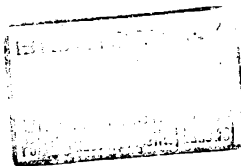


URZĄD PATENTOWY



A 612 13/00



RZECZYPOSPOLITEJ POLSKIEJ

OPIIS PATENTOWY

Nr 21494.

Kl. 30 i, 3.

Catharina Weidner, ur. Ratjen
(Berlin - Charlottenburg, Niemcy).

Środek do dezynfekcji i ochrony roślin oraz sposób jego wytwarzania.

Zgłoszono 25 listopada 1933 r.

Udzielono 13 maja 1935 r.

Pierwszeństwo: 7 grudnia 1932 r. (Niemcy).

Wynalazek niniejszy dotyczy środka do dezynfekcji i ochrony roślin oraz sposobu jego wytwarzania.

Jest rzeczą znaną, że bakterje, grzybki i owady, które mogą być niebezpieczne dla istot ciepłokrwistych i roślin, są w rozmaitym stopniu wrażliwe na pewne środki dezynfekcyjne i chroniące rośliny, czem tłumaczy się duża liczba istniejących najróżnorodniejszych środków tego rodzaju.

Wynalazek niniejszy polega na tem, iż przez stosowanie pewnych substancji dezynfekcyjnych w postaci połączeń osiąga się silne spotęgowanie ich działania w stosunku do działania poszczególnych składników na

najróżnorodniejsze i najbardziej zjadliwe zarazki chorobotwórcze. Pomimo, iż każda z używanych substancji, oddzielnie użyta, działa w rozcieńczonym roztworze mniej lub bardziej zabójczo na bakterje, grzybki i t. d., nie może być jednak uważana za silny środek bakterjobójczy; przy łącznem zaś stosowaniu tych substancji nawet w dużem rozcieńczeniu osiąga się bardzo silną dezynfekcję, a więc szybkie i daleko idące działanie bakterjobójcze. Jest przytem rzeczą korzystną z mieszaniny tych substancji wytworzyć najpierw roztwór stężony, a następnie dopiero rozcieńczyć go w sposób pożądanym. Zgodnie z wynalazkiem stosuje się

w pierwszym rzędzie sole kwasu nadsiarkowego. Przez połączenie ich z substancjami, działającymi redukująco, udaje się znacznie podwyższyć zawartość kwasu w roztworze. To zaś pociąga za sobą jednoczesne odpowiednie spotęgowanie działania dezynfekującego, ponieważ wiadomo, że zwiększenie zawartości kwasu względnie dodanie kwasów do środków dezynfekcyjnych potęguje ich działanie dezynfekujące. Okoliczność, iż przez dodanie do soli kwasu nadsiarkowego substancji, działających redukująco, sole te zostają mniej lub bardziej rozłożone, nie ma tu żadnego znaczenia, ponieważ przytem zostają wytworzone czynne wartości P_H jonów wodorowych, podczas gdy wyswabiający się tlen soli nadkwasu powoduje tworzenie się pewnej dodatkowej ilości kwasu i w danym przypadku powstawanie innego środka dezynfekcyjnego w roztworze. Jak się okazało, silnie rozcieńczone roztwory tak otrzymanego środka działają szczególnie silnie zabójczo na drobnoustroje. Jako substancje dodatkowe, działające redukująco, wchodzi w grę, zgodnie z wynalazkiem, przede wszystkim rodanki. Przez połączenie ich w roztworze z solami kwasu nadsiarkowego wytwarza się działający dezynfekująco kwas tiocyjanowodorowy, a następnie również działający dezynfekująco aldehyd mrówkowy względnie silnie trujący kwas cyjanowodorowy; w ten sposób osiąga się w roztworze silne spotęgowanie działania dezynfekującego i bakterjo- względnie grzybkobójczego.

Zamiast rodanków lub jednocześnie z rodankami można stosować inne środki redukujące, np. sześciometyloczteroaminę lub związki o podobnym działaniu. Jeżeli stosuje się sześciometyloczteroaminę, jako jedyny środek redukujący, to otrzymuje się w roztworze, obok jeszcze niezmienionego kwasu nadsiarkowego, również aldehyd mrówkowy i jednocześnie osiąga się obniżenie wartości P_H , to znaczy zwiększenie zawartości kwasu.

W celu przyspieszenia reakcji w roztworze, mogą być dodane katalizatory, np. sole żelaza, tlenek żelazawy, tlenek żelazowy lub związki o podobnym działaniu. Można jednak w tym samym celu dodać środków, działających egzotermicznie, to znaczy takich, które albo rozpuszczają się w wodzie, wydzielając ciepło, albo wchodzi w reakcję z innymi składnikami tworzącego się roztworu, wydzielając ciepło. Substancją, odpowiednią do tego celu, jest np. bezwodny siarczan magnezu lub węglan magnezu.

Przy stosowaniu rodanków można kierować przebiegiem reakcji tak, że kwas cyjanowodorowy występuje w małych ilościach lub wcale nie wytwarza się, co jest ważne w tych przypadkach, gdy trujące działanie kwasu cyjanowodorowego jest niepożądane, podczas gdy wydzielanie się tego kwasu może być pożądane wówczas, gdy chodzi o zwalczanie szkodników roślinnych, a więc przy zastosowaniu wynalazku do ochrony roślin. Powstrzymanie tworzenia się kwasu cyjanowodorowego daje się uzyskać przez dodanie specjalnych środków redukujących (poza rodankami), wskutek czego wydzielający się tlen nadsiarczanów zostaje związany i wykorzystanie go do tworzenia się kwasu cyjanowodorowego zostaje uniemożliwione. Odpowiednim do tego celu środkiem jest np. kwaśny siarczyn metalu alkalicznego. W ten sposób można, zgodnie z wynalazkiem, wytwarzać na żądanie roztwory, zawierające kwas cyjanowodorowy lub, praktycznie biorąc, roztwory wolne od tego kwasu.

Proponowano już, w celu wytwarzania środków dezynfekcyjnych, poddawać reakcji rodanki z solami kwaśnymi, np. z kwaśnym siarczanem metalu alkalicznego. Jeżeli sole te mają być zmieszane w stanie suchym, to należy do każdego poszczególnego składnika dodać środka, usuwającego wodę względnie zapobiegającego dostępowi wody, w celu zabezpieczenia od bezpośredniego zetknięcia się obu składników mieszaniny, w przeciwnym bowiem razie wystąpi, wskutek

silnego przyciągania wody przez sole rodanowe, przedwczesny rozkład. Również i wówczas, gdy wymienione substancje są przechowywane oddzielnie i razem znajdują się one dopiero w roztworze, silne działanie żrące kwaśnego siarczanu metalu alkalicznego w stanie stałym daje się zauważyć w sposób bardzo nieprzyjemny zarówno na robotnikach, jak i na naczyniach, stosowanych do przechowywania tych środków. W przeciwieństwie do tego, nadsiarczany metali alkalicznych są substancjami bardzo trwałymi i dogodnymi w użyciu. Działanie ich występuje głównie dopiero wówczas, gdy stykają się one w roztworze z substancjami, działającymi redukująco, i wskutek tego ulegają rozkładowi.

Inne zalety środka, będącego przedmiotem wynalazku, stanowią: silne działanie dezynfekcyjne, szybkie rozpoczynanie się tego działania, zwłaszcza w razie dodania substancji przyspieszających, oraz to, że przez odpowiedni dobór substancji umożliwiające jest jednocześnie działanie dezynfekujące w stosunku do różnych rodzajów szkodników.

W przykładach wykonania, opisanych poniżej, został wybrany, jako substancja wyjściowa, nadsiarczan amonu $(NH_4)_2S_2O_8$. Substancje i ich ilości, zastosowane w poniższych sześciu przykładach wykonania, zostały oznaczone dla prostoty literami *a*, *b*, *c*, *d*, *e*, *f*, wobec czego w każdym poszczególnym przykładzie wykonania wystarczy przytoczyć już tylko odpowiednie litery.

<i>a</i> oznacza	2,6	części wagowych	nadsiarczanu amonu,
<i>b</i>	" 0,8	" "	sześciometylenoczteroaminy,
<i>c</i>	" 0,28	" "	węgłanu magnezu,
<i>d</i>	" 0,82	" "	siarczanu magnezu (bezwodnego),
<i>e</i>	" 2,5	" "	rodanku sodowego,
<i>f</i>	" 0,1	" "	siarczanu żelazowego.

Przykład I. Zastosowano substancję *a*

rozpuszczono w 30 cm ³ H ₂ O, następnie dopełniono H ₂ O do 1000 cm ³	w 30 cm ³ H ₂ O proces rozpuszczania endotermiczny	po 5 min rozcieńczono do 1000 cm ³ H ₂ O. Wskaźnik fenoltaleina. 1000 cm ³ roztworu wymaga 10 cm ³ 0,1 n KOH	Miareczkowanie po upływie 192 godz. 1000 mc ³ roztworu wymaga 10 cm ³ 0,1 n KOH
---	--	--	---

Przykład II. Zastosowano substancje *a* + *b*

jak wyżej	w 30 cm ³ H ₂ O proces rozpuszczania endotermiczny	po 5 min dopełniono jak wyżej i miareczkowano 26 cm ³ 0,1 n KOH	Po upływie 240 godzin miareczkowanie jak wyżej. 32 cm ³ 0,1 n KOH; czynny tlen jeszcze obecny (kwas nadsiarkowy niezmieniony).
-----------	--	--	---

Przykład III. Zastosowano substancje: *a* + *b* + *c*

jak wyżej	w 30 cm ³ proces rozpuszczania egzotermiczny	Po 8 minutach dopełniono jak wyżej (roztwór przezroczysty) i miareczkowano 26 cm ³ 0,1 n KOH	Po upływie 192 godzin miareczkowanie jak wyżej 38 cm ³ 0,1 n KOH
-----------	---	---	---

Przykład IV. Zastosowano substancje: $a + b + c + d$

jak wyżej	w 30 cm ³ H ₂ O proces rozpuszczania bardziej egzotermiczny niż w przykładzie III	Po 15 minutach dopełniono jak wyżej (rozczyzn przezroczysty) i miareczkowano 38 cm ³ 0,1 n KOH	Po upływie 192 godzin miareczkowanie jak wyżej 32 cm ³ 0,1 n KOH
-----------	---	---	---

Przykład V. Zastosowano substancje: $a + b + c + d + e$

jak wyżej	w 30 cm ³ H ₂ O proces rozpuszczania bardziej egzotermiczny, niż w przykładach III i IV	Po 3 minutach dopełniono i miareczkowano 112 cm ³ 0,1 n KOH	Po upływie 24 godzin miareczkowanie, jak wyżej, 114 cm ³ 0,1 n KOH
-----------	---	--	---

Przykład VI.

Do rozczynu, wytworzonego według przykładu V i rozcieńczonego do 1000 cm ³ dodano substancji f	i miareczkowano jak wyżej 114 cm ³ 0,1 n KOH	Po upływie 24 godzin miareczkowanie, jak wyżej, 156 cm ³ 0,1 n KOH
---	---	---

Chociaż substancja *b* przy całkowitem rozszczepieniu sama musi zobojętnić substancję *a*, dostarczając kwasu i tlenu, składnik zobojętniający *c*, jak to wskazuje przykład III, nie może jednak obniżyć stężenia kwasu. Nawet po upływie 192 godzin pozostaje ono znacznie powyżej swej początkowej wartości.

Przy reakcji nadsiarczanów zapomocą rodanków względnie przy współudziale rodanków otrzymano następujący wynik.

Na siłę dezynfekcyjną kwasu tiocyjanowodorowego i kwaśnych rozczyń rodanków wskazał już A. Edinger przed kilkoma dziesiątkami lat („Deutsche Medizinische Wochenschrift” 29, 515, 1903). Dopiero znacznie później G. Lockemann i W. Ulrich („Zeitschrift für Hygiene und Infektionskrankheiten”, 1930, str. 387/419) znalazł warunki, w których ta siła dezynfekująca powstaje względnie dochodzi do najwyższego stopnia: niskie wartości p_H wymagają w roztworze tylko nieznacznej zawartości jonów rodanu, aby osiągnąć silne bakterjologiczne właściwości. Zwiększenie zawarto-

ści jonów rodanu w tego rodzaju roztworach znacznie skraca czas, potrzebny do zabicia drobnoustrojów.

Praktyczne jednak wykorzystanie stwierdzenia Edinger’a i szczególnie odkrycia Lockemann’a nie jest bezpośrednio możliwe z powodu łatwego rozpadania się kwasu tiocyjanowodorowego i jego połączeń. Silne kwasy, wykazujące w roztworze stężenia jonów wodorowych o niskiej wartości p_H , nawet przy dodaniu rodanków do roztworu, tracą natychmiast nieco swój charakter kwasowy. Rozczyny stężone tego rodzaju, które stają się zdadne do użytku po rozcieńczeniu, podobnie do wielu innych środków dezynfekcyjnych, nie mogą być wytwarzane bezpośrednio. Odpowiedni w tym przypadku dodatek substancji o małym znaczeniu dezynfekcyjnym (substancje buforowe, służące do utrzymania środków dezynfekcyjnych w stanie trwałym) zmniejsza jonizację czynników składowych i nie tylko nie powoduje pożądanego obniżenia wartości p_H , lecz raczej powoduje szkodliwe jej zwiększenie.

Przy zastosowaniu natomiast wynalazku

niniejszego osiąga się pożądane obniżenie wartości p_H stężenia jonów wodorowych. Poza tem okazuje się, że w roztworze, zawierającym nadsiarczany i rodanek, nietylko powstaje silne stężenie kwasu o niskiej a wskutek tego cennej wartości p_H stężenia jonów wodorowych, lecz że rodanek oddaje ponadto część swej substancji w celu utworzenia formaldehydu lub w danym przypadku również kwasu cyjanowodorowego, co jest rzeczą bardzo pożądaną przy zwalczaniu niektórych szkodników roślinnych.

Przykład VII.

- 4 g nadsiarczanu amonu
- + 1,8 „ czterotioianu sodu
- + 4 „ $NaSCN$
- + 0,01 „ siarczanu żelazowego

rozpuszcza się w 50 cm³ wody. Powstały roztwór wykazuje już po 3 minutach zawartość formaldehydu oraz podniesienie się temperatury z 20°C na 35°C. Po 3 minutach roztwór ten dopełniono wodą do 1000 cm³ i natychmiast miareczkowano w obecności oranżu metylowego, przyczem zużyto 200 cm³ 0,1 n KOH ; po 24 godzinach — 320 cm³ 0,1 n KOH i po 96 godzinach — 408 cm³ 0,1 n KOH . W roztworze tym zawarty jest również kwas cyjanowodorowy.

Przykład VIII.

- 4 g $(NH_4)_2S_2O_8$
- + 1,4 „ $Na_2S_2O_4 \cdot 2CH_2O$
- + 4 „ NH_4SCN
- + 0,01 „ $FeSO_4$

rozpuszcza się w 50 cm³ H_2O . Z roztworu tego najpierw silnie wydziela się SO_2 , a po 3 minutach wydzielanie to ustaje, poczem wydziela się formaldehyd. W tym czasie barwa roztworu zmienia się z żółtej na ciemno czerwoną. Po upływie 5 minut przebieg reakcji dochodzi do swego punktu kulminacyjnego (podniesienie temperatury z 21° do 39°C) i ten punkt przypada mniej więcej na

najmniejszy odcień czerwonej barwy roztworu.

Po dopełnieniu roztworu tego wodą do 1000 cm³ otrzymuje się w obecności oranżu metylowego następujące stężenia: przy miareczkowaniu natychmiast zużyto 370 cm³ 0,1 n KOH ; po 24 godzinach — 376 cm³ 0,1 n KOH . Dodatek soli żelazowych lub żelazowych osiąga tutaj podwójny cel, mianowicie działa 1) jako katalizator i 2) jako wskaźnik punktu kulminacyjnego reakcji, która wkrótce potem jest już zasadniczo skończona. Następnie może być już wykonane rozcieńczenie.

W postaci odmiany sposobu według podanych powyżej przykładów do redukcji nadsiarczanych można jednocześnie z rodankami stosować oprócz wymienionych już związków tlenowych siarki również i inne związki, np. siarczyny, wodosiarczyny lub związki podobne.

Aby osłabić stężenie kwasu w roztworach, można stosować takie środki dezynfekcyjne, które są związane z metalami, zasadami i podobnymi substancjami i zapomocą których dają się wydzielać kwasy, pochodzące z nadsiarczanych. Takimi związkami są, na przykład, fenolan sodowy, sole aromatycznych kwasów sulfonowych i związki podobne.

W celu praktycznego zastosowania tych substancji można je przechowywać w postaci suchej sproszkowanej mieszaniny albo w postaci pastylek, wykonanych z tej mieszaniny, lub też, w razie potrzeby, przechowywać poszczególne substancje oddzielnie w postaci proszku lub pastylek, przyczem w tym przypadku dawki poszczególnych substancji muszą być ilościowo dobrane wzajemnie i odmierzone tak, aby przez zwykłe zsypanie ich ze sobą można było otrzymać w roztworze pożądany środek dezynfekcyjny. Przy wytwarzaniu roztworów tych środków zaleca się, jak to już było wspomniane na początku, aby ze składników najpierw wytwa-

rzany był roztwór stężony, ponieważ w takim roztworze pożądana chemiczna przemiana następuje prędzej, i dopiero po zakończeniu przebiegu tej reakcji otrzymany roztwór był rozcieńczany w stopniu odpowiednim do dezynfekcji względnie w stopniu pożądanym. Można np. postępować w ten sposób, że mieszaninę soli rozpuszcza się najpierw w pięciokrotnej ilości wagowej wody i utworzony w ten sposób roztwór stężony pozostawia się na przeciąg 5 — 10 minut, ewentualnie mieszając go. Natychmiast po dokonaniu żadanego rozcieńczenia otrzymuje się charakterystyczne silne stężenie kwasu. Jeżeli natomiast rozpuścić sole odrazu w dużej ilości wody, to stężenie kwasu w tym roztworze jest na początku słabe, po upływie jednak już krótkiego czasu stężenie to coraz bardziej wzrasta.

Przy wyborze poszczególnych substancyj, przeznaczonych do połączenia, jest rzeczą korzystną używać takich nadsiarczanów, których składniki zasadowe nie tworzą przy przemianie żadnych osadów nierozpuszczalnych, np. nierozpuszczalnych siarczanów, wskutek czego otrzymuje się przezroczyste roztwory. To również dotyczy, oczywiście, zastosowanych soli innych rodzajów, w szczególności np. stosowanych w danym przypadku rodanków.

Zastrzeżenia patentowe.

1. Środek do dezynfekcji oraz ochrony roślin, znamieny tem, że składa się z połączenia nadsiarczanów z solami rodanowemi.

2. Sposób wytwarzania środka do dezynfekcji i ochrony roślin według zastrz. 1, znamieny tem, że nadsiarczany łączy się z solami rodanowemi w roztworze.

3. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że jako substancje redukujące stosuje się rozpuszczalne w wodzie sole rodanowe.

4. Sposób według zastrz. 2 i 3, znamieny tem, że oprócz rodanków stosuje się inne substancje redukujące, np. siarczyny lub wodorosiarczyny.

5. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że dodaje się substancji, przyspieszającej przebieg reakcji.

6. Sposób według zastrz. 2 i 5, znamieny tem, że jako substancje, przyspieszające przebieg reakcji, stosuje się katalizatory i ewentualnie takie substancje, które przy rozpuszczaniu się w wodzie, przy chemicznej przemianie lub w obu przypadkach powodują wydzielanie się ciepła.

7. Sposób według zastrz. 2, 3 i 6, znamieny tem, że jako katalizatory stosuje się takie substancje, które, podobnie jak sole żelaza, tworzą z rodankami związki zabarwione, które mogą służyć za wskaźnik przebiegu reakcji.

8. Sposób według zastrz. 2, znamieny tem, że składniki łączy się najpierw w roztworze stężonym, a następnie otrzymany roztwór rozcieńcza się.

Catharina Weidner,
ur. Ratjen.

Zastępca: Inż. M. Brokman,
rzecznik patentowy.