbywa się przez rozpuszczanie glejty w mieszaninie kwasów: azotowego i octowego i łączenie z kwasem arsenowym.

Arsenian rtęci powstaje przez połączenie azotanu rtęci z kwasem arsenowym. Jest to proszek barwy brunatnej, nierozpuszczalny w wodzie.

Arsenian miedzi otrzymujemy działaniem siarczynu miedzi na kwas arsenowy.

Zastosowanie praktyczne.

Arszenik jako taki służy w hutnictwie szkła, jako dodatek do wysokogatunkowych szkieł technicznych. Główne zastosowanie znajduje on jednak jako półprodukt do otrzymywania arsenianów, będących ważnymi i skutecznymi środkami do zwalczania owadów, szkodników leśnych i ogrodowych, ponadto jako półprodukt dla przemysłu farmaceutycznego (salvarsan i inne). Ze względu na to, że arsenik jest raczej tylko półproduktem, należy dążyć do rozbudowy jego dalszej przeróbki, przede wszystkim na arseniany, o których zastosowaniu mowa niżej.

Arsen metaliczny znajduje obecnie małe zastosowanie. Służy jedynie w metalurgii jako materiał do utwardzania miedzi i ołowiu oraz w małych ilościach jako surowiec dla pewnych procesów organicznych.

Był jednak okres, kiedy arsen metaliczny w jednej tylko wytwórni produkowano w ilościach ponad 1000 ton rocznie, a mianowicie podczas pierwszej wojny światowej. Miał on wówczas duże zastosowanie do wytwarzania gazów bojowych, jak lewizyt, dwufenylo-arsina itd.

Szkło arsenikowe ze względu na wysoką cenę ma minimalne zastosowanie. Jedynie niektóre huty szklane, produkujące najwyższe gatunki szkła, żądają tego produktu. Czerwień arsenowa, czyli siarczek arsenu ma zastosowanie przede wszystkim w garbarstwie, gdzie służy do odwłosiania skór. Ze względu na wysoką cenę, w porównaniu ze służącym do tych samych celów siarczkiem sodowym, ma ona tylko ograniczone zastosowanie, a mianowicie do droższych gatunków skór. Daje ona bowiem piękne lico skóry. Drugą dziedziną, gdzie czerwień arsenowa mogłaby znaleźć zbyt, jest przemysł zapalczany. W r. 1947 wytwórnia zapalek przeprowadziła z pomyślnym wynikiem szereg prób i nawet wyprodukowała kilka dziesiątków zapalek, stosując do masy tarkowej na pudełkach siarczek arsenowy zamiast siarczku antymonu. Ze względu na to, że siarczek antymonu jest

drogim produktem importowym, należy zaapłować do Dyrekcji Monopoli Zapalczanego, aby wprowadziła ten surowiec do masowej produkcji. Jedyny szkopuł, jaki by tu mógł wchodzić w rachubę, obawa o zatrucia, jest nieistotny, gdyż siarczek arsenu wchodzi w skład tej masy w ilościach minimalnych, zupełnie dla zdrowia nieszkodliwych.

Żółcień arsenowa, czyli aurypigment, ma zastosowanie jedynie do odwłosiania skór. Ze względu na minimalne zapotrzebowanie w chwili obecnej nie wyrabia się jej wcale.

Arsenian sodowy znajduje pewne zastosowanie jako trucizna na gryzonie oraz jako środek do tępienia niepożądanego rośliności na torach, drogach itd. Ponadto środek ten mógłby znaleźć zastosowanie jako środek do impregnacji drzewa budowlanego, podkładów kolejowych itp. Zastosowanie w tej dziedzinie wymaga przeprowadzenia dalszych prób i badań ze strony Instytutów Badawczych.

Arsenian wapnia ma szerokie zastosowanie do tępienia szkodników leśnych. Środek ten działa zabójczo na owady i gąsienice przez dostanie się do ich przewodów pokarmowych, nie szkodzi natomiast roślinności. Nowoczesne metody zwalczania szkodników, stosowane już i u nas, przewidują rozpylanie arsenianu wapnia z samolotów. W związku z tym bardzo ważnym czynnikiem jest tu jego subtelność rozdrobnienia. W chwili obecnej produkt ten jest otrzymywany w 2 wytwórniach ZZPN. Produkcja ta odbywa się na starych aparaturach i w ilościach stosunkowo niewielkich (poniżej 50 ton miesięcznie). Jedna wytwórnia stosuje utlenianie kwasem azotowym, druga zaś wapnem chlorowanym. W ramach planu 6-letniego przewidziana jest jednak budowa dużej utlenialni arseniku, która by była w stanie przerobić całą obecną produkcję huty arsenowej. Wyłania się tu ważne zadanie dla naszych placówek eksportowych, które dla nowego produktu będą musiały zdobyć rynki zagraniczne, dotąd opływające przede wszystkim przez produkty szwajcarskie i amerykańskie.

Arsenian ołowiu jest produktem bardzo poszukiwanym przez ogrodników do zwalczania szkodników drzew owocowych. W chwili obecnej w kraju nie jest wyrabiany, ale fabrykacja jego jest również przewidziana. To samo dotyczy zastosowania arsenianu miedzi.

Natomiast arsenian rtęci ma zastosowanie jako farba brunatna do produkcji lakierów okrętowych. Przeciwdziała on osiadaniu na kadłubie okrętowym roślin morskich i mięczaków. Produkcja jego została już jednorazowo wykonana przez FOCh, i ma być uruchomiona.

Poza wymienionymi wyżej związkami duże znaczenie mają jeszcze organiczne połączenia arsenu, stosowane jako farmaceutyki. Ilościowo związki te nie przedstawiają się poważnie, ze względu jednak na wysoką ich wartość produkcyjną ich byłaby bardzo pożądana.

Na zakończenie chciałbym podkreślić, że mówiąc o produkcji związków arsenu, nie możemy nigdy zapominać o stronie ekonomicznej tego zagadnienia. Pierwiastek ten występuje bowiem w wielu krajach jako odpadek przy in-

nych metalach, wskutek czego może być gdzie indziej produkowany kosztem mniejszych nakładów i konkurować skutecznie z naszym produktem. Ażeby się uniezależnić od zmiennego zapotrzebowania zagranicy, należałoby przeprowadzić szereg prób i badań, zmierzających do zdobycia nowych dziedzin zastosowania związków arsenowych i dążyć do podniesienia jego zużycia w kraju. Również należy dążyć do rozszerzenia produkcji bardziej uszlachetnionych związków arsenowych z wyeliminowaniem eksportu półproduktu, jakim jest arszenik.

Summary

The situation of arsen ores on the world market and in Poland is characterised. Preparation of some arsenic products, their application and manufacturing difficulties in Poland are described.

Stosowanie związków arsenowych dla ochrony drewna użytkowego

Mgr J. Kulesza

Stosowanie substancji trujących do impregnacji ochronnej drewna przeciwko grzybob szkodnikom ma już poza sobą pewną historię. Ze związków, stosunkowo najmniej u nas rozpowszechnionych, należą tu sole arsenowe, chociaż są one pierwszorzędym środkiem zapobiegawczym, a także środkiem używanym do zwalczania grzyba już istniejącego w konstrukcjach drewnianych.

Cały szereg zgłoszonych patentów oraz prac naukowych na ten temat wskazuje na duże rozpowszechnienie impregnatów przeciwgrzybowych zagranicą. W Polsce było na rynku także kilka preparatów niemieckich, jak np. Basilit U. A., Tanalith, co do których rzadko kto wiedział, że są to związki arsenowe, zmieszane zazwyczaj z fluorkami, dwunitrofenolami i innymi.

Minimalne stężenie grzybobójcze arseninu sodowego jest około 10 do 30 razy mniejsze od takiegoż stężenia dla chlorku cynku. Działanie toksyczne związków arsenowych na grzyb budowlany jest zbliżone do działania związków fluorowych — nic dziwnego więc, że już oddawna były one przedmiotem usilnych badań, a zastosowanie ich sięga w. XVIII¹⁾. W literatu-

rze patentowej znajduje się szereg patentów na impregnaty arsenowe:

angielski Nr 2567,1873	niemiecki 356132
niemiecki Nr 232380	„ 407532
niemiecki Nr 310875	
amerykański Nr 1076322	

Duża toksyczność związków arsenowych nakazuje jednakże przestrzeganie odpowiednich środków ostrożności, gdyż przedostanie się arsenu, bądź w formie lotnego połączenia, bądź też w formie zawiesiny (kurz) do atmosfery, którą oddycha człowiek lub zwierzęta, może stać się przyczyną zatrucia. Ciekawe jest, że niektóre pleśnie są całkowicie odporne na działanie związków arsenowych, a nawet przetrwają je, wydzielając lotne połączenia arsenowe np. AsH_3 itp.

Z powodów wyżej wymienionych związki arsenowe używa się do impregnacji drewna w konstrukcjach zewnątrz czy to mieszkań ludzkich czy też pomieszczeń dla zwierząt. O ile zachodzi potrzeba to przez odpowiednie domieszki przeciwdziała się pleśni (gotowe preparaty arsenowe, znajdujące się w handlu posiadają zwykle tę domieszkę).

Preparaty arsenowe używane są do masowego nasycania podkładów kolejowych, słupów telegraficznych, w budownictwie drogowym, portowym, konstrukcjach dachowych itp.

Ze związków arsenowych używanych do celów impregnacyjnych wymienić należy: ²⁾

L. p.	Z w i ą z e k	Dawka hamująca rozwój na gzyb	Lotność
1	As ₂ O ₃ arzenik	0,025g/kg	subl. w 321°C
2	Arsenian miedzi Cu ₃ /AsO ₄ / ₂	0,040	nielotny
3	Arsenian amonowo-magnezowy MgN H ₄ AsO ₄	0,067	"
4	Arsenian niklu Ni ₃ As O ₄ / ₂	0,03	"
5	Arsenin sodu Na ₂ HAs O ₃	0,044	"
6	Metaarsenin cynku Zn/AsO ₂ / ₂ t.zw. „Z.M.A.“	0,1	"

Oprócz tych związków używanych pod właściwymi im nazwami chemicznymi istnieje na rynku szereg preparatów arsenowych o różnych nazwach handlowych jak: Akrolit L., Basilit U. A., Osmol U-arsen, Tanalit, będących różnymi mieszaninami, zwykle zresztą bardzo celowo pomyślanymi.

Impregnacja ochronna drewna powinna być jak najgłębsza i jak najtrwalsza, t. zn. impregnat nie powinien się ulatniać ani być wypłukiwany z drewna przez opady atmosferyczne, względnie wodę bieżącą. Przy stosowaniu związków arsenowych używa się w tym celu kilku sposobów impregnowania:

1) Metoda czasowego rozpuszczalnika (tworzenie zespołów chemicznych).

Związki arsenowe trudno rozpuszczalne w wodzie rozpuszcza się w jakimś lotnym rozpuszczalniku (amoniak, alkohol itp.) i tym roztworem nasycza się drewno. Po wyparowaniu rozpuszczalnika osadza się na włóknach odporny na wymycie osad związku arsenowego, którego rozpuszczalność wystarcza jednakże do stworzenia tującego środowiska dla gąsienicy, tym bardziej, że ten ostatni rozwija się tylko przy podniesieniu się zawartości wody w drewnie powyżej pewnej normy (zwykle ok. 20%), co sprzyja jednocześnie rozpuszczaniu się związku.

Metoda ta jest mało opracowana naukowo, przydałaby się tutaj dokładna znajomość metod tworzenia zespołów (np. Wernerowskich) o

wbudowanych grupach zarówno nieorganicznych jak i organicznych.

Do impregnacji stosowane są roztwory amoniakalne kwasu arsenawego lub arsenowego z solami cynku, chromu itp. kationów, tworzących zespoły amoniakalne. Drewno nasyczone takimi mieszaninami t. aci przy suszeniu amoniak, na włóknach zaś pozostają trudno rozpuszczalne osady arseninów lub arsenianów.

Jedną z takich metod zespolonych, szeroko rozpowszechnioną w Stanach Zjednoczonych Ameryki jest metoda t. zw. Z. M. A., t. zn. metaarseninu cynku. Polega ona na rozpuszczaniu ZnO i As₂O₃ w wodzie zakwaszonej kwasem octowym i nasyceniu drewna tym roztworem. Następnie kwas octowy odparowuje się w próżni, a na włóknie pozostaje osadzony metaarsenin cynku, trudno rozpuszczalny w wodzie. Nasycenie odbywa się w cylindrach pod ciśnieniem.

Podobnie używa się do nasycania drewna roztworów amoniakalnych arsenianu amonowo-magnezowego, arsenianu niklu itp.

2) Metoda osadzania nierozpuszczalnych związków arsenowych przez wykorzystanie redukcyjnych właściwości drewna.

W metodzie tej stosuje się mieszaninę arzeniku lub arseninów z fluorkami, nitrofenolami i chromianami alkalicznymi. Po nasyceniu drewna roztworem wodnym takiej mieszaniny następuje proces redukcji chromianów do wodorotlenku chromu, który z fluorkami, arseninami i nitrofenolami tworzy trudno rozpuszczalne zespoły osadzone na włóknie. Metoda ta jest bardzo wygodna w użyciu, nie wymaga bowiem dodatkowego rozpuszczalnika oprócz wody, jednakże proces tworzenia trwa znacznie dłużej, aniżeli w poprzedniej metodzie, tak, że przez pewien czas drewno musi „dojrzewać” i nie można je natychmiast na działanie wody. W handlu istniało przed wojną dużo preparatów skonstruowanych wg wyżej wspomnianej metody, między innymi dość szeroko rozpowszechnione, t. zw. sole Wolmana z arsenem i bez.

3) Metoda podwójnej impregnacji — polega na nasycaniu drewna roztworami kwasów arsenawego, względnie arsenowego lub arseninami, po czym powtarza się nasycanie roztworami soli cynkowych, miedziowych, glinowych itp. Po wysuszeniu drewna tworzą się

na włóknach trudno rozpuszczalne sole arsenowe.

4) Metoda zabezpieczenia powierzchni przed wymywaniem.

Drewno impregnuje się dowolnym związkiem arsenowym, poczym powtarza się nasycenie jakimkolwiek impregnatem olejnym. Tego rodzaju operacje nie prowadzą jednakże do równomiernego powlekania drewna warstwą oleistą ze względu na trudność zwilżania olejem mokrej powierzchni drewna. W miejscach o luźniejszej konstrukcji tkanki drzewnej olej wnika dość głęboko pod ciśnieniem, w miejscach bardziej zwartych tworzą się plamy, do których olej nie przylega.

Być może, że to nierównomierne pokrywanie olejem mokrej powierzchni drewna posiada inne przyczyny natury fizyko-chemicznej.

Przy stosowaniu emulsji roztworów soli arsenowych i oleju kreozotowego zachodzi dość ciekawe zjawisko. Biel drewna zostaje przesycona roztworem soli arsenowych, natomiast powierzchnia drewna na stosunkowo niedużej głębokości jest nasycona olejem kreozotowym. Podczas procesu wtłaczania emulsji w drewno zachodzi widocznie pochłonięcie oleju zwartą masą na powierzchni, zaś wgląd przenika sam roztwór soli arsenowych. Być może, że emulsja o większym stopniu rozproszenia fazy olejowej zachowywałaby się inaczej. Wyżej wspomniana emulsja tworzona była w warunkach normalnej pracy w nasycalni kolejowej, przy stosowaniu mieszania ręcznego w obecności mydła amonowego jako emulgatora.

5) Metoda osadzania trudno rozpuszczalnych związków arsenowych przy pomocy dwutlenku węgla z powietrza. Alkaliczne arseniny osadzone na włóknach drewna przy długotrwałym działaniu CO_2 z powietrza przechodzą w mieszaninę węglanów, kwaśnych soli arsenawych oraz tlenków arsenu. Środowisko redukcyjne drewna nie pozwala na szybkie utlenianie się związków arsenawych, tak, że w rezultacie mamy do czynienia z mieszaniną o różnicowanej rozpuszczalności; w wodzie szybciej wymywają się węglany alkaliczne aniżeli arsenik czy też kwaśne sole arsenawe. Instytut Przemysłu Chemicznego przeprowadził łącznie z Ministerstwem Komunikacji, doświadczenia nad impregnacją drewna związkami arsenowymi w nasycalni podkładów kolejowych. W laboratorium przeprowadzono

próby na trwałość nasycania podkładów kolejowych na wymywanie wodą.

Do doświadczeń na wylugowywanie brano próbki zaimpregnowanej bieli o masie 100 g, pocięte na 5 — 6 kawałków — boki poszczególnych kawałków powlekano warstwą stopu parafiny z woskiem „P” I. G. (p. topn. 102—103°) tak, że na działanie wody narażona była tylko powierzchnia podkładów kolejowych. Powierzchnia ta we wszystkich przypadkach była mniej więcej jednakowa. Szybkość skraplania wody w Soxlecie i chłodzenia jej uregulowano w ten sposób, że temperatura kąpieli drewna wynosiła 15°—18°. Czas trwania lugowania drewna wodą wynosił 20 godzin (z dwiema przerwami na noc). Wyniki doświadczeń podane są w tabeli Nr. 1.

Ze względu na małe ilości materiału analizy były robione jednorazowo, to też wyniki nie są dokładne, jednakże pewne przybliżone wnioski można z zebranego materiału wyciągnąć, a mianowicie:

- 1) nasycanie samym arseninem sodowym daje impregnację mało odporną na wymywanie wodą w niedługim czasie po zaimpregnowaniu, natomiast już po 4 miesiącach impregnacja wymywa się znacznie trudniej (dwukrotnie) chociaż i po tym okresie „dojrzewania” zaimpregnowanego drewna należałoby impregnat zaliczyć do mało odpornych na wymywanie.
- 2) Podwójne nasycanie drewna roztworem arseninu, a następnie olejem kreozotowym, daje impregnat znacznie odporniejszy na wymywanie, aniżeli poprzedni, natomiast zaznacza się tu niewielki wpływ czasu na proces utrwalania arsenu w drewnie, prawdopodobnie istniejące plamy (o których wspomniano wyżej) niepokryte warstwą oleistą sprzyjają wymywaniu arseninu.
- 3) Nasycanie emulsją arseninu i oleju kreozotowego daje w niedługim czasie po nasyceniu impregnat dość łatwo wymywalny wodą (do 35%), natomiast wpływ czasu zaznacza się tu bardzo wyraźnie, tak, że po 4 miesiącach przebywania w miejscu suchym (laboratorium) woda w znikomym tylko stopniu wymywa impregnat, prawdopodobnie dzięki temu, że oprócz rozkładu arseninu pod wpływem CO_2 nastąpił rozkład emulgatora (mydła amonowego) i przesączona przez warstwę drewna masa oleju kreozotowego, trzymająca się powierzchni (patrz wyżej) zatra-

Tabela Nr. 1.

Miejsce pobrania próbek	Sposób impregn.	Czas ja i upłynął od zampr. do próbu na wylug.	Masa ekstr. wodnego po odpar. do such.	W odpar. ekstrak. As_2O_3	W drewnie wylugowan. po zużyciu As_2O_3	Znaleziona średnia zaw. As_2O_3 w drewnie zamimpregn.	% wylugowania As_2O_3
biel	roztwór 5% arseninu sodowego	30 dni	7,4 g.	0,27 g	0,08 g	0,3 %	90 %
biel	podwójne nasycanie 5% Na_2HAsO_3 i olej kreozot.	30 "	3,3 "	0,13 "	0,36 "	0,66 "	20 "
biel	emulsja 5% Na_2HAsO_3 1 % ol. kreozot.	30 "	4,6 "	0,16 "	0,28 "	0,46 "	35 "
biel	emulsja j. w.	120 "	6,64 "	0,0084 "	0,488 "	0,46 "	1,8 "
twardz.	" "	120 "	1,3 "	—	0,01 "	—	0
biel	podwójne nasycanie j. w.	120 "	2,3 "	0,1 "	0,5 "	0,66 "	15 "
twardz.	" "	120 "	0,8 "	—	—	—	0
biel	roztwór 5% Na_2HAsO_3	120 "	5,82 "	0,14 "	0,20 "	0,3 "	46,6 "

cila zdolności emulgowania się z wodą i utworzyła warstwę dobrze izolującą.

Wprawdzie toksyczność związków arsenowych w stosunku do ludzi i zwierząt usuwa związki arsenowe jako impregnaty poza obręb mieszkania i pomieszczeń dla zwierząt, jednakże przy zastosowaniu sposobów uodporniania na wymywanie wodą zasięg ich stosowania jest bardzo duży. Oprócz zastosowania w budownictwie lądowym, związki arsenowe używane są do zwalczania szkodników budownictwa nawodnego i przybrzeżnego, a więc wszelkiego rodzaju skorupiaków i wodorostów. Malowanie dna okrętu farbą z pewną zawartością nierozpuszczalnych związków arsenowych chroni okręt od obrastania wodorostami. Impregnacja związkami arsenowymi pali wbijanych w dno morskie (mola, pomosty itd.) chroni je od żarłoczności skorupiaka „teredo navalis“.

Na korzyść stosowania związków arsenowych przemawia również fakt ich małej stosunkowo szkodliwości dla roślin, oczywiście w pewnych granicach stężenia.

Słupy ogrodzeń impregnowanych związkami arsenowymi nie stają się źródłem zatrucia dla otaczającej roślinności, to samo jest z drewnem inspektów itp.

Ziarno siewne zmieszane z suchą zaprawą arsenową, po wykiełkowaniu nie odczuwa absolutnie toksycznego działania arsenu, który chroni roślinę od grzybów szkodliwych.

Pewnego rodzaju uprzedzenie, jakie istniało w naszym społeczeństwie do stosowania związków arsenowych dla celów impregnacji drewna użytkowego wynikało zdaje się z nadmiaru innych środków impregnacyjnych oraz z pewnego rodzaju zacofania w tej tak ważnej dziedzinie. Rzeczoznawcy ochrony drewna (inż. Wojciechowski, Dr Zieliński z S. G. G. W.) uznali, że przy odpowiednim postępowaniu niema właściwie żadnych powodów ażeby zabraniać stosowania związków arsenowych dla celów ochrony drewna, podobnie jak to się robi na całym świecie.

Polska posiada obecnie arsen w dostatecznych ilościach, aby pokryć całe zapotrzebowanie kraju. Niezależnie od innych dziedzin zużycia arsenu — ochrona drewna użytkowego jest tak ważnym zagadnieniem gospodarczym, iż cieszyć się należy z posiadania surowca, który bezpośrednio pozwoli nam przedłużyć czas użytkowania olbrzymiej ilości konstrukcji drewnianych, a pośrednio wpłynie na zaoszczędzenie naszego drzewostanu leśnego. Akcja wprowadzenia związków arsenu na rynek, jako trucizny

przeciwgrzybowej, zapoczątkowana przez Instytut Przemysłu Chemicznego wydała już pewne rezultaty przez zainteresowanie czynników rządowych (Ministerstwa Odbudowy, Ministerstwa Komunikacji) oraz naukowych (Instytut Badawczy Budownictwa, Szkoła Główna Gospodarstwa Wiejskiego). Akcja ta, po ustaleniu form współpracy odnośnych czynników idzie w kierunku wynalezienia najlepszego w naszych warunkach typu środka grzybobójczego arsenowego.

Summary

Some practical remarks and the results of experiments on the timber preservation are given. Study on

this problem is of great importance, because the duration period of timber might be extended and a considerable saving of forest-reserves achieved.

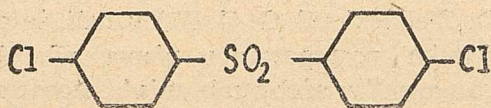
Literatura

1. Mahlke — Troschel Hdb. der Holzkonservierung str. 305
2. Hunt and Garrat, Wood Preservation, str. 94 i 95.
3. H. Hadert, Holzkonservierung, str. 27.
4. Friedr. Moll, Der Schutz des Bahnholzes, str. 26 i 27.
5. Falik u. Michael. Z. angew. Chemie, str. 186 nr 6 1926.
6. Atwood and Johnson; Marine Structures, str. 203, 1924.

Azotox — przodujący insektycyd

Inż. W. Żak

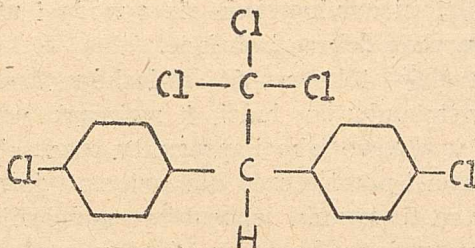
Substancja czynna polskiego Azotoxu, amerykańskiego DDT, niemieckiego Gesaralu została po raz pierwszy otrzymana syntetycznie i opisana przez Zeilera w r. 1874. Związek ten nie znalazł jednak wówczas zastosowania praktycznego, gdyż nie znano jeszcze jego właściwości owadobójczych. Dopiero po upływie mniej więcej 5 lat przeprowadzono w Szwajcarii w laboratorium J. R. Geigy A. G. badania nad środkami chemicznymi przeciwko molom. Dzięki tym badaniom odkryto mniej więcej w okresie dziesięcioletnim cały szereg związków o właściwościach toksycznych dla moli. Związkami tymi były głównie pochodne dwufenylo-sulfonu, a jedną z najbardziej skutecznych trucizn był dwu-(p-chlorofenylo)-sulfon o budowie strukturalnej:



Podstawianie różnych grup chemicznych w cząsteczce powyższego związku dało w rezultacie powstanie 1,1-dwu-(p-chlorofenylo)-2,2,2-trójkloroetanu.

Popularna nazwa preparatu „DDT” pochodzi od nazwy ogólnej, dwuchloro - dwufenylo-trójkloroetanu. Ponieważ znamy 45 związków, (nie biorąc pod uwagę form stereoisomerycznych), które możemy nazwać dwuchloro-dwufenylo-trójkloroetanem, musimy przy opisie czystych związków chemicznych stosować terminologię bardziej specyficzną. W artykule ni-

niejszym będziemy stosować termin „DDT” tylko w odniesieniu do produktu technicznego (handlowego). Przy omawianiu specjalnie czystego związku określamy go nazwą 1,1-dwu-(p-chlorofenylo)-2,2,2-trójkloroetanu lub skróconą nazwą p,p'-DDT.



W roku 1939 szwajcarscy naukowcy dokonali powtórnej syntezy tego związku i przeprowadzili szereg prób jego zastosowania. Próby wykazały doskonale właściwości insektobójcze związku, który został opatentowany w Szwajcarii w r. 1940 (patent 226.180). Wszec' stronie próby wykazały, iż preparat jest również skuteczny w walce z różnymi owadami, jak stonka ziemniaczana, (chrząszcz z Colorado), wolek zbożowy i wiele innych. Prace z lat 1940 i 1941 jeszcze bardziej ugruntowały pogląd, iż związek ten da się skutecznie zastosować jako insektycyd przeciwko licznym gatunkom szkodników. Okres przeprowadzania prób oraz trudności komunikacyjne okresu wojennego spowodowały, że zagranica dopiero w r. 1942 otrzymała oficjalne sprawozdanie o właściwościach insektobójczych DDT. Pod koniec tegoż roku

ukazały się w Stanach Zjednoczonych próbki preparatu, który zawierał 5% DDT.

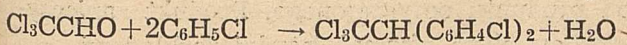
Badania chemiczne i biologiczne tej substancji przeprowadził w Stanach Zjednoczonych Haller (Department of Agriculture) i ustalił charakter aktywny związku. Następnie został określony przez producenta skład preparatu.

Badania przeprowadzone w Wielkiej Brytanii i jej dominionach nad preparatem DDT dały wynik pozytywny i w maju 1943 r. zaczęto również produkować ten preparat na terenie Anglii.

Poczynając od tego momentu, aż do chwili zakończenia wojny, produkcja preparatu wciąż wzrastała i w r. 1945 osiągnęła w krajach anglo-amerykańskich 14.970 ton.

Szybkie spopularyzowanie tego preparatu, przy użyciu jego jako insektycydu, miało różne powody. Przede wszystkim przyczyną jego wziętości była niesłychanie wysoka toksyczność preparatu dla wielu insektów, szczególnie dla pasożytów ludzkich.

W okresie wojennym problem warunków sanitarnych odgrywał poważną rolę. W warunkach wojennego życia rozmnażały się bardzo szybko wszy, moskity, kleszcze i inne pasożyty. Spowodowałyby one śmierć wielu ludzi, gdyby nie było do dyspozycji właściwych środków dezynfekcyjnych. Pasożyty te są, jak wiadomo, roznośicielami chorób, a możliwości epidemii tyfusu, malarii i dysenterii są takie same prawie dla ludności cywilnej, jak dla wojska. Jeszcze kilka czynników spowodowało, że wysoka wartość DDT, jako środka przeciw pasożytom, została należycie oceniona. Mianowicie studia toksylogiczne wykazały, że proszek DDT użyty we właściwy sposób jest nieszkodliwy dla człowieka i zwierząt i ta jego właściwość daje preparatowi DDT prerogatywę przed innymi preparatami tego typu. Poza tym odkrycie proszku DDT zastąpiło w pewnej mierze naturalne insektycydy rotenowe i pyretrowe, wprowadzenie których z krajów egzotycznych było w okresie wojny ze względu na trudności transportu morskiego, prawie niemożliwe. Najszerszej stosowaną metodą otrzymywania DDT jest oryginalna Bayerowska kondensacja. Metoda ta polega na działaniu chloralu na chlorobenzen w obecności kwasu siarkowego w myśl reakcji:



Według patentu brytyjskiego 547.874 należy zmieszać 225 części chlorobenzenu, 147 części

chloralu i 1000 części kwasu siarkowego stężonego (monohydratu). Mieszaninę ogrzewamy do temp. 60°, a następnie po ochłodzeniu do temperatury pokojowej dodajemy do niej dużą ilość wody; wydzielony osad odsączamy. Badanie warunków tej reakcji wykazało, że przy stężeniu kwasu 98% optimum temperatury wynosi 15°; przy 10%-owym nadmiarze chlorobenzenu (1 mol chloralu i 2,2 mole chlorobenzenu)—wydajność techniczna DDT jest 85%, a przy nadmiarze chloralu (4 mole) wydajność surowego DDT wynosi 98%. W praktyce jednak jest to zbyt kosztowne.

Stosowano różne odmiany tej procedury. Rueggeberg i Torraus opisali stosowanie wodoru chloralu i kwasu chlorosulfonowego, co dawało jednak nieco niższą wydajność surowego DDT (77%) w stosunku do użytego wodoru chloralu, zapobiegało jednak konieczności użycia wielkiej ilości kwasu siarkowego. Gunther stwierdził możliwość użycia chlorku cynku jako czynnika powodującego kondensację w zastępstwie kwasu siarkowego.

Callaham opisał proces ciągłej produkcji DDT Brothmana. W tym procesie chloruje się alkohol bezpośrednio przy użyciu chlorku żelazowego jako katalizatora, wydzielony alkohol chloralu traktuje się wodą i kwasem siarkowym celem otrzymania chloralu. Oczyszczony chloral reaguje z chlorobenzenem w obecności kwasu siarkowego. Nadmiar chlorobenzenu jest odzyskiwany, a wydzielony DDT podlega oczyszczeniu. Produkcja DDT sposobem powyższym kalkuluje się lepiej niż sposoby produkcji zwykle stosowane.

Skład surowego DDT zmienia się w zależności od warunków reakcji i stosowanych sposobów produkcji. Produkt handlowy zawiera średnio 70% 1,1 dwu- (p-chlorofenilo) - 2, 2, 2 - trójkloroetanu, ma również konsekwentną, stosownie do swojej budowy nazwę p,p'-DDT i jest właśnie podstawowym składnikiem owadobójczym.

W 3 próbkach technicznego DDT, otrzymanego metodą Hallera, wykryto jeszcze 13 różnych składników, które były bądź produktami reakcji ubocznych, bądź zanieczyszczeniami wziętych do reakcji technicznego chloralu i chlorobenzenu.

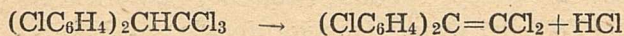
Techniczny DDT jest najczęściej stosowanym produktem do wyrobu proszków i płynów.

DDT jest mieszaniną i z tego powodu nie można ściśle określić jego punktu topnienia. Jako wskaźnik zawartości w tej mieszaninie

p,p'DDT jest jej punkt krzepnięcia. W punktach krzepnięcia różnych próbek handlowych DDT mogą zachodzić duże różnice. Podczas wojny używano w armii St. Zjednoczonych produktu o punkcie krzepnięcia co najmniej 88°. Punkt topnienia czystego p,p'DDT jest 106°.

Własności DDT.

Czysty 1,1-dwu-(p-chlorofenylo)-2,2,2-chloroetan jest białym krystalicznym związkiem o długich równych igłach krystalizujących w układzie rombowym. Gęstość jego wynosi — 1,556. Budowę krystaliczną DDT omawiają liczne prace. Gunther stwierdził, że czysty DDT zawarty w 95% etanolu daje wyraźne maximum absorpcji światła przy 236 $\mu\mu$, dwie wyraźne linie absorpcyjne przy 221 $\mu\mu$ i 265 $\mu\mu$ oraz 3 minima — przy 218 $\mu\mu$, 226 $\mu\mu$, 263 $\mu\mu$. W cykloheksanie każda z tych linii lub smug była przesunięta w górę o prawie 3 $\mu\mu$. Różni badacze oznaczyli rozpuszczalność DDT w oczyszczonej i technicznej formie w dużej liczbie rozpuszczalników. Za doskonałe rozpuszczalniki DDT uznano wiele frakcji otrzymywanych przy destylacji smoly i węgla kamiennego, aromatyczne frakcje nafty oraz ich pochodne. DDT jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. Dokładnie oczyszczone próbki DDT są stosunkowo trwałe i rozkładają się dopiero w temperaturze 195°. Zanieczyszczenia mogą stanowić sole żelaza, które działają katalitycznie na rozkład termiczny związku. Sole glinu i alkalia wykazują takie same działanie. Zachodząca tutaj reakcja polega na wydzieleniu chlorowodoru, dając w rezultacie 2,2 - dwu (p-chlorofenylo) - 1,1 dwuchloroetylen, o słabszych własnościach owadobójczych.



Już 0,01% bezwodnego chlorku żelazowego powoduje reakcję katalityczną i z tego powodu DDT nie powinien być przechowywany w żelaznych zbiornikach. Nie powinno się również zanieczyszczać materiału mocnymi alkaliami. Temperatura tropikalna i subtropikalna może w krótkim czasie rozłożyć DDT, powodując zanik jego toksyczności, natomiast w zwykłej temperaturze DDT nie wykazuje nawet po upływie dłuższego czasu żadnych dających się uchwycić zmian. Światło słoneczne i sztuczne nie wywiera widocznego wpływu na DDT w postaci płynnej lub stałej. Fleck i Haller przeprowadzili szereg badań nad wpływem różnych

rozcieńczaczy, na własności DDT, mieszając go z różnymi insektycydami, fungicydami i nawozami. Przekrystalizowany DDT mieszano z każdą z tych substancji, mieszaninę ogrzewano w ciągu godziny do 115 — 120° i oznaczano tworzący się chlorowódor.

Grupa I — substancje wywołujące silny rozkład DDT.

Chlorek glinu, chrom, wapień dolomitowy, glinka farbiarska, opilki żelazne, kaolin, nikotyna, stal nierdzewna.

Grupa II — substancje wywołujące słaby rozkład DDT.

Bertonit, ciecz bordoska, chlorek miedziowy, dwufenylo-dwutiokarbaminian-żelaza, pyrofilit, siarka.

Grupa III — substancje nie powodujące rozkładu DDT.

Amoniakalny superfosfat, azotan amonowy, siarczan amonowy, arsenian wapnia, miedź sproszkowana, kryolit, cjanamid, 2,3-dwuchloro-1,4-naftochinon, arsenian ołowiu, zieleń paryska, chlorek potasu, siarczan potasu, pyretrum, rotenon, fluorek sodu, fluorokrzemian sodowy, azotan sodowy, cyna, chlorek cynku.

Zaobserwowano duże różnice w zachowaniu się proszku DDT przy zetknięciu się z pyrofilitem i talkiem, w zależności od składu chemicznego tych ostatnich. Chodzi w tym wypadku głównie o zanieczyszczenia tych materiałów, które nieraz mogą się okazać szkodliwymi dla składu DDT. Jeśli chodzi o roztwory DDT to wspomniani badacze skonstatowali, iż wiele rozpuszczalników wybitnie opóźnia katalityczny rozkład DDT. Użycie jako katalizatora chlorku żelazowego powoduje minimalny rozkład DDT, a przy stosowaniu takich rozpuszczalników, jak dioksan, olej gazowy 2, nafta, olej motorowy, alkohol okta decylowy, olej sojowy, tetrahydro-naftalen rozkład w ogóle nie zachodzi. W rozpuszczalnikach, które zawierają chloro i nitro grupy, jak mono- i dwuchlorobenzeny, chlorek etylenu i nitrobenzen, DDT łatwo ulega rozkładowi. Przy produkcji roztworów DDT powinno się więc tych rozpuszczalników unikać. W ogólności produkt techniczny jest łatwiej rozpuszczalny w większości rozpuszczalników od produktu oczyszczonego. Produkt zanieczyszczony ulega również łatwiej rozkładowi.

DDT może być stosowany jako roztwór, zawiesina, ciecz do opryskiwania, preparat do opy-

lania, aerosol lub farba. Najczęściej stosowane postaci DDT:

1. roztwory w rozpuszczalnikach organicznych, użyte bezpośrednio,
2. skoncentrowane roztwory w rozpuszczalnikach organicznych, do których dodano składniki emulgujące: są mieszane z wodą i stosowane jako emulsja.
3. mieszaniny suchych proszków, do których dodaje się składniki zwilżające; stosuje się jako zawiesinę wodną;
4. mieszaniny suchych proszków stosowane jako pył;
5. mieszaniny (lub roztwory) z obojętnymi gazami pod ciśnieniem stosowane jako aerosole;
6. mieszaniny (lub roztwory) stosowane jako farby i pasty;
7. mieszaniny (lub roztwory) używane do impregnacji materiałów włókienniczych, papieru itp.

Roztwory

Rozpuszczalność DDT w różnych rozpuszczalnikach została już poprzednio omówiona. Roztwory DDT stosuje się głównie do użytku domowego: do tępienia much, moskitów, pluskiew, karaluchów i wielu innych insektów. Roztwory tego preparatu spotykane w handlu w formie opryskiwaczy są sporządzane z węglowodorów płynnych, jak np. nafta. Wielokrotnie rafinowane frakcje nafty jako bezwonne i bezbarwne mają szerokie zastosowanie do tego celu. Większość tych roztworów zawiera 5% DDT i, ponieważ w temperaturze pokojowej są to w przybliżeniu roztwory nasycone, dodaje się do nich rozpuszczalniki pomocnicze, by w ten sposób uniknąć krystalizacji w temperaturach niższych. Do tego celu są najczęściej używane: ksylen, benzen, metylowane naftaleny, lub rozpuszczalniki otrzymywane przez destylację smoły z węgla kamiennego. Stężenie pomocniczego rozpuszczalnika jest dostosowane do indywidualnych wymagań producenta. Ponieważ pomocnicze rozpuszczalniki posiadają często nieprzyjemny zapach, dodajemy dla jej zamaskowania substancje o przyjemnym zapachu. Ciecze do opryskiwania, zawierające DDT w roztworze mogą być stosowane bezpośrednio do opryskiwania ścian, sufitów, mebli, zasłon; a skutek działania w tym wypadku jest maksymalny, gdyż po wyparowaniu rozpuszczalnika pozostaje na powierzchni opryskanej subtelna warstewka DDT.

Przy zetknięciu się z tą warstewką owady giną, a w normalnych warunkach warstewka ta zachowuje własności toksyczne w ciągu kilku miesięcy.

Ponieważ dawne preparaty typu pyretrum — stosowane do opryskiwań domowych nie miały trwałych własności i były używane jako przestrzenne opryskiwania, wypełniające pokój — zostały one zastąpione subtelnie rozdrobnionymi preparatami w postaci mgły. W niektórych wypadkach do opryskiwania stosowane są mieszanki, które zawierają obok DDT pyretrum, rodanki itd. Te mieszanki są bardzo korzystne przez wzgląd na ich natychmiastowy efekt toksyczny, użyte jednak jako opryskiwanie przestrzenne, nie pozwalają wykorzystać długotrwałych własności toksycznych DDT.

Emulsje.

Skoncentrowane preparaty DDT mają z powodu niższych kosztów transportu przewagę nad innymi jego preparatami. Mogą one zawierać 25—50% DDT w takich rozpuszczalnikach jak ksylen, alkilowane naftaleny itd.

Z licznych czynników emulgujących stosuje się zwykle te, które są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach DDT. Emulsje DDT stosuje się zwykle do opryskiwania stodół, kurników i innych budynków gospodarskich. Przy niskich kosztach osiąga się w tym wypadku długotrwałe działanie. Wiele rozpuszczalników tu stosowanych ma nieprzyjemny zapach i dlatego zwykle nie są one polecane do użytku domowego.

Proszki używane jako zawiesina

Techniczny DDT nie nadaje się do sporządzania subtelnej proszku ze względu na jego ciągliwy, plastyczny charakter i niski punkt topnienia. Przez zmieszanie z proszkiem obojętnym i po zmieleniu mieszaniny można otrzymać proszek zawierający ponad 50% DDT (w talku lub pyrofilicie), którego cząstki mają bardzo małe wymiary. Proszki te są używane do opryskiwania jako zawiesina wodna, gdyż DDT jest w wodzie nierozpuszczalny. Dodanie niewielkiej ilości składnika zwilżającego ułatwia tworzenie się mieszaniny z tej zawiesiny. Zawiesiny te mają szerokie zastosowanie jako trwałe opryskiwania w budynkach foliarskich, oborach itd. Poleca się stosowanie 2,5% DDT. W postaci proszku zwilżającego znajduje DDT szerokie zastosowanie do zwilżania i opryskiwania drzew. W większości opryskiwań

ogrodniczych stosowana jest właśnie ta forma DDT.

Proszki DDT.

Poleca się używanie DDT w proszku do zwalczania insektów atakujących gospodarstwa rolne i sady. Jeśli chodzi o owoce, praktycznie nie jest w ogóle stosować insektycydy pod postacią opylania. Proszki zawierające DDT mogą być łatwo sporządzone przez zmielenie wymaganych ilości technicznego produktu z talkiem lub pyrofiliitem. Bentonit nie nadaje się do tego celu, natomiast stosuje się gips, ziemię okrzemkową, krede.

Do celów rolniczych stosuje się zwykle proszki zawierające ponad 1% DDT; mogą one być kombinowane z innymi insektycydami lub fungicydami, które nie wpływają ujemnie na właściwości DDT. Do zwalczania karaluchów skuteczne jest najmniej 10% stężenia technicznego DDT.

Aerosole.

Metoda aerosolowa okazała się bardzo dogodna i skuteczna i znajduje rozległe zastosowanie. Otrzymywanie aerosolu jest możliwe różnymi sposobami, zastosowanie sprężonego gazu wyparło jednak wszystkie inne metody. Przy stosowaniu tej metody wprowadza się do mocnego cylindra, w którym znajduje się roztwór insektycydu, gaz pod ciśnieniem. Uwolniony z pod ciśnienia gaz rozpyla insektycyd w postaci dokładnie rozdrobnionego aerosolu. Najczęściej stosowanym do tego celu gazem w Stanach Zjednoczonych był freon (dwuchlorodwufuorometan). Jako rozpuszczalnika DDT używano tam najczęściej cykloheksanonu lub acetonu. Dodanie oleju smarowego reguluje wielkość kropelek. Aerosole znajdują w pierwszym rzędzie zastosowanie w przestrzeniach zamkniętych lub półzamkniętych. Długotrwała toksyczność DDT nie jest w tym wypadku dostatecznie wyzyskana.

Farby, pasty itp.

Znaczna toksyczność i małe zużycie DDT umożliwiło wprowadzenie tej substancji do farb, wosków, politur i past, które są normalnie stosowane do ścian i mebli w domach mieszkalnych. Wydaje się rzeczą możliwą stosowanie do malowania powierzchni pewnych rodzajów farb, z dodatkiem DDT, aczkolwiek zaznaczyć należy, iż na temat takich mieszanek naogół jeszcze mało się pisze. Najlepsze wyniki pod tym względem otrzymuje się przez wprowadza-

nie 5% DDT do zawiesiny wodnej farby. Wapno malarskie sporządzone z kredy oczyszczonej (tylko nie CaO) jest pod tym względem bardzo korzystne. Pasty woskowe, które zawierają 2% DDT są toksyczne dla much domowych.

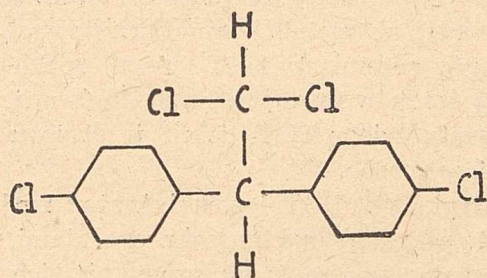
Impregnacja materiałów, papierów.

Poza wysoką toksycznością proszek DDT charakteryzuje również łatwa absorpcja przez włókna. Wełna pot aktowana DDT zatrzymuje własności owadobójcze po praniu i prasowaniu. W czasie wojny używany był DDT przez wojsko do impregnacji bielizny i mundurów w celu zwalczania wszy ludzkiej. Doświadczenia wykazały, że odzież wełniana lub bawełniana może być impregnowana za pomocą roztworu lub emulsji DDT i, że ubrania właściwie potraktowane powyższymi środkami dają doskonałą ochronę przed wszą. Impregnacja DDT nie ogranicza się tylko do najczęściej stosowanej impregnacji bielizny; w ten sam sposób można stosować impregnację do innych materiałów tekstylnych, jak: koce, dywany itd.

Impregnacja włókien wełnianych preparatami DDT w fazie przedzenia i czesania wełny znalazła już zastosowanie w przemyśle wełnianym. Przez wzgląd na możliwość rozkładu DDT nie należy włókien wełnianych ogrzewać przez dłuższy okres czasu ponad 100°. Ponieważ papier i wyroby papierowe mają szerokie zastosowanie do pakowania, dekoracji i w wielu innych przypadkach, gdzie są one narażone na działanie insektów, stała się również aktualną sprawa impregnacji papieru za pomocą DDT. W tej dziedzinie jest mało opublikowanych prac, ale można już stwierdzić, że problem ten rozwija się w 2 kierunkach: wprowadzenie DDT do surowej masy używanej do fabrykacji papieru i impregnacji gotowych już fabrykatów roztworem DDT. Fabrykacja tapet, toreb papierowych, kartonów i wielu innych wyrobów daje obszerne pole do badań w tym kierunku.

DDT może znaleźć zastosowanie jako insektycyd również w wielu innych wypadkach. Zaznaczyć należy, że insektobójcze działanie DDT rozciąga się nie tylko na pasożyty ludzi i zwierząt, ale również na szkodniki roślinne. Otrzymano wiele związków podobnych do DDT i wypróbowano je na działanie owadobójcze, żaden jednak z tych związków nie dorównał DDT swoją toksycznością i uniwersalnością w działaniu. Z najbardziej podobnych do DDT zwią-

ków należy tu wymienić 1,1-dwu-(p-chlorofenylo)-2,2-dwuchloroetan.



Podczas drugiej wojny światowej Niemcy prowadzili długotrwałe badanie nad syntezą tego związku przez kondensację chlorobenzenu z aldehydem dwuchlorooctowym. Związek ten ukał się niedawno na terenach niemieckich pod nazwą preparatu T.D.E. Skrót ten pochodzi od ogólnej nazwy tetra-chloro-dwu-fenyletanu. Substancja ta według źródeł niemieckich podobna jest pod względem właściwości do DDT synteza jej jest jednak trudna. Sporządzono również wiele związków podobnych do DDT przez częściowe lub całkowite podstawienie chloru w tym związku innymi halogenami.

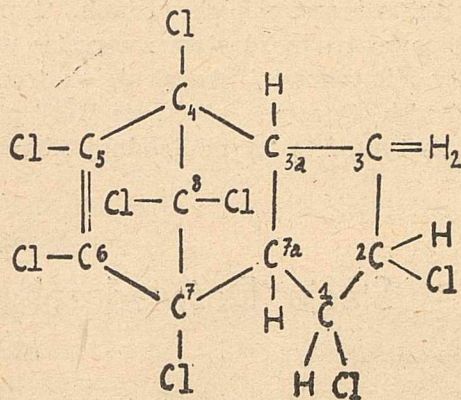
Pochodne fluorowe.

1,1-dwu-(p-fluorofenylo)-2,2,2-trójchloroetan (FC_6H_4)₂ CHCl_3 był przypuszczalnie produkowany w Niemczech podczas drugiej wojny światowej pod nazwą „Gisc“.

Według opublikowanych danych związek ten był 7 razy bardziej toksyczny niż DDT w stosunku do wszy, kosztu produkcji tego związku były jednak dziesięciokrotnie wyższe. Niemcy opracowali sporą liczbę związków podobnych do DDT, lecz od niego gorszych. Do innych ważnych insektycydów opracowanych w dobie obecnej należy „Gammexan“ 1, 2, 3, 4, 5, 6-sześcioclorocykloheksan.

Związek ten podobnie jak DDT znano już od wielu lat, zanim zostały odkryte jego właściwości owadobójcze. Gammexan jako związek chemiczny po raz pierwszy otrzymał Faraday w r. 1825. W roku 1836 została ustalona jego budowa, a dopiero w roku 1941 francuski badacz zauważył, że preparat ten jest toksyczny dla moli odzieżowych i zaproponował użycie jego jako środka owadobójczego. Metoda otrzymywania tego związku polega na chlorowaniu benzenu w promieniach światła aktywnego krótkofalowego. Głównym produktem tej reakcji jest Gammexan. Związek ten teoretycznie o 16 formach

izomerycznych, jest tylko w 8 odmianach dla muchy domowej bardziej toksyczny niż DDT. Z tego powodu ma Gammexan przed sobą dużą przyszłość jako insektycyd. Wadą tego preparatu jest jego trwała nieprzyjemna woń. Z tych względów nie nadaje się on do stosowania w rolnictwie, gdzie chodzi np. o zbiór paszy. Obecnie otrzymano w Belgii związek zbliżony, ale bezwonny — jest nim rodanek pięcioclorocykloheksylu. Zaznaczyć należy, że produkcja Gammexanu wymaga do konstrukcji aparatury z wysokowartościowych materiałów, zaś materiał konstrukcyjny do produkcji DDT jest prosty i dostępny. Z preparatów konkurencyjnych DDT należy wymienić „Chlorodan“ albo „Octa-Klor“. Składnik aktywny tej substancji o wzorze: $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_8$ posiada budowę:

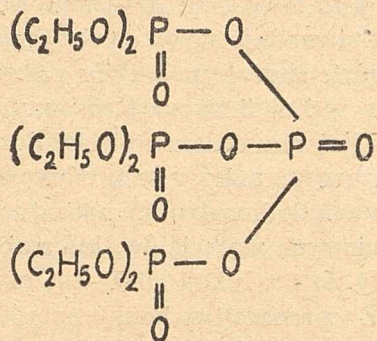


Chemiczna nazwa tego związku 1, 2, 4, 5, 6, 7, 8, 8'-ośmiochloro-4,7-metano-3a, 4, 7, 7a-tetrahydridinden. Związek ten zarejestrowano w St. Zjedn. pod nazwą „Chlorodan“. Techniczny chlorodan jest lepłą cieczą, która zawiera 60 — 70% wyżej wymienionego aktywnego związku. Chlorodan jest łatwo rozpuszczalny w większości organicznych rozpuszczalników, jak również w produktach otrzymywanych z ropy naftowej i jest nierozpuszczalny w wodzie. Może być stosowany w roztworze jako emulsja wodna lub pył. Chlorodan, podobnie jak DDT, ulega łatwo odchlorowaniu w obecności alkali, tworząc związek o niższej toksyczności dla owadów.

Właściwości owadobójcze tego związku są podobne do właściwości owadobójczych DDT. Na podstawie budowy tego związku można przypuścić, że koszt jego produkcji będą znacznie wyższe od kosztów produkcji DDT.

Z ważniejszych insektycydów ostatnich czasów należy tu jeszcze wspomnieć o niemieckim preparacie, który był produkowany podczas drugiej wojny światowej pod nazwą „Bladanu“

(Bayer). Preparat ten znany jest w St. Zjedn. pod nazwą „Hexaetylu“. Jest to sześćoetylowy ester kw. czterofosforowego



Hexaetyl jest bardzo toksyczny, działa jako trucizna kontaktowa na mszyce i jest również trujący dla zwierząt ciepłokrwistych. Produkt ten zastępował trudno dostępne w czasie wojny preparaty nikotynowe i okazał się skuteczniejszym od nich. Ogromne znaczenie DDT polega właśnie na tym, że przy minimalnej toksyczno-

ści dla zwierząt ciepłokrwistych, jest on mocno toksyczny dla owadów. Odkrycie jego umożliwiło rzucenie trucizn dotychczas stosowanych, które zawierały metale kumulujące się w organizmie, gdy natomiast DDT ulega rozkładowi. Szereg środków owadobójczych dorównuje jednak własnościom DDT, jeżeli je stosować we właściwy sposób.

Amerykański DDT i polski Azotox mają jednak tę przewagę nad innymi preparatami, że są uniwersalne w stosowaniu, produkcja ich jest prosta, nie wymaga specjalnej aparatury i opiera się na łatwo dostępnych surowcach.

Summary

The evidence is given for the superiority of Azotox efficiency over other insecticide agents.

Literatura

- 1) Donald E. H. Frear: Chemistry of Insecticides, Fungicides and Herbicides, New York — 1948.
- 2) Industrial and Engineering Chemistry — 40, 673, 717 (1948).
- 3) John & Co. Inc. — biuletyn techniczny.

Stacja Doświadczalno-Badawcza Ochrony Roślin

Mgr M. Wiliński

Zjednoczone Zakłady Przemysłu Nieorganicznego zorganizowały Stację Doświadczalno-Badawczą Ochrony Roślin, której działalność datuje się od 1945 roku.

Zaminowane pola, mocno zdewastowane zabudowania na skutek działań wojennych, oraz brak całkowity urządzeń laboratoryjnych, jak też inwentarza żywego i martwego oto fundamenty, na których zaczęto budowę Stacji.

Brak odpowiednich funduszy wpłynął hamująco na zorganizowanie i rozwój prac badawczych.

Bliższe zainteresowanie się tą placówką w r. 1948 spowodowało przejęcie jej w pierwszych dniach stycznia 1949 r. jako Stacji Doświadczalno-Badawczej Ochrony Roślin, będącej oddziałem Wytwórni Chemicznej „Azot“, przez Z. Z. P. N.

Kontynuowanie zapoczątkowanych prac przy nadaniu odpowiedniego tempa przez Z. Z. P. N. pozwoliło na uzupełnienie brakujących urządzeń laboratoryjnych, jak też na wykończenie insektarium oraz oddanie go do użytku już w pierwszych dniach maja b. r.

Wytwórnia Chemiczna „Azot“ doceniając znaczenie istnienia takiej Stacji, która bezwzględnie przyczyni się do poprawienia wartości jakościowej preparatów chemicznych z dziedziny ochrony roślin, pierwsza zainicjowała przejęcie Stacji od M. R. i R. R. i włączenie jej jako jednego z „oddziałów“ Wytwórni Chemicznej „Azot“.

Celem Stacji jest prowadzenie prac toksykologicznych dotyczących insektycydów, fungicydów, fumigantów i herbicydów. W miarę możliwości zatrudnienia specjalistów z dziedzin pokrewnych, zapoczątkowane zostaną prace z zakresu badań biologii chorób i szkodników roślin. Już w r. b. Stacja rozpoczęła następujące prace:

I. Azotox (emulsja) — badania skuteczności tego preparatu na następujących szkodnikach: wołek zbożowy, bielek kapustnik, śmietka cebulowa i kapuściana, ewentualnie także stonka ziemniaczana w ramach programu prac M. R. i R. R. Badania laboratoryjne i terenowe. Preparat porównawczy Geigy 33.

II. Azotox (proszek). Stałe badanie skutecz-

ności preparatu „Azotox“. — Kontrola każdej szarży produkcyjnej.

III. Badania laboratoryjne i terenowe dla uzyskania wyników porównawczych dla preparatów: Ziarnik, Agronal, Prozat-neu, Agrosan — obiekt śniecie.

IV. Karboliny. Badania porównawcze terenowe i laboratoryjne następujących preparatów: Karbolina emulgowana, Karbolina emulgowana + D. N. C., Karbolina na mydlach + D. N. C.

V. Preparaty chwastobójcze. Porównania badawcze preparatów chwastobójczych: 2. 4 D, 1. 4 D. C. S. Stirpan.

W pracach toksykologicznych przeważnie najsilniej jest reprezentowana grupa środków zwana insektycydami, nazwa ta pochodzi z łaciny (insectum — owad i caedo — zabijam).

Insektycydy dzielimy na:

I Grupa o działaniu wewnętrznym (żołądkowa): stosowana bywa w postaci oprysków jako roztwory wodne, względnie opylania. Podstawowymi preparatami należącymi do tej grupy są związki arsenu, fluoru i baru. Mniej rozpowszechnionymi są preparaty, zawierające sublimat, żółty fosfor oraz środki pochodzenia roślinnego.

1. Związki arsenu jak As_2O_3 , $3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$, $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Ca}_3(\text{AsO}_3)_2$, Na_3AsO_3 , są wybitnie trujące. U owadów powodują wymioty i biegunkę. Nawet przy małych dawkach związki arsenowe powodują już zamieranie tkanek; towarzyszy temu osłabienie oddechu i serca co w następstwie powoduje śmierć. As_2O_3 w postaci pyłu w ilości 15 — 30 g jest dawką śmiertelną dla dorosłego bydła rogatego. Dawka 0,01 — 0,05 g powoduje u ludzi silne zatrucie organizmu. Nie mniej jednak związki arsenu są też niebezpieczne dla roślin zielonych, które bardzo łatwo mogą ulec oparzeniom przy opylaniu, względnie opryskaniach. Miejsca oparzone na liściach przybierają początkowo wygląd zwędły, następnie brunatnieją, przy czym często występują nieznaczne wgłębienia w wypadku, o ile w danym miejscu roztwór, względnie pył, znajdował się w nadmiernej ilości. Następnie tkanka w miejscach oparzonych wysycha, kruszy się i wypada. Przy silnym oparzeniu brunatnienie tkanek można zaobserwować już po 24 godzinach, a czasem i wcześniej, licząc od momentu wykonania zabiegu.

Na owocach oparzonych najczęściej można zaobserwować wystąpienie nieregularnych linii

krzyżujących się i przypominających siatkę. Własności parzące tego samego preparatu będą różne dla różnych roślin, np. na grochu, pomidorach, ogórkach oparzenia są silniejsze jak u krzyżowych np. kapusty.

Identyczną reakcję obserwujemy u drzew owocowych, np. zawsze silniej wystąpią oparzenia na brzoskwini i śliwie aniżeli na wiśni, jabłoni czy gruszy.

Odporność liści w stosunku do oparzeń uzależniona jest od grubości kutikuli, ilości włosków na liściach oraz od grubości woskowego nalotu. Im cieńsza kutikula i warstwa woskowa oraz mniejsza ilość włosków, tym szybciej związki arsenowe przenikają do wnętrza komórki powodując wystąpienie oparzeliny. Ponieważ młode rośliny posiadają cieńszą kutikulę i warstwę woskową, opryskujemy je związkami ochronnymi o sabszej koncentracji. Nieależnie od samej rośliny oparzenie może być powodowane przez: a) większą zawartość w preparacie rozpuszczających się w wodzie związków arsenowych, b) czas działania danego związku bezpośrednio na cząstki rośliny, c) warunki meteorologiczne oraz d) wrażliwość rośliny na związki arsenowe.

2. Związki fluoru jak: NaF , Na_2SiF_6 , BaSiF_6 , Na_3AlF_6 , powodują u owadów skurcze przewodu pokarmowego i osłabienie siły trawienia, częściowy paraliż, co w konsekwencji kończy się śmiercią. Związki fluoru powodują śmierć na 5—6 dziei, podczas gdy te same dawki arsenowe powodują śmierć już w czasie 20 — 30 godzin. W okresie zatrucia owady pokarmu już nie przyjmują.

Jakkolwiek fluor jest powolniejszy w działaniu, góruje jednak nad arsenem tym, że nie działa odstraszańco. Siła oparzenia jest słabsza niż arsenu. Oparzenie spowodowane fluorem jest zlokalizowane i nie przechodzi na liście sąsiednie, jak przy arsenie. Dla zmniejszenia siły oparzeń stosujemy dodawanie do związków fluorowych wapna gaszonego względnie kredy. Podwyższenie temperatury i wilgoci potęguje możliwości oparzeń. Związki fluoru są 9 razy silniej trujące dla człowieka i zwierząt od związków arsenowych. Żeby jednak zapobiec możliwościom zatrucia ustanowiono, że na 1 kg owoców nie może być użyte więcej jak 1429 mg związków fluoru.

3. Związki baru: BaCl_2 i BaCO_3 .

Chlorek baru, BaCl_2 , jest 10 — 15 razy słabszy co do swej siły toksycznej od związków ar-

senowych. Powoduje on u owadów odciąganie wody z komórek, w konsekwencji czego zwiększa się w nich ciśnienie osmotyczne. Zmniejszenie ciśnienia osmotycznego następuje po spożyciu przez owady wilgotnej karmy, np. zielonej masy liści. Dlatego też w wilgotną pogodę BaCl_2 jest truciłą słabą. Oznakami zatrucia owadów są wodniste wydzieliny i wymioty, śmierć następuje w drgawkach. Przy sprzyjających warunkach pogody śmierć u opryskanych nagich gąsienic następuje już po upływie kilku godzin, natomiast owady giną w czasie 1 — 3 dni licząc od momentu wykonanego zabiegu.

3—6% roztwory BaCl_2 rzadko powodują oparzenia. Działanie trujące dla zwierząt i człowieka jest słabe. Dlatego owoce można opryskiwać nawet na krótki czas przed ich zbiorom.

Węglan baru, BaCO_3 , stosowany bywa dla trucia przynęt, wyłącznie przeciwko szczurom i myszom. Dla ludzi i zwierząt śmiertelną dawką jest 20 g.

II. Grupa o działaniu zewnętrznym (kontaktowa). Należą tu niektóre związki siarki dotychczas powszechnie niestosowane, mydła i oleje mineralne.

1. Mydła są stosowane w postaci roztworów wodnych, względnie jako emulgatory przy emulsjach naftowych, kwasu karbolowego lub olei mineralnych. Mydło w czystym stanie stosuje się jeszcze dziś przeciwko owadom ssącym o miękkich pokrywach. Niejednokrotnie używane bywa dla zwiększenia przyczepności cieczy, przez dodanie go do danego insektycydu, względnie fungicydu. Roztwory mydła odznaczają się dobrą rozlewnością na liściach oraz dobrym zwilżaniem owadów, nawet w wypadku gdy są one pokryte woskowymi, względnie tłuszczowymi wydzielinami. Mydła stosowane na roślinach w odpowiednich koncentracjach nie powodują oparzeń. Przy silniejszych koncentracjach, zwłaszcza jeżeli mydła posiadają zanieczyszczenia w postaci innych związków chemicznych — mogą powodować oparzenia.

2. Oleje mineralne. Naczelne miejsce w tej grupie insektycydów zajmuje Karbolineum sadownicze, produkowane ze smoły węglowej, względnie pogazowej, będącej pobocznym produktem destylacji węgla kamiennego. Własności fizyczne jak i skład chemiczny karbolineów jest zależny nie tylko od gatunku węgla, ale też od sposobu prowadzenia procesów koksovania węgla. Na podstawie doświadczeń stwierdzono,

że karbolinea, w skład których wchodzi oleje smołowe, odpowiadające olejom średnim względnie ciężkim — są najbardziej wartościowe z punktu widzenia ochrony roślin. Oleje kwaśne, szczególnie wpływające szkodliwie na rośliny, mogą się znajdować w karbolineum w nieznaczonej ilości.

Największą wartość w karbolineach posiadają oleje ciężkie, które na skutek swej lepkości i nieozpuszczalności w wodzie posiadają dużą siłę owadobójczą.

Dobre karboliny posiadają zdolność tworzenia z wodą mlecznej zawiesiny, co wskazuje na obecność olejów nierozpuszczalnych.

Od dobrej karboliny wymagamy: a) aby była jednolicie płynną, a w czasie przechowywania nie posiadała zdolności dzielenia się warstwowego względnie wydzielania swych składników, b) emulsje karbolin 5—10% z wodą destylowaną, trzymane w naczyniu zamkniętym, nie powinny w czasie 48 godzin rozkładać się, c) oleje węglowe powinny w 75% znajdować się w karbolinie, z tego 30% powinno destylować powyżej 270°C, a maximum 10% może destylować poniżej 200°C, d) karbolina nie może zawierać więcej jak 10% fenoli.

Toksyczność olejów zawartych w karbolinie polega na tworzeniu na powierzchni owadów i jej powłoki, powodującej hamowanie dostępu powietrza, w konsekwencji czego następuje śmierć. Im powłoka trwalsza, tym skutek pewniejszy. Przypuszcza się, że karboliny przenikają też do wnętrza ciał owadów, przy czym działanie wewnętrzne uzależnione jest od obecności fenoli. Zaznaczyć należy, że znaczna ich zawartość w karbolinie wpływa ujemnie na rośliny. W sadownictwie karbolina jest znana jako środek profilaktyczny, niszczący dużą ilość zimujących stadiów szkodników. Stosuje się ją opryskowo od późnej jesieni aż do momentu pęknięcia pączków. Bardziej pozytywne jest stosowanie oprysków tuż przed pęknięciem pączków, gdyż w tym okresie w różnych stadiach różnych owadów daje się zauważyć ożywiony już bieg procesów organicznych na skutek podwyższonej w tym czasie temperatury. Okres ten jednak trwa krótko i dlatego może być brany pod uwagę tylko przy niewielkiej ilości drzew. W sadach wielkich oraz przy słabym wyposażeniu w aparaturę oprysk należy rozłożyć na cały czas bezlistny drzew. Najważniejszą rzeczą w ogóle przy opry-

skach jest wykonanie zabiegów w czasie bezwietrznym, bezmroźnym i bezdeszczowym, ponieważ daje nam to możliwość zaoszczędzenia 20 — 50% użytych roztworów oraz uchronienia drzew przed wpływem ujemnym niskich temperatur. Do sporządzania roztworów najlepiej używać wody miękkiej deszczowej lub rzecz-

nej. Wykonując zabieg należy zwracać uwagę, aby szczególnie końce gałęzek, gałęzie, konary i pnie były jak najdokładniej opryskane.

Summary

The importance of research - experimental stations is described and the research carried out therein, is reported.

Rozwój konsumpcji środków chemicznych do walki ze szkodnikami w okresie powojennym

Dr T. Stobiecki

Konsumpcję środków chemicznych do tępienia szkodników charakteryzują w skali światowej poważny wzrost ilościowy oraz rozwój asortymentowy. Temu rozwojowi konsumpcji towarzyszy wielki rozkwit badań, zarówno na odcinku poszukiwania nowych związków chemicznych o odpowiednich własnościach, jak i na odcinku stosowania tych związków. Stan ten tłumaczy się zarówno postępem technicznym i ekonomicznym w rolnictwie, jak i coraz większą doniosłością problemów aprowizacyjnych. — Produkcja środków do walki ze szkodnikami roślin i zwierząt stanowi coraz poważniejszą pozycję składową przemysłu chemicznego. Daje się zauważyć poważny zwrot w kierunku stosowania związków organicznych; produkcją zajmują się bardzo liczne zakłady — od małych warsztatów wytwórczych do największych koncernów.

Dla należytej oceny konsumpcji trzeba ją rozpatrywać na tle stanu naszego rolnictwa, ogrodnictwa, sadownictwa oraz przeobrażeń geopolitycznych i na tle ich rozwoju ekonomicznego i technicznego oraz polityki cen stosowanej przez przemysł. Rozważania takie prowadzą do wniosku, iż warunki obecne sprzyjają konsumpcji, realizacja zaś 6-letniego planu rolnictwa wymagać będzie dalszego silnego jej rozwoju. Przed wojną zaopatrzenie to pokrywała produkcja krajowa i import. W stosunku do cen produktów rolnych, ceny środków chemicznych były dość wysokie. W czasie wojny rzucono na rynek poważne ilości tych produktów po stosunkowo niskich cenach. Do dziś dnia nie wyczerpały się jeszcze całkowicie rezerwy pozostałe z tego okresu. Po wojnie cały niemal ciężar spoczął na Wytwórni Chemicznej „Azot”. Okres powojenny cechuje dążność do pełnego wykorzystania zdolności produkcyjnych, której towarzyszą studia nad nowymi produktami oraz plany rozbudowy na okres 6-letni. Wszystko to jest jed-

nak na razie w stopniu niewystarczającym, nie tylko w stosunku do zarysowujących się potrzeb przyszłych, ale i do niektórych pilnych potrzeb bieżących.

Na wstępie zostanie ogólnie omówiony materiał sprawodawczy stojący do dyspozycji; następnie zostaną podane szczegółowe dane statystyczne sprzedaży fabrycznej oraz na tym tle omówiona konsumpcja, w końcu podana zostanie charakterystyka ważniejszych akcji ochronnych, główne potrzeby asortymentowe, przewidywane zapotrzebowanie na najbliższe lata oraz wnioski ogólne.

Okres przedwojenny

Dla właściwej oceny sytuacji w ostatnich latach koniecznym jest nawiązanie do okresu przedwojennego. Oficjalne ówczesne źródła statystyczne nie podają chemicznych środków do tępienia szkodników w postaci wyodrębnionej z grupy różnych chemikaliów za wyjątkiem importu (Rocznik Handlu Zagr.). Literatura fachowa nie podaje danych, któreby mogły stanowić materiał dla szczegółowego cyfrowego ujęcia całej konsumpcji. Podobnie zresztą ma się sprawa i w okresie powojennym. Dlatego w tabeli 1 podano cyfry zbytu produkcji Zjednoczonych Zakładów Przem. Nieorg. (z wyjątkiem nikotanu produkowanego przez Przem. Farm.) przy czym w r. 1938 obejmuje ona jedynie Wytwórnę Chemiczną „Azot”, dalsze zaś lata obejmują również Dolnośląską Wytwórnę Chemiczną, produkującą część arsenianu wapnia. Lata 1938, 1945 i 1946 podano na podstawie danych fabrycznych, dalsze lata na podstawie materiałów statystycznych Biura Sprzedaży Nawozów Sztucznych C. H. P. Chem., które prowadzi dystrybucję. Cyfry te wyrażają sprzedaż z największej wytwórni i dlatego mogą stanowić

podstawę dla oceny rozwoju branży, szczególnie po uzupełnieniu ich resztą zbytu podaną, w wypadkach, gdzie cyfr nie udało się uzyskać, przynajmniej w formie opisowej. — Tego rodzaju materiał dość ściśle obrazuje właściwą konsumpcję. W latach omawianych nie miało bowiem miejsca narastanie poważniejszych remanentów. Remanenty zaś w placówkach dystrybucyjnych pod koniec lat kalendarzowych przechodziły do lat następnych, w których były konsumowane. — Do cyfr za r. 1938 dodać należy produkcję f-y „Avenarius“, która wynosiła 145,7 t, w tym jako produkty główne: karbolina 72,1 t, maść, lep i smoła sadownicza 53 t. Poza tym producentami były: F-a Nasierowski, Terebenthen, Universum, Spiess i Klawe (flit, zaprawy do zbóż, ciecz kalifornijska, trutki przeciw gryzoniom i in.). Za wyjątkiem poważniejszych ilości flitu inne artykuły nie stanowiły prawdopodobnie pozycji większej jak kilkadziesiąt ton łącznie. Import wyniósł w r. 1938 233 t. prawie wyłącznie z Niemiec. Były to przede wszystkim zaprawy, preparaty oparte na phyretrum i derrisie, cebula morska, karbolina i inne.

Konsumcja powojenna

Z tabeli 1 widać, iż wzrost sprzedaży fabrycznej w poszczególnych latach powojennych jest bardzo poważny. Wzrasta również konsumpcja, jakkolwiek nie w tym stopniu. Szczególnie bowiem w latach 1945 — 1947 konsumpcja różniła się dość poważnie od zbytu fabrycznego na skutek dużych remanentów niemieckich i importu. Nie ma niestety materiałów, które pozwoliłyby na oszacowanie wielkości tych remanentów z dostateczną dokładnością. — Co się tyczy importu, to w latach 1945 — 49 przywieziono: ok. 100 t zapraw, Min. Rolnictwa otrzymało 20 t DDT 10%-ego, oraz 450 t dwuchloroetanu, Min. Zdrowia 1.240 t DDT 10%-ego i 66 t DDT 100%-ego, Min. Leśnictwa 800 t arsenianu wapnia. Poza produkcją Zjedn. Zakł. Przem. Nieorg. należy wspomnieć o wytwórczości gotowych trutek na gryzienie i preparatów dezynfekcyjnych przez przemysł spółdzielczy i prywatny, o produkcji i sprzedaży w r. 1949 przez przemysł naftowy ok. 150 t lepu leśnego dla potrzeb Min. Leśnictwa oraz przez Spółdzielczą Wytwórnię w Cieszynie (daw. „Avenarius“) 7 t maści ogrodniczej i 5 t smoły sadowniczej.

Wzrost sprzedaży najważniejszych pod względem tonażowym artykułów tłumaczy się następująco. Agran wejście w br. w stadium zorganizowane walki z wolkiem zbożowym. Arsenian wapnia: poważna zorganizowana akcja Min. Leśnictwa walki z plagą osnuji gwiazdzistej. Ciecz warszawska i kalifornijska: rozwijająca się akcja walki z barczatką w leśnictwie oraz rozwój zastosowania w sadownictwie. Arsopul: wzrost uprawy rzepaku i rozwój akcji walki ze słodyskiem rzepakowym i gnatarzem. Azotox: rozwój zastosowania dla celów higienicznych, z uwagi na małą produkcję brak narazie poważniejszych zastosowań rolniczych. Karbolina: stały rozwój akcji opryskiwania w sadownictwie. Ziarnik: mały wzrost sprzedaży tłumaczy się niedostateczną produkcją, zapotrzebowanie w rzeczywistości jest znacznie większe. Fosforek cynku: stały rozwój akcji deratyzacyjnej. — W okresie powojennym miał miejsce eksport karboliny do Bułgarii w r. 1947 — 140 t, w r. 1948 — 250 t, w r. 1949 — 100 t. (I półr.).

Tabela 2 podaje rozbięcie sprzedaży w r. 1948 wedle grup odbiorców. Nie obejmuje ona tych artykułów, które sprzedaje się na sztuki. Nie zmienia to jednak w sposób poważniejszy stosunków cyfrowych. Rozwój poszczególnych akcji, dalsza reorganizacja spółdzielczości, rozbudowa aparatu dystrybucyjnego państwowego handlu chemicznego, stanowią okoliczności, które wpłyną na poważne przesunięcia procentowych udziałów poszczególnych grup odbiorców już w r. 1949. Sprzedaż odbywa się narazie wielotorowo. Należy spodziewać się, iż już w sezonie 1949/50 nastąpi dalsza krystalizacja form dystrybucji. W r. 1950 należy liczyć się z dalszym poważnym wzrostem masy towarowej produkcji krajowej, która dojdzie do ok. 5.000 t (główną pozycję wzrostową stanowi azotox i karbolina). Mimo to niektóre z artykułów będą zdecydowanie deficytowe, np. ziarnik, bordosol, ciecz kalifornijska, cyjanofum, preparat derrisowy, a może i azotox, karbolina i związki nikotynowe. Do tych braków dodać należy asortymenty przez przemysł krajowy nie produkowane.

Nasuwa się pytanie co jest powodem tak poważnego wzrostu konsumpcji artykułów o nawianej branży. — Przed wojną poważnym odbiorcą była większa własność ziemską, obecnie upaństwowiona. Majątki państwowe rozpoczęły gospodarkę w warunkach bardzo trudnych. W trudniejszej jeszcze sytuacji znalazło się drobne

TABELA I
Zbyt krajowych chemicznych środków do tępienia szkodników
 produkcji
Zjednoczonych Zakładów Przemysłu Nieorganicznego
 w latach:

	1938 kg	1945 kg	1946 kg	1947 kg	1948 kg	1949 (I półrocze)
Adermol	183	—	—	—	—	—
Agran	3 971	145	—	58.583	43.460	151.206
Arsenian wapnia	598	713	12 838	114.848	224.079	244.171
Arviko pasta	2 672	9 371	3.423	27	—	—
Arviko ziarno	509	10.117	23.509	1.002	—	—
Arsopul 8%	3.079	6.214	4.419	69.238	59.8 0	107.736
Arsenin sodu	—	—	25.881	34 737	5.550	6.412
Azotox 5%	—	—	—	37.999	76.793	6 750
„ 10%	—	—	—	—	70.454	72 877
„ 100%	—	—	—	—	4	5
Abotan	—	150	2.471	1.579	12	—
Arsenian ołowiu	3.827	—	—	—	170	4.685
Bordosol	—	—	31.399	19.382	16.422	54.535
Buraczak	2 025	—	34 574	50.411	46.670	30.120
Ciecz kalifornijska	3.4269	2.040	40.857	54.112	117.665	158.765
Ciecz warszawska	—	—	—	—	4.000	24.660
Cyjanofum	248	172	1.630	2 558	5 400	2.926
Cyjanowodór	—	—	3.432	3.231	2 442	13
Czterochloroetan	—	—	5.373	11.683	31.469	—
Chwaścien	489	—	—	—	—	—
Fosforek cynku	816	7.068	15.009	35.840	39.121	17.687
Gaz B. F.	—	—	54.538	20.580	34.767	10 278
Gorczyk	959	—	—	—	—	—
Hetox	858	—	—	—	—	—
Karbolina sadownicza	267.185	1.263	147.652	196.415	576.786	477.910
Kar	69	—	—	—	—	—
Lep leśny	12.500	—	—	—	—	—
Lep sadowniczy	6.937	1.516	4.597	3.658	5 000	—
Maść ogrodnicza	—	—	—	2.254	—	—
Nikotan	4.266	—	—	—	—	—
Nikotan extra	417	—	—	—	—	1.897
Nikofum	52	—	—	—	—	—
Owadziak	39	—	—	—	—	—
Preparat nikotynowy	—	1.729	7.812	8.067	9.805	8.045
Smola sadownicza	2.885	—	—	—	—	—
Zieleń paryska	8 832	2	2.431	12.169	8.797	8.171
Ziarnik	23 605	30.442	43.423	26.800	36.795	75.213
Nitox	91	—	—	—	—	—
Azolina	—	1.317	1.568	444	1 028	—
Arviko świece sztuk	—	1 830	10.359	38.756	16.140	13.389
Aparaty do świec „	—	—	—	1.004	261	285
Karabinki „	—	—	—	103	260	105
Zaprawiarki „	—	—	—	55	73	—
Aparaty „Dusimysz“ „	—	—	—	662	—	—
Razem kg.	381.411	72.259	463 846	765.617	1.416.499	1.464.092
Razem sztuk	—	1.830	10.359	40.580	16.734	13.779
Wartość po cenach niezmiennych w tys. złotych . . .	677.—	530.—	2.012	3.136	4.238	3.705

rolnictwo, gdzie decydującym czynnikiem jest wzrost uświadomienia, do którego za podstawę służy mobilizacja wszystkich sił w celu podniesienia poziomu rolnictwa, a mianowicie: objęcie patronatu, a w wielu wypadkach prowadzenie samych akcji przez instytucje państwowe, polityka niskich cen środków przy dalszej tendencji zniżkowej, rozwój zawodowych organizacji wiejskich oraz spółdzielczości, większe nasilenie szkodników w okresie powojennym poważna akcja poradnicza i propagandowa w zakresie dotychczas niepraktykowanym wzrost konsumpcji warzyw i owoców.

Przegląd ważniejszych akcji

Niektóre z akcji walki ze szkodnikami mają specjalnie doniosłe znaczenie i tym należy poświęcić parę uwag. Są to akcje w rolnictwie, leśnictwie oraz akcje związane z higieną kraju.— Do pierwszej grupy należą: walka ze szkodnikami zbóż i przetworów zbożowych, walka ze stonką ziemniaczaną, ze szkodnikami buraka cukrowego oraz rzepaku, ze szkodnikami w sadach, oraz zaprawianie zbóż. Akcje te stanowią jeden z fundamentów ekonomicznej pracy rolnictwa opartej o nowoczesne metody techniczne oraz gospodarki aprowizacyjnej. Muszą one mieć charakter działań możliwie jaknajlepiej zaplanowanych i zorganizowanych, w większości wypadków opartych o stosowne rozporządzenia. Akcja walki z wolkiem prowadzona jest w 2 kierunkach: dezynsekcji magazynów pustych oraz dezynsekcji ziarna. Walka ze stonką wymaga poważnych przygotowań tech-

nicznych ze względu na grozę dalszego rozwoju tej plagi. Ogniska pojawiające się na Zachodzie muszą być natychmiast likwidowane. Walka ze szkodnikami rzepaku i buraka cukrowego (chwościk, mszyce i inne) powinna być w 100% przeprowadzona ze względu na znaczenie tych upraw i istniejące w tym kierunku możliwości techniczne. Akcja oprysku sadów powinna wyjść z fazy dorywczej, a wejść w fazę systematyczną. Akcja zaprawiania zbóż powinna być przymusowa ze względu na ogromne straty w następstwie niezaprawiania. Niewątpliwie ważną dla pewnych upraw oraz urządzeń komunikacyjnych będzie walka chemiczna z chwastami. — Co się tyczy walki ze szkodnikami w leśnictwie, to należy przypuszczać, iż doskonale zapoczątkowana akcja ta prowadzona przez Rząd będzie dalej rozwijać się pomyślnie w miarę technicznych i finansowych ku temu możliwości. Akcja deratyzacyjna odbywa się w oparciu o zarządzenia Min. Zdrowia, które wytypowało preparaty oraz upoważniło poszczególnych wytwórców. Należy się liczyć z dalszym rozwojem tej akcji i postępami w jej organizacji. Ma ona znaczenie zarówno dla higieny jak i dla zabezpieczenia magazynów przed stratami materialnymi. Podobnie należy się liczyć z tym, iż ujęta zostanie w ramy racjonalnej organizacji akcja dezynsekcyjna budynków i pomieszczeń. Ma ona szczególne znaczenie w szpitalach, domach czasowych, osiedlach robotniczych, koszarach, okrętach itp. Bardzo wielkie znaczenie dla higieny i akcji hodowlanej będzie miała rozpoczęta już na poważną skalę akcja walki z muchami. Poważny wpływ na wyniki hodowli, a głównie na jakość skór ma walka z gzem bydlęcym.

T a b e l a 2

Zbyt krajowy chemicznych środków do tępienia szkodników produkcji

Zjednoczonych Zakładów Przemysłu Nieorganicznego w roku 1948 w rozbiću na grupy odbiorców.

L. p.	O D B I O R C A	% tonażu
1	Centrala Rolnicza Samopomoc Chłopska	27,67
2	Ministerstwo Leśnictwa	21,06
3	Sieć terenowa Centr. Handl. Przem. Chem.	18,85
4	Maiatki Państwowe	15,17
5	Ministerstwo Rolnictwa	7,18
6	Przemysł Cukrowniczy	3,96
7	Centrala Gosp. Spółdz. Ogrodniczych	1,95
8	Ministerstwo Zdrowia	1,32
9	Różni	2,84
	R a z e m	100,—

Przewidywany rozwój

Wymienione powyżej zadania w dziedzinie walki ze szkodnikami roślin i zwierząt, oraz inne niewymienione, wysuwają przed przemysłem, aparatem dystrybucyjnym, jak przed wszelkimi organizacjami współdziałającymi, bardzo poważne zadania. Przewidywanie rozwoju konsumpcji dla tej branży jest specjalnie trudne ze względu na to, iż skala nasilenia klęsk i ich geograficzne rozmieszczenie nie da się przewidzieć, a planowanie utrudnia przeważający indywidualny charakter gospodarstw rolnych. Szczegółowe planowanie utrudnia jeszcze ta okoliczność, iż szereg problemów z dziedziny ochrony jest jeszcze otwartych i że w dziedzinie asortymentowej należy jeszcze liczyć się ze zmianami w sensie

unowocześnienia niektórych metod i rozszerzenia gamy środków. Mimo to jest rzeczą niewątpliwą, iż rozwój konsumpcji będzie poważny i przy sprzyjających okolicznościach pod koniec planu 6-letniego może ona być kilkakrotnie wyższa od obecnej. Należy się liczyć ze znacznym wzrostem spożycia azotynu oraz z wprowadzeniem innych homologów o działaniu kontaktowym, wzrostem spożycia preparatów nikotynowych, względnie innych o podobnym działaniu, zapraw do zbóż na bazie organicznej i innych fungicydów, preparatów chwastobójczych, lepów i maści, środków deratyzacyjnych i innych.

Przy rozważaniu zagadnień rozwojowych nasuwa się następujące uwagi ogólne:

- 1) Odnosny przemysł wymaga dalszej rozbudowy i szczególnej opieki, która jest uasadniona zarówno względami gospodarczymi wewnątrz - krajowymi, jak i polityką gospodarczą w szerszym znaczeniu. Sprawy wewnętrzne — to planowa przebudowa produkcji rolnej w kierunku wzrostu upraw roślin przemysłowych, wzrostu sadownictwa i warzywnictwa oraz intensyfikacji hodowli zwierząt, która to przebudowa wymaga istnienia nowoczesnego przemysłu chemicznych środków do walki ze szkodnikami. Sprawy zewnętrzne — to planowany rozwój eksportu produktów rolnych oraz międzynarodowa sytuacja żywnościowa, jako zjawiska, dla których rozbudowa omawianego przemysłu ma nader istotne znaczenie, w końcu możliwości eksportu samych środków. — Na uwagę zasługuje ta okoliczność, iż odnośne nakłady inwestycyjne są niewielkie w stosunku do efektów gospodarczych jakie wywołują.
- 2) Doniosły dla przebiegu i rezultatów akcji ochronnej patronat Rządu powinien być

pogłębiany w drodze ustaw i zarządzeń administracyjnych, w drodze usprawnienia planowości i organizacji oraz w drodze koordynacji na jak najszerszej płaszczyźnie.

- 3) Należy prowadzić gruntowne badania zarówno zagadnień produkcyjnych jak i związanych z konsumpcją oraz prowadzić szeroką akcję poradniczą i propagandową.
- 4) Należy udoskonalać metody sprzedaży przez dalsze zharmonizowanie ich z techniką pracy przemysłu przez maksymalne rozszerzanie sieci dystrybucyjnej, przez współdziałanie z placówkami zawodowymi „Samopomocy Chłopskiej” oraz z samorządem miejskim i wiejskim, co dla niektórych akcji ma decydujące znaczenie.
- 5) Przemysł omawiany powinien objąć również wytwórczość szeregu artykułów chemicznych dla rolnictwa, nie będących wprawdzie środkami ochronnymi, ale mającymi wielkie znaczenie dla uszlachetnienia produkcji rolnej, jak np. regulatory wzrostu i inne.
- 6) Rozbudowa produkcji i konsumpcji musi postępować w ścisłym związku z postęпами nauk biologicznych. Moment ten ma szczególnie ważne znaczenie, ponieważ nieszanowanie go w gospodarce w przyrodzie prowadziło nieraz do bardzo poważnych błędów i strat.
- 7) Konieczną jest rozbudowa i sprawne funkcjonowanie przemysłu opakowań oraz aparatury, udoskonalenie jej jakości, jak również stała koordynacja z produkcją i sprzedażą środków do walki ze szkodnikami.

Summary

Statistical data concerning the pre-war and post-war sale of insecticides by the state factories are presented. A increase in the consumption of insecticides is clearly shown out. Some aspects of further development and organisation problems are discussed.

Kilka uwag o opakowaniu eksportowym

F. Jarzembski

Obok zagadnienia jakości towaru i zdolności konkurencyjnej cen, nieodzownym warunkiem powodzenia eksportu artykułów chemicznych jest niewątpliwie kwestia opakowania.

Zastosowanie właściwego opakowania daje

eksporterowi świadomość solidnego wywiązania się z przyjętych zobowiązań, dla importera zaś fakt nadejścia przesyłki w dobrym i estetycznym opakowaniu stanowi rękojmię, że towar dotarł do niego w stanie nienaruszonym.

Przy wyborze materiału na opakowanie decydującą rolę odgrywają trzy czynniki:

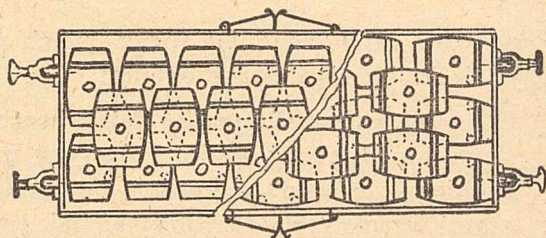
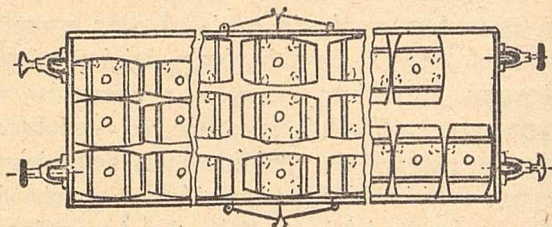
1. właściwości danego artykułu, które dyktują potrzebę użycia drzewa, blachy żelaznej, ocynkowanej, aluminiowej lub szkła. Materiały bowiem, z których sporządzone jest opakowanie, nie powinny ulegać szkodliwemu działaniu zawartości.
2. droga, jaką ma przebyć towar, czyli rodzaj transportu (morski lub lądowy), długość trasy, ilość przeładunków itd.
3. kalkulacja kosztów, nie zezwalająca, np. na zastosowanie drogiego opakowania na artykuły o niskich cenach.

Opakowanie dzielimy na lądowe i morskie przy czym lądowe jest zwykle słabsze z uwagi na fakt, że towar dociera do odbiorcy bez przeładunku. W świetle przepisów kolejowych musi ono jednak w sposób dostateczny zabezpieczać towar od całkowitego lub częściowego zaginięcia, od uszkodzenia podczas przewozu, oraz zapobiegać wyrządzeniu szkody osobom, środkom przewozowym i innym towarom. W przeciwnym razie kolej może odmówić przyjęcia przesyłki, względnie przyjmuje ją na wyłączne ryzyko nadawcy, żądając od niego zamieszczenia na liście przewozowym adnotacji, stwierdzającej, że stan opakowania jest wadliwy. Wówczas oczywiście nadawca przesyłki ponosi odpowiedzialność za wszelkie następstwa wynikłe z faktu wadliwości opakowania.

Szczególnie rygorystyczne są przepisy w odniesieniu do przesyłek towarów, mogących w wypadku rozsypania się zanieczyścić lub uszkodzić inne towary. Do tych przesyłek należy bezsprzecznie znaczna część artykułów chemicznych. Artykuły te przyjmuje kolej zasadniczo jako przesyłki wagonowe, chyba że będą one opakowane odpowiednio, w sposób wykluczający rozsypanie, a tym samym zanieczyszczenie lub zniszczenie innych, w tym wagonie znajdujących się towarów. Stąd też opakowanie i jego zamknięcie powinny być we wszystkich swych częściach tak mocne i trwałe, aby nie rozluźniały się podczas przewozu.

Ważną rzeczą jest również sposób załadowania towaru na wagony kolejowe. Towar winien być układany w sposób wykluczający jego wywracanie się i przesuwanie przy uderzeniach i wstrząsach podczas manewrowania pociągu. Bębny i beczki można ładować stojąco lub leżąc wzdłuż, względnie w poprzek wagonu, albo

układać w stos, przy czym beczki nie przylegające do ścian wagonu, jak również beczki leżące poza drzwiami wagonu należy zabezpieczać dwoma drewnianymi klinami w sposób uwidoczniiony na rysunku.



Najczęściej jednak stosuje się układanie beczek i bębnow wzdłuż ścian wagonów kolejowych. W przypadku cieczy ciepłej znajdującej się w dnie beczki załadowanej stojąco i szpunt beczki, załadowanej leżąc muszą być zwrócone ku górze.

Obok doboru odpowiedniego materiału na opakowanie i fachowego załadowania na wagony baczna uwagę należy zwrócić na jakość wykonania opakowań; od tego bowiem zależy w dużej mierze jego szczelność. Jest rzeczą zrozumiałą, że artykuły chemiczne, z których większość ulega wpływom atmosferycznym (hygroskopijne, wietrzejące, wchłaniające dwutlenek węgla, rozkładające się itp.) wymagają szczególnie szczelnych opakowań dla uniknięcia niepożądanych zmian chemicznych. To samo dotyczy preparatów żrących i stanowiących trucizny — z uwagi na bezpieczeństwo człowieka. Ponadto szczelność opakowania jest jedynym sposobem uniknięcia marnotrawienia towarów, stąd też opakowania blaszane winny być dobrze składowane i starannie lutowane, beczki drewniane i skrzynki — sporządzane z drzewa suchego o zawartości max. 15% wody, w przeciwnym bowiem razie po wyschnięciu drzewa powstaną w beczce szczeliny. Worki papierowe winny być dobrze i niezbyt skąpo wiązane w sztykach, worki jutowe starannie zaszywane, balony szklane zabezpieczone przed rozbiciem przy pomocy specjalnych osłon i przez przymocowanie korków.

Przesyłki morskie wymagają opakowań mocniejszych, ze względu na konieczność kilkakrotnego nieraz przeładowania z wagonów kolejowych na statek, a następnie znów na wagony. Stąd konieczność zastosowania bębnow z grubszej blachy, beczek drewnianych uzbrojonych dodatkowymi obręczami itd. W wyjątkowych wypadkach, w braku odpowiedniego opakowania morskiego, zastosować można opakowanie lądowe, wzmocnione drewnianym oklatkowaniem.

Przy ładowaniu na statek ważną rzeczą jest tak zwana sztauerka, czyli sposób układania towaru w lukach okrętowych. Należy unikać przysgniatania towarów lżejszych cięższymi oraz zwrócić uwagę na sam moment przeładunku towaru z wagonu na statek, gdyż tutaj najczęściej zachodzą wypadki uszkodzenia opakowania na skutek niewłaściwego manipulowania dźwigami okrętowymi.

Statystyki wykazują, że reklamacje są najczęściej wynikiem:

- wysyłki towaru w bębnach sporządzonych ze zbyt cienkiej blachy lub przerdzewiałych na skutek zbyt długiego składowania w wilgotnym miejscu,
- użycia beczek metalowych, których korki uszczelnione są nieodpowiednim materiałem uszczelniającym,
- zastosowania beczek sporządzonych ze zbyt mokrego drzewa,
- zbyt skąpego wiązania worków papierowych,

- użycia zleżałych worków jutowych o małej wytrzymałości.

Odnośnie zaopatrzenia w opakowania to w tej chwili odczuwa się trudności z jutą oraz brak odpowiedniej ilości cystern kolejowych. Juta jest surowcem zagranicznym i stosowana była przed wojną masowo do sporządzania worków stanowiących opakowanie sody amoniakalnej i oczyszczonej, przeznaczonych do transportów dalekomorskich. Obecnie z braku juty stosuje się worki papierowe. Praktyka wykazała jednak, że tego rodzaju opakowanie nie zadawała zamorskich odbiorców. Brak odpowiedniej ilości cystern kolejowych jest powodem tego, że cały szereg transakcji eksportowych uzależnionych jest od dostarczenia cystern przez odbiorców.

W ostatnim czasie odbiorcy zagraniczni żądają raczej dostawy chemikalii w jak najmniejszych opakowaniach, nie przekraczających poj. 100 kg. netto — większość bowiem odbiorców zagranicznych jest tylko dystrybutorami i duże opakowanie utrudnia im dystrybucję między konsumentów.

Na uwagę zasługuje fakt, że w tej dziedzinie został uczyniony duży krok naprzód, gdyż B. S. P. N. opracowało pod koniec ub. roku standardowe typy opakowań eksportowych o poj. 100 l netto, w których już dziś eksportuje się niektóre artykuły chemiczne, wytwarzane przez Zj. Zakł. Przemysłu Nieorganicznego.

S u m m a r y

Various kinds and ways of packing and lodging of goods are discussed.

ZE ŚWIATA

Przemysł Chemiczny we Włoszech

Umowa handlowa polsko - włoska z dnia 15.6 br., zawarta na okres roczny (1.7.49 r. — 30.6.1950 r.) przewiduje poważną wymianę handlową między obu krajami w zakresie surowców, półproduktów i gotowych artykułów chemicznych oraz farmaceutycznych.

Lista naszego eksportu objęła między innymi: rośliny lecznicze, biel cynkową, benzen, naftalen, smołę drzewną, węgiel drzewny i terpentynę, potaż żrący, dwusiarczyn sodu i szereg innych drobniejszych artykułów.

Lista importu wymienia szereg ważnych dla naszego przemysłu chemicznego surowców i pół-

produktów jak: olejki eteryczne, kamień winny, siarka surowa, kamfora syntetyczna oraz chemikalia gotowe: barwniki, artykuły farmaceutyczne, kwas cytrynowy, niektóre rodzaje farb i lakierów itd.

W ten sposób stosunki handlowe polsko-włoskie rozpoczęły nowy etap, który ożywi dotychczasową wymianę towarową między obu krajami; polski przemysł chemiczny jest szczególnie zainteresowany w tej wymianie z uwagi na możliwość otrzymania całego szeregu surowców i półproduktów, niezbędnych dla produkcji oraz importu gotowych chemikalii i artykułów farma-

ceutycznych, które są potrzebne do uzupełnienia własnej produkcji chemicznej i pełnego pokrycia potrzeb kraju.

Należy pamiętać o tym, że włoski przemysł chemiczny należał przed drugą wojną światową do silnie rozwiniętych przemysłów europejskich. Po wojnie, w której częściowo uciepiał, osiągnął już około 80% przedwojennej zdolności produkcyjnej. Struktura tego przemysłu wykazuje jednak poważne braki ze względu na słabo rozwiniętą gałąź chemii opartą na węglu, którego, jak wiadomo, Włochy nie posiadają. Przeciwnie, Polska dysponująca w nieograniczonych ilościach tym cennym surowcem, rozbudowuje produkcję chemiczną opartą na węglu, tak że może dostarczać Włochom cały szereg ważnych półproduktów węglpochodnych oraz wyrobów gotowych, będących wynikiem dalszego uszlachetniania artykułów węglpochodnych.

Już pobieżny przegląd naszej wymiany towarowej z Włochami na odcinku chemicznym wykazuje, że działając w ramach zawartej umowy handlowej można będzie dokonać całego szeregu transakcji, a przede wszystkim rozpocząć eksport do Włoch artykułów węglpochodnych. Jednakże wymiana na tym odcinku handlu jest stanowczo zbyt mała w stosunku do istniejących możliwości potencjalnych obu przemysłów (w pierwszym półroczu r.b. Włochy figurowały na 11-ej pozycji jako odbiorca polskich chemikaliów). Niewątpliwie istnieją możliwości zwiększenia chemicznej wymiany handlowej z Włochami z korzyścią dla obu kontrahentów. Niezbędne tu jest jednak dokładne poznanie stanu włoskiego przemysłu chemicznego oraz istniejącej na tamtejszym rynku sytuacji.

* * *

Celem zapoznania czytelników z potencjałem produkcyjnym włoskiego przemysłu chemicznego podany, opierając się na danych zaczerpniętych z tygodnika holenderskiego „Chemical Trade-News“, szereg informacji dotyczących przedwojennej i obecnej zdolności produkcyjnej przemysłu chemicznego Włoch.

Przemysł nieorganiczny.

Przemysł nieorganiczny należy do najbardziej rozwiniętych gałęzi włoskiej produkcji chemicznej. Produkcja jednego z najważniejszych surowców chemicznych, kwasu siarkowego, osiągnęła obecnie 1.200 tys. ton rocznie, co w stosun-

ku do produkcji przedwojennej (1.700 tys. ton) stanowi pewien spadek. Podobnie nie osiągnęła jeszcze przedwojennego poziomu produkcja sody; dwie fabryki sody kalcyonowanej w Rosignano i Monfalcone produkują obecnie rocznie około 150 tysięcy ton; produkcja sody kaustycznej sięga obecnie wysokości około 210 tysięcy ton rocznie, co pozwala Włochom przeznaczyć nadwyżkę na eksport do Grecji, Szwecji i Portugalii. Trzy fabryki produkują chlorany i nadchlorany w następujących ilościach: chloran potasu — 800 ton, chloran sodu — 1000 ton, nadchloran potasu — 100 ton. Zdolność produkcyjna przemysłu włoskiego w zakresie kwasu siarkowego wynosi około 47 tys. ton; produkcja ta jest niewystarczająca do pokrycia potrzeb rynku wewnętrznego, tak że Włochy muszą jeszcze importować około 11 tys. ton rocznie. Dwie fabryki produkują około 10.500 ton rocznie soli barwowych, które zużywane są głównie przez przemysł: chemiczny, papierniczy, garbarski i farmaceutyczny. Sześć fabryk produkuje rocznie około 13 tys. ton siarczynu sodu, przeznaczonego dla przemysłu barwnikarskiego i garbarskiego. Produkcja siarczanu glinu sięga 10 tys. ton rocznie. Dużym artykułem w produkcji nieorganicznej jest karbid; zdolność produkcyjna 12 wytwórni sięga 200 tys. ton rocznie, jednakże, ze względu na małe zapotrzebowanie rynku wewnętrznego, rzeczywista produkcja jest znacznie niższa. Jednym z poważniejszych artykułów eksportowych jest siarka, która w 1938 r. produkowana była w ilości około 380 tys. ton, z czego eksportowano około 230 tys. ton. Obecnie zapotrzebowanie rynku wewnętrznego, niższe niż przedwojenne, sięga 70 tys. ton. Jedyna fabryka fosforu i jego pochodnych w Spoleto została poważnie uszkodzona w czasie działań wojennych. Pochodne fosforu produkuje się obecnie w fabryce w Linate w ilości około tysiąca ton rocznie. Wymienić wreszcie należy produkcję całego szeregu podstawowych związków nieorganicznych jak: sole magnezu, siarczan cynku, kreda strącona, kwas borowy, boraks, chromiany, dwuchromiany itd., których produkcja bieżąca pokrywa całkowicie zapotrzebowanie rynku, a nawet zezwala na niewielki eksport.

Nawozy sztuczne.

Produkcja nawozów azotowych na skutek zniszczeń wojennych uległa poważnemu spadkowi, osiągając rocznie 120 tys. ton, co stanowi zaledwie 40% produkcji przedwojennej. Rów-

niez niewystarczającą jest produkcja superfosfatów. Dosłateczna jest wytworowość środków ochrony roślin. Szesnaście fabryk produkuje rocznie około 140 tys. ton siarczanu miedzi, pokrywając całkowicie zapotrzebowanie rynku; podobnie wystarczająca jest produkcja arszeniku i jego pochodnych.

Przemysł organiczny.

Przemysł organiczny należy do najsilniej i najjaruziej wszechstronnie rozwiniętej gałęzi włoskiego przemysłu chemicznego. Zdolność produkcyjna w zakresie różnego rodzaju syntetycznych żywic oceniana jest obecnie na około 20 tys. ton rocznie, celuloid — 1.500 ton, galalit — 1.250 ton, celuloza octanowa — 1.200 ton, związki winylowe — 360 ton. Niezbędnymi surowcami dla tej produkcji są: formalina, metanol i bezwodnik kwasu octowego. Pierwszy z tych artykułów produkowany jest przez 6 fabryk w ilości 30 tys. ton rocznie, drugi przez 4 fabryki w ilości 22 tys. ton rocznie, trzeci przez 5 fabryk w ilości 2.500 ton rocznie.

Poważnym artykułem eksportowym jest kamfora syntetyczna, produkowana przez fabrykę w Spinetta. Zdolność produkcyjna sięga 750 ton rocznie, z czego eksportowane jest 20%.

Silnie rozwinięto przemysł wytwarzający barwniki. Roczna produkcja barwników sięga 16.400 ton, chemikaliów zaś pomocniczych 40 tys. ton. Produkcja barwników kierowana przez wielkie koncerny chemiczne (między innymi Montecatini) pokrywa całkowicie zapotrzebowanie włoskiego przemysłu włókienniczego, zezwalając nadto na poważny eksport.

800 fabryk zatrudniających 20.000 robotników produkuje różnego rodzaju artykuły farmaceutyczne i specyfiki.

4 fabryki produkują rocznie około 500 ton syntetycznych perfum.

31 fabryk produkuje różnego rodzaju garbniki. Zdolność produkcyjna sięga rocznie 71 tys. ton. Jednakże rzeczywista produkcja jest znacznie niższa. Trzy fabryki produkują fotochemikalia; zdolność produkcyjna w zakresie produkcji filmów kinematograficznych sięga 56 milionów metrów; rzeczywista produkcja jest jednak niższa i całkowicie zużywana przez włoski przemysł filmowy.

Poważnym artykułem eksportowym w zakresie chemikaliów organicznych był przed wojną kwas cytrynowy. Trzy fabryki posiadają zdol-

ność produkcyjną kilku tysięcy ton rocznie. Jednakże ze względu na twardą konkurencję z kwasem cytrynowym pochodzącym z meksyku, produkcja utrzymuje się na znacznie niższym poziomie, a eksport spadł do 200 ton w 1947 r. Roczna produkcja esencji cytrynowych i in. wynosi ok. 6 tys. ton; produkcja kwasu winowego sięga 8 tys. ton rocznie, z czego połowę eksportuje się głównie do Wielkiej Brytanii, Francji, Czechosłowacji, Hiszpanii i Węgier. Wreszcie wymienić należy produkcję syntetycznych wosków, wytwarzanych w ilości około 15 tys. ton rocznie.

Farby i lakiery.

Zdolność produkcyjna 150 fabryk wytwarzających różnego rodzaju farby i lakiery sięga 100 tys. ton rocznie. Rzeczywista jednak produkcja wynosi obecnie około 50 tys. ton rocznie, z czego drobna część jest przedmiotem eksportu. Zdolność produkcyjna w zakresie nieorganicznych pigmentów wynosi około 50 tys. ton, z czego 20 tys. ton przypada na biel cynkową; aktualna produkcja jest jednak o połowę niższa.

Produkty węglowodopochodne.

Zdolność przerobcza fabryk smoły z węgla kamiennego wynosiła w 1938 r. 170 tys. ton, obecnie zaś ponad 200 tys. ton. Roczna produkcja benzenu sięga 37 tys. ton, zdolność zaś produkcyjna fenolu — 5 tys. ton.

Przemysł przetwórczo-tłuszczowy.

Przed wojną Włochy wytwarzały 63 tys. ton olejów roślinnych i 9 tys. ton tłuszczów technicznych, obecnie cała produkcja spadła do 35 tys. ton. Cztery fabryki wytwarza ok. 160—180 tys. ton mydła; ze względu na niewystarczającą własną bazę surowców Włochy importują około 80 tys. ton olejów i tłuszczów rocznie. Produkcja kleju kostnego sięga obecnie rocznie 4.500 ton (przed wojną 7 tys. ton), kleju skórniego i żelatyny — 800 ton (przed wojną 1.500 ton). Trzy fabryki produkują rocznie 600 ton gliceryny.

Gazy techniczne.

60 fabryk produkuje rocznie około 22 milionów m³ tlenu, 1,5 miliona m³ acetyleny, 1 milion m³ wodoru, 2.700 ton dwutlenku siarki i 2.500 ton kwasu węglowego.

Wymienić należy wreszcie cały szereg specjalnych produkcji, związanych ściśle z przemysłem chemicznym. Należy do nich przede wszystkim alkohol etylowy, który mimo zniszczenia wielu wytwórni wytwarzany jest w ilości pokrywającej zapotrzebowanie rynku. Do celów przemysłowych Włochy zużywają około 250 tys. hektolitrów spirytusu, do celów zaś konsumpcyjnych około 100 tys. hektolitrów. Zapotrzebowanie na alkohol butylowy, sięgające 1.500 ton rocznie, pokrywane jest w 2/3 przez wytwórczość własną, w 1/3 importem. 19 fabryk posiada zdolność produkcyjną 100 bilionów zapalek, jednakże rzeczywista produkcja wynosi 75% wspomnianej zdolności produkcyjnej. W 1947 r.

Włochy eksportowały około 5 tys. ton zapalek do Ameryki Południowej, na skutek jednak rosnącej konkurencji innych krajów, eksport w 1948 r. wykazał poważny spadek.

10 fabryk produkuje około 26 tys. ton rocznie krochmalu mimo, iż zdolność produkcyjna jest trzykrotnie wyższa. Produkcja różnego rodzaju atramentów osiągnęła poziom przedwojenny.

Jak z powyższego wynika, włoski przemysł chemiczny osiągnął w większości gałęzi przedwojenny poziom produkcji, a ze względu na swój różnorodny i bogaty asortyment jest dla naszego przemysłu chemicznego niewątpliwie ciekawym kontrahentem.

T. Ch.

Holenderskie insektycydy i fungicydy jako stale wzrastająca gałąź przemysłu

The Chemical Age, No 1527.

Najnowsze oficjalne wydawnictwa holenderskie podają szereg danych, ilustrujących gwałtowny wzrost powyższych działów przemysłu holenderskiego.

Produkty arsenowe.

Okazuje się, że arsenian wapnia, służący do zwalczania specjalnej plagi, jaką jest odmiana chrząszcza, niszczyтеля kartofli, zwana „Colorado beetle“, obecnie jest produkowany w dostatecznej ilości w Arnheim oraz w niektórych innych miejscowościach. Natomiast produkcja arsenianu ołowiu nie jest jeszcze wielka; konsumpcja tego artykułu w Holandii wynosi tylko ok. 200 ton rocznie w porównaniu z tysiącami ton arsenianu wapnia, którego Holandia stała się eksporterem.

W przededniu wybuchu wojny Anglia i Belgia były w liczbie największych dostawców arsenianu wapnia. Ilości potrzebnego arszeniku są częściowo pokrywane z produktu ubocznego znanej szmelcowni cyny w Arnheim, oraz z importu trójtlenku arsenu.

Mniej niebezpieczne trucizny fluorowe są wytwarzane w Vlaardingen i Utrechcie; a materiał wyjściowy jest otrzymywany z produkcji fabrycznej superfosfatów. Zastosowanie insektycydów fluorowych w Holandii jest właściwie minimalne, podczas gdy, jak to podają „Wiadomości

Ekonomiczne“ (Economic Information), znajdują one zastosowanie przy uprawie tytoniu w Indiach Holenderskich. Chlorek baru, potrzebny do produkcji insektycydów fluorowych, jest ciągle jeszcze importowany.

Kwas pruski wytwarzany jest w fabryce w Dordrechcie koło Rotterdamu w ilości 3 kilogramów tygodniowo. Gaz ten jest przechowywany i przewożony w butlach na wysokie ciśnienie zwanych „bombami“ metodą specjalnie udoskonaloną w tym kraju. Dowodzą, że Holandia jest jedynym krajem na świecie używającym tej metody. Jeśli mowa o Europie, to kwas pruski, produkowany jest w chwili obecnej tylko w Anglii, Hiszpanii i Holandii.

Brak tych butli, jak i innych odpowiednich materiałów do opakowania, jest znaczną przeszkodą w przyspieszeniu rozwoju pokrewnych gałęzi.

Jeśli chodzi o truciznę działającą zewnętrznie, przez dotknięcie („Contact“ poisonous) w odróżnieniu od wyżej wymienionych trucizn, działających wewnętrznie („stomach“ poisonous) donoszą, że DNOC sól sodowa jest fabrykowana w Delden, a produkowany w kraju ortokrezol dostarcza podstawowego składnika. Produkcja soli amonowej w Delden została zapoczątkowana podczas drugiej wojny światowej. Produkt ten jest wyrabiany w formie pasty; firma produkująca opatentowała również specjalny sposób wciskania tego produktu (w postaci

proszku) w małe 250 gramowe bloki, łatwo rozpuszczalne w wodzie. Sól ta jest używana przy hodowli róż, uprawie drzew (zamiast karboli-neum), itp. w ilości ok. 350 ton rocznie. Pewne ilości ortokrezolu muszą być do tej produkcji jeszcze stale przywożone z Wielkiej Brytanii.

Druga fabryka, położona w Krimpen-on-Lek podjęła produkcję DNOC, ale niedawno fabryka ta została przeniesiona do Doesburga. Insektycydy te niszczą skutecznie również chwasty w zbożu i konopiach.

Holenderska produkcja nikotyny nie pokrywa zapotrzebowania wewnętrznego. Dwie fabryki: w Oud - Gastel i Wormerveer dostarczają tylko 6.000 ton, wobec czego nikotyna używana jest tylko do inspektów. Nie wystarczające dostawy nikotyny są tym dziwniejsze, że istnieje wielka produkcja liści tytoniowych w Indiach Holenderskich. Jest możliwe, że fabryka w Wormerveer podwoi produkcję w ciągu roku 1949.

Insektycydy o składnikach roślinnych (np. derris i korzenie lonchocar) są produkowane w Appeldoorn, Hoogkerk, Groningen, Rotterdam i Tiel. Sześć firm produkuje heksachlorek cyklo-

heksanu (w Deventer, Diemen, Rotterdam, Lenné - Herten, Weesp i Blaricum), DDT produkowane jest w Oss, a heksaetylo-tetrafosforan w Rotterdamie.

Plan siarczanu miedzi.

Jeśli chodzi o środki grzybobójcze, to plan holenderski przewiduje rozwój produkcji nie tylko siarczanu miedzi, lecz również tleno-chloru miedzi. Zapoczątkowanie produkcji przewidziane było w roku 1948. Obok pokrycia potrzeb rynku wewnętrznego, przewiduje się eksport obu tych produktów. Dotychczas Wielka Brytania i Belgia dostarczały siarczan miedzi na rachunek odszkodowań niemieckich.

Środki dezynfekujące dla nasion, oparte na bazie rtęci, mogą być eksportowane, gdyż zapotrzebowanie Holandii wynosi 200 ton rocznie, produkcja zaś sięga 1000 ton. Głównymi odbiorcami są: Szwecja, Dania, Finlandia, Belgia i Francja. Preparaty służące do ochrony nasion, oparte na bazie hormonowej, są ostatnio produkowane w Amsterdamie.

H. Z.

PRZEGŁĄD ZAGRANICZNEJ PRASY TECHNICZNEJ

Z. S. R. R.

Produkcja insektycydów i fungicydów w IV pięcioleciu

Gar. Chim. Prom. 1946 Nr 9 str. 1.

Produkcja preparatów dla zwalczania szkodników i chorób roślin jest mało tonażowa. Preparaty używa się w dużych rozcieńczeniach, w małych ilościach na jednostki powierzchni. Asortyment jest obfity (do 50 preparatów), a to ze względu na różnorodność szkodników, chorób, reagowania roślin, rodzajów kultur roślin i klimatycznych warunków.

Mały kaliber produkcji ułatwia rozmieszczenie produkcyjnych jednostek i powiązanie tej produkcji z przemysłem chemicznym, koksochemicznym, naftowym, metali kolorowych, farmaceutycznym i in. Możliwa jest również kooperacja zakładów.

Znaczenie gospodarcze insektofungicydów jest ogromne, nie tylko ze względu na kultury

rolnicze, ale jako ochrona lasów i drewna i jako czynnik ochrony zdrowia ludzi i higieny warunków domowych.

Kalkulacja zwalczania szkodników i chorób wyraża się następująco: na 1 rb. wydatków, wzrost urodzaju o 10 rb. Głównym producentem pozostaje przemysł chemiczny. Przewiduje się wypieranie preparatów nieorganicznych przez preparaty organiczne, co jednakowoż wymagać będzie dłuższego okresu. Nieorganiczne preparaty, które jeszcze długo zachowają swoje przodujące znaczenie, to przede wszystkim związki arsenowe, siarka, krzemofluorek sodu, fluorek sodu, chlorek baru, soda kaust., siarczan miedzi i cjanki. Z organicznych preparatów, które mają w dalszym ciągu zabezpieczoną przyszłość należy wyszczególnić: emulsje olejów mineralnych, para dwuchlorobenzolu, polichlorobenzole, CS₂, chloropikryna, formali-

na i in. Produkcja takich uniwersalnych środków jak DDT i heksachloranu wpłynie ograniczająco na preparaty nikotynowe, perytrynowe i anabazynewe.

Należy poświęcić szczególną uwagę problemowi udoskonalenia produkcji preparatów, przyswojenia już udoskonalonych metod (arsenian wapnia) i nowych asortymentów (arsenian ołowiu, arsenian baru).

Ze wzrostem produkcji superfosfatu wzrastała zdolności produkcyjne fluorokrzemianu sodu. Dotychczas jednakowoż produkt ten nie posiadał właściwości odpowiednich dla opylania i spryskiwania (duża dyspersyjność oraz mała higroskopijność). Uzyskanie tych zalet krzemofluorku umożliwi jego większe zastosowanie. Osiąga się to przez oczyszczenie od rozpuszczalnych w wodzie domieszek oraz przez dodatek koloidalnego wypełniacza, np. 10% koloidalnej krzemionki, względnie diatomitu. Ważnym jest wprowadzenie produkcji arsenianu sodu w postaci proszku. Poprawienie własności fizycznych nieorganicznych insektycydów powinno uwzględniać postulat rozpylania ich sposobem lotniczym.

Osobnym zagadnieniem przemysłowym jest bezpieczeństwo pracy przy operacjach z tymi truciznami.

Należy zapewnić produkcji i stosowaniu koloidalnej siarki należne miejsce w ogólnej produkcji insektyfungicydów, a to ze względu na jej efektywność w użyciu i możliwość wykorzystania takich źródeł siarki, jak gazy koksoownicze i generatorowe, oraz jej taniłość. Są aspekty zastosowania przeciw rdzy pszenicy.

Z innych siarkowych preparatów należy wymienić jako ważne — wielosiarczek baru (mieszanka BaS i S), który należałoby wprowadzić w skalę przemysłową oraz wielosiarczek wapnia, którego produkcja wymaga pewnych usprawnień aparaturowych. Zainteresowanie tym ostatnim wynika z jego tonażu produkcyjnego i taniości. Wzbogacenie asortymentu insektyfungicydów o dwa preparaty: kryolit i chlorotlenek miedzi, stosowane zagranicą wydaje się rzeczą wskazaną. Ostatni produkt nie wymaga jak siarczan miedzi dodatku wapnia (ciecz bordoska) co znacznie upraszcza technikę pracy. Również należałoby przyswoić wewnętrzny środek owadobójczy arsenian manganowy, którego technologię produkcji opracował NIUIF w związku z potrzebą zaoszczędzenia $NaOH$ przy produkcji arsenowych preparatów.

Potrzeba zaoszczędzenia miedzi stawia przed chemikami zadanie znalezienia preparatów, które mogłyby zastąpić miedziowe fungicydy, a w szczególności siarczany miedzi. Takimi zastępczymi preparatami mogłyby być pewne organiczne związki siarkowe m. i. czterometyltiuramdwusiarczek, który w kombinacji z solami miedzi stosuje się zagranicą przy chorobach drzew owocowych, winorośli, ziemniaków i in. Produkt ten jest wytwarzany w przemyśle jako przyspieszcz wulkanizacji gumy. Również 1, 3, 5-trójnitro-2, 4, 6-trójklorobenzol może zastąpić preparat miedziowy.

Na porządku dziennym stoi zagadnienie opatowania produkcji pierwszorzędnych i uniwersalnych insektycydów jakimi są dwuchlorodwufenylotrójklorooctan (DDT) oraz sześciocykloheksan (heksachloran). Zastosowanie ich do opylania jest bezspeczne, należałoby jeszcze nadać im postać, dającą możliwość stosowania przy opryskiwaniu, t. zn. postać koncentratów dla emulsji, co oczywiście związane jest z produkcją odpowiednich emulgatorów.

Następnym problemem z dziedziny insektycydów organicznych, który stoi przed przemysłami chemicznym, naftowym i koksochemicznym jest produkcja koncentratów emulsji olejów mineralnych do opryskiwania w różnych porach roku, jako też preparatów tępiących ją szkodników (nitrofenole, aminy, fenole). Wymaga to przestudiowania własności owadobójczych i roślinobójczych olejów mineralnych — składników preparatów.

Produkcja koncentratów emulsji olejów mineralnych z dodatkiem oksydwufenylu, którego otrzymanie zostało rozpracowane przez NIUIF nie będzie skomplikowaną, jeżeli w produkcji fenolu uwzględnione zostanie wydzielenie ze smoły fenolowej ortooksydwufenylu, który pozbawiony mógłby mieć zastosowanie w charakterze składnika antyseptycznego preparatów dla ochrony drewna.

Bardzo ważnym jest otrzymanie preparatów na zasadzie dwunitroortokrezolu, które mają duże zastosowanie zagranicą. Dwunitroortokrezol stanowi również materiał produkcji środków niszczących chwasty. Nie mniej ważną jest produkcja środków gazowania spichrzów, ziarna, gleby, nor drobnych gryzoni oraz zielonych roślin. Podczas wojny zastosowano dwuchlorooctan, jako środek zastępujący chloropikrynę, CS , i HCN , obecnie nie jest to uzasadnione, gdyż jest on za mało toksyczny, wobec czego

wymaga zbyt dużych, a tym samym kosztownych dawek. Również chloromrówcean metylowy okazał się środkiem niewłaściwym. Na pierwsze zatem miejsce wysuwa się w tej kategorii środków chloropkryna. Mrówcean metylu i mrówcean etylu są niebezpieczne w zastosowaniu z punktu widzenia ich łatwopalności.

Zagranicą stosowano w pewnym stopniu również łatwopalny tlenek etylenu. Jego łatwopalność zredukowano przez mieszanie go z 90% CO_2 . M. in. należałoby uruchomić produkcję t. zw. mieszanki DD, składającej się z 1,2 — dwuchloropropanu i 1,3 — dwuchloropropylenu dla gazowania gleb.

Należy więcej uwagi poświęcić produkcji soli, służących do wytwarzania HCN, a więc KCN i NaCN.

HCN posiada wysokie zalety środka gazowania, ale ze względu na swoją toksyczność wymaga wykwalifikowanego personelu technicznego. W związku z zakazem stosowania w winnicach insektycydów, zawierających As zagranicą stosuje się trójnitrokarbazol. Należałoby przestudiować i przemysłowo opracować produkcję karbazolu i jego pochodnych. Wskazana byłaby produkcja wysokiej aktywności emulgatorów w związku z coraz to większym rozpowszechnieniem preparatów organicznych jak DDT, heksachloran itp., rozpuszczających się tylko w rozpuszczalnikach organicznych; dotychczasowa krajowa produkcja emulgatorów emulsji olejowych jak acidol, mydła naftowe, kontakt naftowy, mvd'o płynne, sulfonowany olej rycynowy, kazeinian amonowy itp. nie jest wystarczająca.

Również swoje znaczenie ma tu produkcja stabilizatorów zawiesin. Ze względu na łatwość rozpływania się insektycydu, np. po powierzchni liści ważnym jest dodatek do preparatu odpowiednich substancji. Zadanie stworzenia krajowych powierzchniowo-aktywnych preparatów nie ustępujących odnośnym preparatom zagranicznym da się zrealizować w oparciu o taki surowiec jak odpowiednie frakcje nafty i olejów, które zostaną przemienione w sulfokwasy.

Dla walki ze szkodnikami w spichrzach musi być opracowana produkcja zoocydów wysokiej jakości. Z szeregu stosowanych obecnie środków (arszenik, preparaty arsenowe, strychnina, węglan baru, fosfor) należy szczególnie zająć się fosforkiem cynku, którego technologia produkcji jest stosunkowo prosta. Posiada on wielostronne zalety w walce z gryzoniami.

Efekt działania wyraża się liczbą 15 — 30 mg preparatu na 1 kg żywej wagi szczeniaka.

Równy w efekcie jest siarczan talu, który produkuje się zagranicą z pyłu prażalni pirytowych.

Dużo uwagi należałoby poświęcić morskiej cebuli. Zawiera ona oprócz glukozydu scilaren glukozyd scilityn, który działa trująco na szczury i myszy. Należałoby zająć się jego plantacją na brzegach Morza Czarnego i oprócz stosowania świeżo posiekanego w stanie naturalnym, stosować odpowiednie ekstrakty.

Podobnie selektywny zoocyd — „krysid“ (nafitylotiomocznik) został opracowany przez NIUF i fabryki tejże instytucji uruchomiły już jego produkcję. Odznacza się on wysoką toksycznością w stosunku do szczurów i myszy, a równocześnie jest stosunkowo nieszkodliwy dla pozostałych ciepłokrwistych.

Preparaty na podstawie dwunitroketolu i dwunitrofenolu mogą być stosowane dla celów odchwaszczenia.

W tymże celu rozporządzamy dużym asortymentem herbicydów. Ponadto działaniem selektywnym odznaczają się nieorganiczne sole miedziowe: CuNO_3 , CuCl_2 , mieszanina CuCl_2 i CuSO_4 . Oprócz tego stosuje się jako herbicydy siarczany żelaza i chlorany sodu i wapna, ale środki te nie mają selektywnych właściwości i mają specjalne zastosowanie.

Zadaniem przemysłu chemicznego na najbliższy okres będzie pokrycie zapotrzebowania herbicydów selektywnych w skali stosowania ich przez rozsiew lotniczy.

Produkcja zapraw w Związku Radzieckim opiera się na trzech preparatach: „Protars“, AB i na formalinie. Zalecane jako zaprawy: wapno chlorowane, superfosfat, preparat BB, nie mogą być ocenione jako pełnowartościowe. Ostatnie osiągnięcia nauki oparte na zbadaniu szeregu organicznych związków rtęciowych uzupełniły nasz asortyment zapraw. Opracowany suchy preparat NIUF-2 został przez rolnictwo zaaprobowany. Obecnie jest aktualne opracowanie odpowiedniego preparatu zaprawy mokrej.

Przemysł maszyn rolniczych dostarczy rolnictwu odpowiednią ilość aparatury do stosowania środków walki ze szkodnikami i chorobami roślin. Na podkreślenie zasługuje w tej akcji rola lotnictwa.

J. K.

AUSTRIA

Chemia w służbie ochrony roślin

(Ferdinand Beran, Oesterreichische Chemiker-Zeitung, czerwiec 1949)

Autor omawia chemiczne metody walki ze szkodnikami roślin. Prawie wszystkie one polegają na tym, że czynniki wywołujące chorobę rośliny spotykają się na jej powierzchni ze środkami ochronnymi, których działanie może odbywać się w 3 stanach skupienia. Terapia od wewnątrz napotyka na trudności techniczne, gdyż tylko przy wyjątkowo dużych roślinach możliwa byłaby iniekcja substancji; we wszystkich innych przypadkach musi nastąpić jej pobranie przez korzenie lub liście. To prawie wyłącznie zewnętrzne zastosowanie środków ochronnych decyduje o ich składzie. Środki te nie mogą być łatwo rozpuszczalne w wodzie, gdyż to powoduje ich nieodporność na czynniki atmosferyczne. Dobierane są zatem substancje trudno rozpuszczalne w wodzie i stosuje się je w stanie stałym — do rozpylania, lub w formie zawiesin czy emulsji — do rozpryskiwania. Używa się również środków pomocniczych, którymi są zwykle:

- 1) środki rozcieńczające substancję czynną na ekonomiczniejsze i dla rośliny odpowiedniejsze stężenie (np. woda, talk, kreda),
- 2) środki zapewniające trwałe przyleganie substancji czynnej do rośliny (albumina, bentonit, kaolin),
- 3) środki zwilżające, obniżające napięcie powierzchniowe środka trującego i powodujące równomierne pokrycie cienką warstwą całej rośliny (kazeina, ługi posulfitowe, długocząsteczkowe alkohole alifatyczne, siarczyny i sulfony alkyli),
- 4) Emulgatory, barwniki, aktywatory przyspieszające lub zwiększające działanie, stabilizatory.

Środki ochrony roślin dzieli autor na dwie grupy:

- 1) środki zwalczające szkodniki zwierzęce (głównie insekty) — czyli insektycydy i
- 2) środki zwalczające szkodniki roślinne: grzybki, bakterie, chwasty, które odpowiednio nazywane są: fungicydy, bakterycydy i herbicydy.

Omawiane są kolejno wszystkie te substancje ochronne z podziałem na nieorganiczne, oraz organiczne syntetyczne i naturalne.

I. Insektycydy.

Nieorganiczne.

Związki arsenowe: Do niedawna najbardziej używane insektycydy. Posiadają duże działanie trujące, niestety również w stosunku do zwierząt ciepłokrwistych. Najczęściej stosowane są arseniany wapnia i ołowiu, oraz sól złożona z metaarsenianu miedzi i octanu miedzi (zieleń szweinfurcka). Arseniny są bardziej trujące niż arseniany, ale te drugie są częściej stosowane, gdyż rośliny lepiej je znoszą.

Związki fluorowe: Ich działanie polega na niszczeniu komórek przez odcignięcie z nich wapnia. Zastosowanie znajdują: NaF , Na_2SiF_6 , BaSiF_6 ; związki te stosuje się w mieszaninie z produktami zbożowymi. W Ameryce stosuje się również AlF_3 . 3NaF (kryolit) jako środek do spryskiwania drzew owocowych.

Chlorek baru: Stosowany jest w hodowli buraków. Jego zaletą jest łatwa przyswajalność przez szkodniki, jego wadą — zbyt łatwa rozpuszczalność i stosunkowo mała skuteczność.

Innymi, o wiele mniej używanymi środkami, są związki selenu i talu oraz fosforek cynku.

Naturalne organiczne insektycydy.

Nikotyna: Uzyskuje się ją z liści tytoniu w dwóch odmianach optycznych, przyczem odmiana lewoskrętna posiada 2—3 razy silniejsze działanie toksyczne niż prawoskrętna. Stosuje się nikotynę zarówno jako wolną zasadę jak i pod postacią soli, są one jednak 5—7 razy mniej trujące niż wolna zasada.

Anabazyna: Alkaloid równie skuteczny jak nikotyna i pokrewny jej budową.

Pyrethrina i Rotenon: Środki posiadające duże zastosowanie i wielkie działanie toksyczne. Są jednak nietrwałe na działanie światła i powietrza. W przeciwieństwie do nikotyny są nieszkodliwe dla zwierząt ciepłokrwistych. Innymi insektycydami pochodzenia roślinnego są Quassia, veratrina, cebula morska.

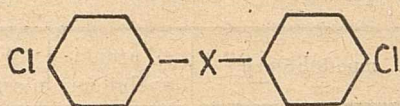
Częściami aktywnymi są tutaj glikozydy o nieznanym budowie. Również omawiane są zastosowania olejów mineralnych i smołowych w formie emulsji.

Syntetyczne insektycydy.

W ostatnim dziesięcioleciu syntetyczne insektycydy wypierają z wolna wszystkie inne środki zwalczania szkodników roślinnych, a to z powodów następujących: są nieszkodliwe dla ciepłokrwistych; są mniej kosztowne; są równie skuteczne.

Syntetyczne środki do zwalczania szkodników roślinnych zaczęto stosować już od r. 1892. Były to związki nitrowe: 4,6-dwunitro - 2-metylofenol (dwunitroortokrezol) i 2,4-dwunitro - 6-cykloheksylofenol. Po roku 1934 zaczęto stosować fenotiazynę, tioecjaniany i izotioecjaniany, a później związki fenylo-dwuazowe.

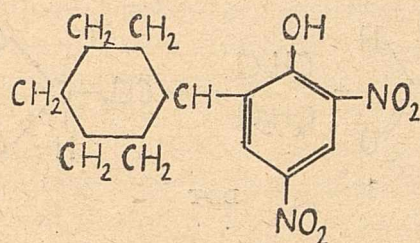
Momentem przełomowym było odkrycie przez P. Müllera (Bazylea) proszku DDT, który jest produktem kondensacji chlorału i chlorobenzenu. DDT posiada w przeciwieństwie do innych środków działanie trwałe, zatem może być stosowany również profilaktycznie. DDT jest typową trucizną nerwów, przenoszoną przez naczynia limfatyczne. Właściwym składnikiem toksycznym jest chlorobenzen. Działanie toksyczne ma polegać na odszczepieniu się HCl wewnątrz komórek pod wpływem enzymów. Zauważono, że istnieje związek pomiędzy skutecznością insektycydów, a ich budową:



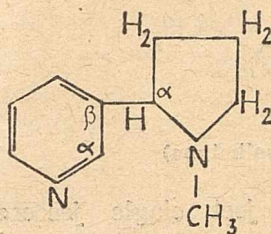
gdzie X może być grupą CCl_3 , $\text{CH}-$, SO_2 , SO , S lub O .

W r. 1941 odkryto we Francji właściwości insektycydowe hexachlorocykloheksanu, przy czym najbardziej aktywnym okazał się stereoisomer γ . Związek ten ma krótszy czas latencji niż DDT i jego wadą jest bardzo nieprzyjemny zapach.

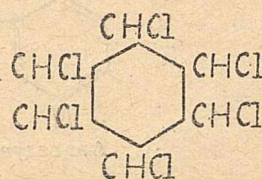
Ostatnią zdobyczą w syntezie insektycydów są różne estry kwasu fosforowego, np. tetraetylopyrofosforan (amer. Nifos-T). Posiada on gwałtowne, ale bardzo krótkotrwałe działanie, jest skuteczny już w rozcieńczeniu 0,02-0,005%. Jego wadą jest duża toksyczność dla zwierząt ciepłokrwistych. Związki te nadają się do stoso-



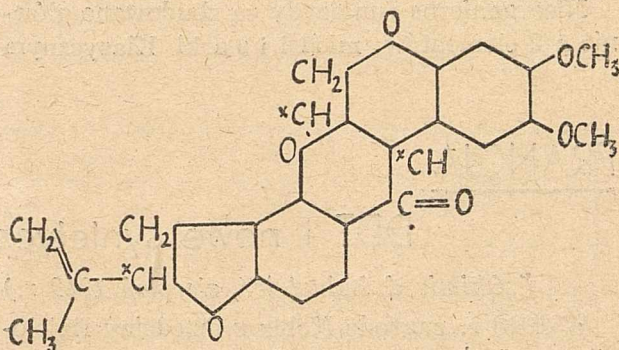
2,4 dwunitro - 6-cykloheksylofenol



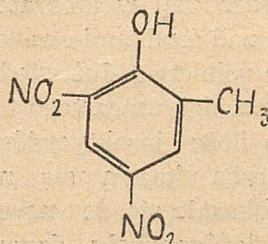
Nikotyna, forma β .



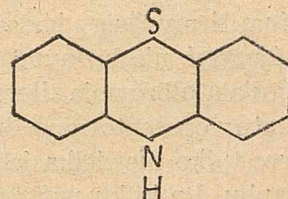
Heksachloro
cykloheksan



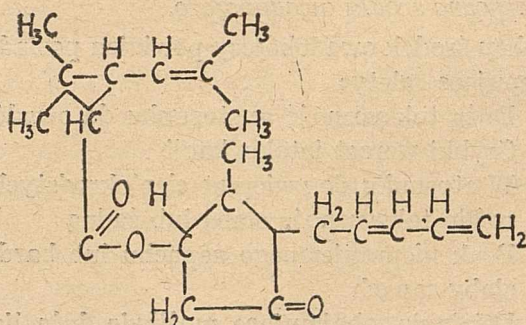
Rotenon



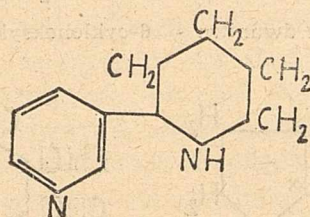
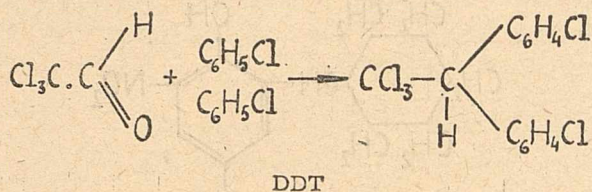
4,6 dwunitro -
2-metylofenol



Fenotiazyna



Piretryna I



Anabazyna (neonikotyna)

wania wewnętrznego, co jest ciągle jeszcze przedmiotem badań.

II. Fungicydy.

Nieorganiczne fungicydy są zbudowane głównie z 2 elementów: miedzi i siarki. Klasycznym

przykładem jest breja otrzymywana z siarczanu miedzi i mleka wapiennego. Siarkę elementarną używa się do zwalczania grzybków; stosuje się również polisiarczki wapnia i baru. Bardzo skuteczne działanie posiada rtęć w postaci związków o typie $\text{R} \cdot \text{Hg} \cdot \text{R}_1$ i $\text{R} \cdot \text{Hg} \cdot \text{Ac}$.

Innymi, bardziej znanymi fungicydami są 1,2,4,6-tetrachlor-3,5-dwunitrobenzen lub pentachloronitrobenzen oraz pochodne kwasu dwutiokarbaminowego $\text{NH}_2 \cdot \text{CS} \cdot \text{SH}$.

III. Herbicydy

Skutecznym środkiem zwalczania chwastów oddawna były sole miedzi, szczególnie azotan i siarczany; później zaczęto używać dwunitroortokrezol, a ostatnio za najlepsze uważa się fitohormony, a zwłaszcza kwas 2,4-dwuchlorofenoksyoctowy lub jego sole i estry.

Wreszcie omawiane jest znaczenie metod chemicznych i fizykochemicznych przy zwalczaniu chorób roślinnych wywołanych przez wirusy.

M. A.

FRANCJA

DDT i nowe syntetyczne środki owadobójcze

(„Chimie & Industrie“, sierpień 1949 r.)

W 1948 r. nagrodę Nobla z dziedziny fizjologii i medycyny otrzymał dr Paweł Müller, chemik szwajcarski, wynalazca DDT.

W 1935 r. dr Müller rozpoczął w laboratorium firmy Geigy badania nad środkami owadobójczymi, niezbędnymi dla rolnictwa. Już wtedy istniała olbrzymia literatura, dotycząca tego tematu; opatentowano dużą ilość insektycydów, lecz tylko niewielka ich liczba ukazała się na rynku. Po kilku próbach okazało się, że nowe, opatentowane środki nie dorównywały dawno już znanym, jak np. związkowi arsenu, pyrethrum, rotenonowi.

Syntetyczne środki owadobójcze.

Dobry środek owadobójczy powinien posiadać następujące zalety:

- 1) Dużą toksyczność w stosunku do owadów
- 2) Szybki wzrost intoksykacji
- 3) W stosunku do zwierząt ciepłokrwistych i roślin toksyczność słabą lub żadną
- 4) Brak nieprzyjemnego zapachu lub bardzo słaby zapach
- 5) Działanie, obejmujące możliwie dużą liczbę stawonogów

6) Wielką trwałość chemiczną, co zapewnia długotrwałe działanie

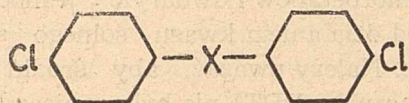
7) Niską cenę.

Biorąc pod uwagę podane kryteria, możemy znane środki owadobójcze sklasyfikować w następujący sposób:

Środek owadobójczy	Warunki spełnione	Warunki niespełnione
Nikotyna	1,2,5,7,	3,4,6
Rotenon	1,3,4,5	2,6,7
Pyrethrum	1,2,3,4,5	6,7
Tiocjanian	1,2,5,7	3,4,6
Fenotiazyna	1,3,4,7	2,5,6

Müller przeprowadzał badania biologiczne w dużej klatce szklanej, do której wprowadzał *Calliphora vomitoria*, spryskiwane następnie roztworem substancji badanej w nietoksycznym rozpuszczalniku, np. alkoholu etylowym lub acetonie. Obserwacji dokonywał osobiście, gdyż, według jego zdania, chemik eksperymentuje z substancją własnoręcznie zsyntetyzowaną o wiele staranniej i z większym zrozumieniem, niż to czyni biolog, daleki na ogół od laboratorium chemicznego.

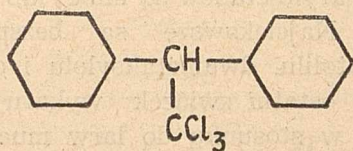
Badania setek związków nie dało żadnego rezultatu. Jednak upór i wytrwałość uczonego doprowadziły w końcu do celu. Wiadomo było, że związki zawierające grupę CH_2Cl , np. $\text{CO-CH}_2\text{Cl}$ wykazują często dość silne działanie. W owym czasie dr Martin i jego współpracownicy prowadzili w laboratorium firmy Geigy badania nad preparatami przeciwmolowymi. Müller nie brał w tych pracach udziału, wiedział jednak, że związki typu:



gdzie $\text{X} = \text{SO}_2, \text{SO}, \text{S}, \text{O}$ itp. wykazują często toksyczność w stosunku do moli.

Dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetan.

Studiując literaturę, trafił Müller na pracę Chattaway'a i Muira (Journ. of the Chem. Soc. 701, 1934) o syntezie dwufenylotrójchloroetanu.



Uczony przypomniał sobie wówczas własne prace nad związkami, zawierającymi grupę CH_2Cl — np. chloroetan laurylu i inne. Zaciekawiał go wpływ grupy CCl_3 na działanie owadobójcze. Syntezy dwufenylotrójchloroetanu dokonał Müller we wrześniu 1939 r. Przeprowadzone próby wykazały, że substancja ta ma wybitne własności toksyczne w stosunku do much. Müller zaczął studiować pochodne tego związku i prawdopodobnie inspirowany przez badania preparatów antymolowych, przeprowadzał syntezę p,p'-dwuchloro-pochodnej, tj. dwuchloro-dwufenylotrójchloroetanu, nazwanego następnie DDT.

Związek ten otrzymany po raz pierwszy w 1873 r. przez jakiegoś austriackiego studenta, wykazał tak silne działanie toksyczne, jak żaden z dotychczas badanych. Klatka na muchy została w krótkim czasie zatruta tak dokładnie, że nowe partie owadów zdychały przez proste zetknięcie ze ściankami, mimo dość starannego oczyszczenia i bez ponownego posypywania klatki. Aby móc prowadzić dalej badania, Müller musiał rozmontować klatkę, oczyścić ją bardzo starannie i wietrzyć na dworze przez miesiąc.

Badacze amerykańscy, przeprowadzający doświadczenia z dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetanem, zrobili to samo spostrzeżenie. „Działanie toksyczne DDT jest tak silne, że niektórzy uczeni, stosujący ten środek po raz pierwszy, zepsuli poważne badania, gdyż zapomnieli oczyścić klatkę na owady przed powtórным jej użyciem, a niewielkie pozostałe ilości DDT wystarczyły do zabicia nowowprowadzonych owadów“ pisze w swojej broszurce „Jak wspaniałe jest DDT“ gen. J. S. Simmons (1945). Następnie badania były prowadzone nad innymi owadami, jak mszyce, komary, chrabąszcze itp. Nowy związek działał na te wszystkie owady, choć czasem śmierć następowała dopiero po kilku godzinach, czy nawet po kilku dniach. Z powodu tego opóźnionego działania biologowie wykazali mało zainteresowania dla nowego środka owadobójczego, gdyż byli przyzwyczajeni do natychmiastowego skutku wprowadzonego pyrethrum czy rotenonu. Badania stacji rolniczych w Wädenswil i Oerlikon w Szwajcarii potwierdziły skuteczność DDT.

Środek owadobójczy	Warunki niespełnione	Warunki spełnione
DDT	2	1,2,4,5,6,7

DDT stosowane jest dziś we wszystkich dziedzinach walki z owadami, jak przy ochronie tkanin, żywności i roślin oraz higienie. Po zapoznaniu się z owadobójczym działaniem DDT dokonano syntezy wszelkich możliwych pochodnych i poddano je odpowiednim próbom, aby zbadać ich skuteczność. Wszelkie próby zawiodły. Działanie dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetanu jest ściśle specyficzne. Najmniejsza zmiana w cząsteczce, pozornie nieznaczna, odbiera jej pierwotną skuteczność.

Pochodne DDT.

Przy zastąpieniu w cząsteczce dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetanu jednego z chlorów w położeniu para przez grupę CH_3 okazuje się, że skuteczność maleje i staje się bardziej ograniczona. Inne modyfikacje cząsteczki DDT (ich nitrowanie, zastąpienie chloru alifatycznego przez brom lub fluor itp.) również obniżają jego działanie toksyczne, które może nawet zniknąć w stosunku do pewnych owadów.

Przy przeprowadzaniu prób stosowano następującą metodę.

Substancję badaną rozpuszczano w acetonie, 10 g, 5 g i 1 g w litrze. Następnie wlewano po

1 cm³ na szalkę Petri'ego i na odpowiednią pokrywę. Po wyparowaniu acetonu szalka i pokrywka zawierały odpowiednio 10 mg, 5 mg, względnie 1 mg substancji. W godzinę po odparowaniu acetonu zamykano w szalce Petri'ego 10—20 owadów w temperaturze 20°, a następnie notowano czas, po upływie którego owady te nie żyły.

Aby oznaczyć wydzielany kwas solny, rozpuszczano 1/100 mola substancji w 250 cm³ alkoholu. Gdy temperatura roztworu zrównała się z temperaturą otoczenia, dolewano 25 cm³ zimnego 1 n KOH i pozostawiano w normalnej temperaturze przez 16 godzin, poczem niezużyty ług edmiareczkowano wobec fenolftaleiny.

Dwufenylo - trójchloroetan, 4,4'-dwubromo-dwufenylo-trójchloroetan, dwumetylo-dwufenyl, dwuetylo-dwufenyl, dwupropylo-dwufenyl i 4-metoksy-dwufenylo-trójchloroetan są bardzo selektywne, 4,4'-dwuoksy-dwufenylo-trójchloroetan i 4,4'-dwuchloro-dwufenylo-czterochloroetan nie posiadają działania toksycznego, natomiast 4,4'-dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetan i 4,4'-dwufluoro-dwufenylo-trójchloroetan działają bardzo silnie na wszystkie badane owady. Wydzielenie wolnego chlorowodoru nie jest równoznaczne z działaniem owadobójczym. Podobnie ma się rzecz z podwójnie podstawionymi pochodnymi dwufenylo-trójchloroetanu: wszystkie są bardzo selektywne, prócz pochodnej m-ksylolu, która nie posiada własności toksycznych w stosunku do badanych owadów. I w tym przypadku nie zanotowano żadnego związku między wydzielaniem wolnego HCl, a działaniem owadobójczym. W tych związkach najmniejsza zmiana w cząsteczce powoduje również zanik toksyczności.

Wszystkie izomery DDT są mało toksyczne, prócz odmiany para-meta, która działa bardzo silnie i przejawia najsilniejsze wydzielanie HCl.

Selektywność jest jeszcze większa dla związków dwuarylo-dwuchloroetanu, natomiast toksyczność ich jest daleko mniejsza, również toksyczność dwuarylo-trójchloroetanu. Nie można ustalić żadnego związku między wydzielaniem wolnego HCl, a toksycznością. W opisanych wyżej warunkach związki dwutolilu wydzielają 0,20 mol% HCl zaś 4,4'-dwuchloro-dwufenylo-dwuchloroetan wydzielą 0,96 mol% HCl mimo o wiele słabszego działania owadobójczego.

Dwuarylowe związki dwuchloroetanu, których rdzenie benzenowe są podwójnie podsta-

wione z obu stron, praktycznie biorąc, nie wykazują żadnej toksyczności.

Dwuarylowe pochodne trójchloroetanowe albo wykazują słabe działanie albo wcale nie działają. Tylko niepodstawiona pochodna oraz związek, zawierający fluor w para położeniu działają selektywnie na niektóre gatunki owadów. Znow brak tu jakiegokolwiek związku między wydzielaniem HCl, a toksycznością. Produkty rozkładu dwuarylo-trójchloroetanów, dwuarylo-dwuchloroetanów i dwuarylo-jednochloroetanów pod działaniem kwasu solnego są mało toksyczne. Należy uważać, aby środki owadobójcze (łącznie z DDT) nie były zanieczyszczone żelazem lub jego związkami, które działają katalitycznie przy wydzielaniu HCl; powoduje to stopniowy zanik działania owadobójczego.

Spośród związków dwuarylo-jednochloroetanu najmocniej działa 4,4'-dwuchloro i 4,4'-fluoro-dwufenylo-jednochloroetan; związek 4,4'-dwumetylo jest dość silnie toksyczny, pozostałe zaś wykazują słabe działanie i dużą selektywność. Grupy arylo-etanów są mniej lub bardziej selektywne. Najciekawsze są bezsprzecznie związki dwutolilu, dwumetaksylolu i dwuortoksyloilu; ten ostatni związek wykazuje silną toksyczność w stosunku do larw much, które są naogół bardzo odporne.

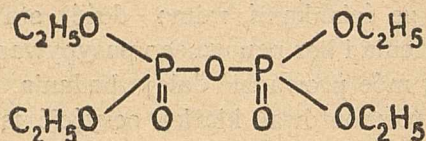
Jasne jest, że wymienione syntezы pochodnych dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetanu nie wyczerpują wszystkich możliwości w tej dziedzinie. Prace badawcze trwają nadal.

Inne organiczne środki owadobójcze.

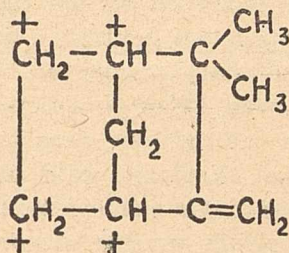
Od czasu wprowadzenia na rynek dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetanu wynaleziono wiele innych środków owadobójczych.

W wielu wypadkach skutecznym okazał się sześciocloro-cykloheksan. Związek ten był już dawno znany, syntezę jego wykonał po raz pierwszy Michał Faraday w 1825 r. (jako mieszaninę izomerów α , β , γ , δ). Przykry zapach przeszkadza jego rozpowszechnieniu.

I. G. Farben wprowadziło podczas wojny sześciocetylo-czterofosfat, w chwili obecnej zastąpiony przez produkt całkowicie amerykański (fabryki Victor Chemical Co); cetero-etylo-py-rofosforan.

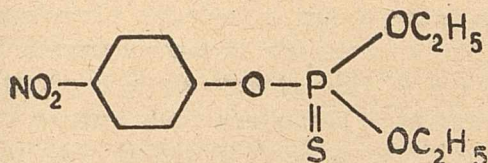


Hercules Powder Co. produkuje chlorowany kamfen o niezupełnie dokładnie ustalonym wzorze.



Podstawienie chlorem następuje prawdopodobnie w miejscu oznaczonym +. Preparat ten stosuje się wyłącznie w walce z owadami, szkodziącymi krzewom bawełnianym.

„Velsicol 1068“, „Chlorodane“ i „Oktachlor“ — to preparaty produkowane przez Velsicol Co i Julius Heyman Corporation. Sumaryczny wzór tego produktu, $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{Cl}_8$ wskazuje, że chodzi o chlorowany dwucyklopentan. Najsilniej działającym środkiem owadobójczym, przewyższającym nawet w wielu wypadkach DDT, jest związek fosforowy, wyprodukowany podczas wojny przez I. G. Farben znany w Niemczech pod nazwą „E 605“ w Ameryce zaś jako „Parathion“. Jest to ester kwasu p-nitrofenylo-dwuetylotiofosforowego o wzorze (5).



Wszystkie wymienione środki owadobójcze spotkały się początkowo z wielkim entuzjazmem; nie wrócono długiego żywota dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetanowi. Obecnie entu-

zjazm ten przycichł. Niektóre z wymienionych insektycydów stosuje się z powodzeniem w pewnych specjalnych przypadkach.

Najciekawszy z nich, E 605, nie może być szerzej stosowany wskutek toksyczności w stosunku do zwierząt ciepłokrwistych; poza tym jest on nieodporny na działanie światła i powietrza. Nie należy go stosować w walce z owadami, przenoszącymi choroby zakaźne.

DDT utrzymuje dotychczas swoją rolę dominującą. Pozycja jego nawet się wzmocniła.

Przyszłość środków owadobójczych.

Żyjemy w epoce walki z owadami - szkodnikami. Dawniej stosowano przeciw nim arszenik lub produkty pochodzenia roślinnego jak pyrethrum, czy rotenon. Dziś mamy do dyspozycji cały szereg produktów syntetycznych. Trudno przewidzieć w jakim kierunku pójdą dalsze prace.

Toksyczność DDT nie jest dotąd wytłumaczona. Najprawdopodobniej działa on na system nerwowy owadów, tak jak pyrethrum. Przyczyn śmierci owadów dotąd nie wytłumaczono, choć pracuje nad tym wiele laboratoriów tak w Ameryce, jak i w Europie. Sprawa komplikuje się jeszcze przez to, że jak się okazało, niektóre owady, jak np. pszczoły są absolutnie niewrażliwe na dwuchloro-dwufenylo-trójchloroetan. Owady odporne utrzymują wyższą temperaturę w swoich ulach i możliwe, że posiadają także wyższą temperaturę ciała; nie tłumaczy to jednak samego zjawiska.

Dziedzina środków owadobójczych jest obszerna i wiele zagadnień czeka tu jeszcze na rozwiązanie. Zapewne z czasem uda się chemikom uzyskać dalsze postępy.

U. S. A.

Nowy system chłodnictwa

H. R. Havemeyer, *Chemical Engineering* 55 (1948) (103).

System chłodnictwa stosujący injektor parowy, a dający temperatury niskie, lecz dodatnie, do prawie 0°C , zyskał już prawo obywatelstwa wszędzie tam, gdzie koszt pary i wody jest dostatecznie niski. W USA stosuje się go już na dość szeroką skalę, chociaż do tej pory wszelkie podręczniki dawały o nim tylko wzmiankę, jako o pewnego rodzaju ciekawostce technicznej. Drugim powodem niestosowania no-

wego systemu był brak zapotrzebowania w fabrykach na tę skalę temperatur — ogólnie rzecz ujmując, termin „chłodnictwo“ sugeruje temperatury poniżej 0°C , podczas gdy nowy system daje temperatury tylko do 0°C .

Zasada działania urządzenia, opartego na nowym systemie, jest następująca: w dobrze izolowanym zbiorniku znajduje się woda, parująca pod wpływem wytworzonej próżni — ciepło potrzebne do odparowania pewnej ilości wody jest pobierane z reszty wody, przez co jej tem-

peratura się obniża. Porównując wielkość ciepła parowania wody z ciepłem właściwym wody, widzimy, że odparowanie małej części powoduje dość duże efekty cieplne, wyrażające się obniżeniem temperatury wody pozostałej. Temperatura ochłodzonej w ten sposób wody zależy od ilości wody odparowanej, zależnej z kolei od wielkości wytworzonej próżni. Próżnię uzyskujemy stosując inżektor parowy i skraplacz barometryczny lub powierzchniowy.

Praca takiego urządzenia jest podobna do pracy normalnej chłodniarki. Zasadniczą różnicą jest brak pełnego obiegu, gdyż odparowana woda z reguły nie jest zwracana. Woda ochłodzona jest bezpośrednio kierowana do systemu chłodzącego, skąd powraca do izolowanego zbiornika urządzenia. Najważniejszym punktem urządzenia jest inżektor parowy, który wytwarzając odpowiednią próżnię, musi też usuwać odparowaną wodę. W wypadkach szczególnych możemy stosować system dwustopniowy.

Całe urządzenie jest proste, do jego działania potrzebujemy: wodę, parę i siłę, do poruszania pomp — jednej do usuwania ochłodzonej wody z izolowanego zbiornika do wymiennika ciepła, stosowanego w danym wypadku, drugiej, cyrkulacyjnej, do skraplacza, trzeciej do usuwania kondensatu, lecz tylko w wypadku stosowania skraplacza powierzchniowego; przy zastosowaniu skraplacza barometrycznego mamy tylko dwie pompy.

Obliczenia są dość trudne, gdyż obejmują dość dużą ilość zmiennych i muszą określić najlepszy wzajemny stosunek poszczególnych czynników: pojemność chłodniczą, temperaturę wody zasilającej, temperaturę użyteczną wody ochłodzonej, jej ciśnienie, minimalne ciśnienie pary oraz jej maksymalne zużycie, maksymalną temperaturę wody chłodzącej w skraplaczu, maksymalną ilość wody, potrzebną do uzupełniania wody cyrkulującej w skraplaczu. Poza tym należy wybrać typ skraplacza: w wypadku zastosowania skraplacza powierzchniowego dochodzi jeszcze ciśnienie, pod którym znajduje się kondensat.

Opisany system wymaga większej ilości wody niż systemy, stosujące chemiczne czynniki

chłodzące (np. SO_2 , NH_3 itp.), jednak w wypadkach, gdy temperatury uzyskiwane wystarczają do danych celów, ma on dużo zalet: za wyjątkiem pomp wodnych nie ma żadnych części ruchomych; ma łatwą kontrolę i działanie jego może być zautomatyzowane; czynnikiem chłodzącym jest woda, która poza taniością, ma takie zalety jak brak smaku, zapachu, uniemożliwia ewentualną eksplozję, gdyż praca odbywa się pod zmniejszonym ciśnieniem; niskie koszty budowy i działania (można stosować parę niskoprężną, a więc nie ma specjalnych wymagań od źródła pary; podgrzaną wodę ze skraplacza można stosować do innych celów); łatwe uruchamianie i zatrzymywanie, całe urządzenie może być zainstalowane zewnątrz budynku; schemat instalacji jest elastyczny i może być łatwo dostosowany do danych warunków.

Wydaje się, że wskutek możliwych do osiągnięcia temperatur, zastosowanie takiej chłodniarki jest ograniczone. Tymczasem tak nie jest. W wielu wypadkach stosuje się chłodzenie wodą, której temperatura jest zależna od pory roku — przy zastosowaniu tej instalacji możemy się od tych zmian zabezpieczyć.

Często stosuje się tę metodę przy procesach absorpcji (np. woda o temp. 50°F absorbuje 50% więcej SO_2 , niż w temp. 75°F); przy destylacji, gdzie chodzi o dokładne rozfrakcjonowanie, np. w przemyśle farmaceutycznym, naftowym itp. W USA stosuje się ją w przemyśle gazowniczym do skraplania wody i smoły w gazie; przy klimatyzowaniu powietrza (air conditioning), a przede wszystkim w przemyśle spożywczym, gdzie mamy do czynienia z całym szeregiem produktów, które mogą być przechowywane przez długi okres czasu w temperaturach trochę powyżej 0° natomiast temperatury poniżej 0° działają szkodliwie. Opisane typy instalacji są np. stosowane w chłodniach wielkich statków pasażerskich.

Zastosowania tego typu chłodniarek są bardzo szerokie i różnorodne, a ich prostota i inne zalety są tak wielkie, że stosowanie ich przestało być jakimś „curiosum“, szczególnie, że w wielu wypadkach wartość ich została sprawdzona w dużej skali technicznej. K. T.

Prenumerata roczna 2000.— zł., $\frac{1}{2}$ roczna 1000

Cena numeru 200.— zł.

PRZEMYSŁ CHEMICZNY

ORGAN CENTRALNEGO ZARZĄDU PRZEMYSŁU CHEMICZNEGO W POLSCE

KOMITET REDAKCYJNY: Prof. Świętosławski Wojciech, Prof. Urbański Tadeusz, Prof. Świderek Marian,

Prof. Leśniński Wacław, Prof. Zmaczyński Aleksander, inż. Zamojski Tadeusz,

Adres Redakcji: Warszawa, ul. Lwowska 17 tel. 8.58.02. Konto w P. K. O. Nr I-4680. Redaktor inż. F. Wałngot

CENA OGŁOSZEŃ: Cała strona 50.000 zł., $\frac{1}{2}$ strony 30.000 zł., $\frac{1}{4}$ strony 20.000 zł., $\frac{1}{8}$ strony 10.000 zł.

Druk. RSW „PRASA“ — Al. Jerozolimskie 85.

B — 89597

