

Rok 1933

Tom XI

Zeszyt 1—2

# ROCZNIKI FARMACJI

ORGAN POLSKIEGO TOWARZYSTWA  
POPIERANIA NAUK FARMACEUTYCZNYCH  
(„LECHICJA”)

---

Redaktor — Prof. inż. Adam Koss

Redaktor odpowiedzialny — Antoni Ossowski

---

## TREŚĆ ZESZYTU 1—2:

*Stanisław Gębski.* Otrzymywanie preparatów ichtyolowych z surowców krajowych.

WARSZAWA 1933

**Polskie Towarzystwo Popierania Nauk Farmaceutycznych „Lechicja”**, mieszczące się w gmachu Zakładów Farmaceutycznych Uniwersytetu Warszawskiego (Krakowskie Przedmieście 26/28), ma na celu — „popieranie nauk farmaceutycznych oraz okazywanie pomocy farmaceutom, pracującym na polu naukowym lub chcącym poświęcić się karierze naukowej” (§ 2 Statutu).

Składka członkowska z prenumeratą „**ROCZNIKÓW FARMACJI**” włącznie, uchwalona na nadzwyczajnym ogólnym zebraniu Towarzystwa w dniu 17.X.1924, wynosi:

dla członków wspierających 100 zł. rocznie,  
dla członków zwyczajnych 20 zł. rocznie,  
dla członków nadzwyczajnych 5 zł. rocznie (bez „Roczników Farmacji”).

Wpisowe (jednorazowe) 5 zł.

Składki należy wpłacać skarbnikowi na zebraniach lub wносить do P.K.O. na konto czekowe 5389.

---

**Adres Redakcji „ROCZNIKÓW FARMACJI”:**

Warszawa, Uniwersytet, gmach Zakładów Farmaceutycznych, Krakowskie Przedmieście 26/28.

**Adres redaktora odpowiedzialnego:**

Warszawa, Wolska 10, apteka, telefon 617-50.

ROK 1933

TOM XI

# ROCZNIKI FARMACJI

(ANNALES DE PHARMACIE)

ORGAN POLSKIEGO TOWARZYSTWA  
POPIERANIA NAUK FARMACEUTYCZNYCH  
(„LECHICJA”)

Redaktor prof. inż. **Adam Koss**

Redaktor odpowiedzialny **Antoni Ossowski**

Biblioteka Jagiellońska



1003123636

134

WARSZAWA — 1933

## SPIS RZECZY:

- S. Gębski.* Otrzymywanie preparatów ichtyolowych z surowców krajowych . . . . . zes. 1—2, str. 5
- W. Jakubowski.* Smoła bukowa z polskiego Podkarpacia, jej skład i wartość . . . . . zes. 3—4, str. 1

101655

$\frac{11}{11}$  (1933)



435 G 1934/35

Z Zakładu Technologii Chemicznej Środków Leczniczych  
Uniwersytetu Warszawskiego.  
Kierownik prof. inż. A d a m K o s s.

STANISŁAW GĘBSKI.

## Otrzymywanie preparatów ichtyolowych z surowców krajowych.

W S T Ę P.

Z wielu obecnie znanych leków siarkowych bodaj największem zastosowaniem cieszy się t. zw. „ichtyol” oraz preparaty, zbliżone do niego pod względem sposobu otrzymywania, składu chemicznego i działania. „Ichtzol”<sup>1)</sup>, wyrabiany przez firmę Ichtzolgesellschaft Cordes, Hermann i Co, Hamburg, jest preparatem, otrzymywanym z oleju t. zw. „ichtyolowego”, którego dostarczają łupki bitumiczne, znajdujące się głównie w Tyrolu pod Seefeldem (Austria) i w kantonie Tessin (Szwajcaria).

Łupki te pod względem cech zewnętrznych przypominają asfalt; możliwe, że zawarty w nich bitum powstał z rozkładu przedhistorycznych zwierząt i ryb morskich, gdyż odbitki tych ostatnich często spotyka się na łupkach i stąd nazwa „ichtzol”. Surowy olej „ichtyolowy”, w dalszym ciągu niniejszej pracy nazywany olejem tyrolskim, otrzymuje się przez suchą destylację łupków bitumicznych; przytem należy zaznaczyć, że różne sposoby produkcji tego oleju wpływają na jego własności i procentową zawartość w nim związków siarkowych<sup>2)</sup>, a ostatnie mają, jak wiadomo, decydujący wpływ na wartości lecznicze preparatów „ichtyolowych”.

Tak np. H. Z w i n g a u e r<sup>3)</sup> w celu uniknięcia rozkładu prowadzi suchą destylację łupków pod zmniejszonym ciśnieniem z przegrzaną do 400° parą wodną. P l a u s o n<sup>4)</sup> stosuje inną me-

1) R. Schröter, D. R. P. 35216.

2) Plauson E. P. 184292.

3) D. R. P. 216906.

4) jak pod 2.

tość otrzymywania oleju tyrolskiego, mianowicie miele łupek w obecności wody w szybko obracającym młynku; przez odstanie oddziela zawieszinę olejową od składników mineralnych, ogrzewa ją do t 60—70° i przez dodanie elektrolitu (kwas solny i t. p.) oddziela warstwę olejową od wodnej. Olej, otrzymany w ten sposób, odznacza się jakoby wyższą zawartością siarki oraz hydroaromatycznych i nienasyconych związków.

Pod względem fizycznym olej tyrolski jest to ciecz żółto-brunatna, przezroczysta, zlekka fluoryzująca, o przenikliwym odrażającym zapachu, o c. wł. ok. 0,865, wrząca w granicach 100—255°; olej ten, w wodzie prawie nierozpuszczalny, rozpuszcza się całkowicie w alkoholu i eterze, dając roztwór przezroczysty.

Elementarny skład oleju tyrolskiego według Baumann'a i Schotten'a <sup>5)</sup> jest następujący:

C	— 77,25%
H	— 10,52%
S	— 10,72%
N	— 1,10%

Skład chemiczny tego oleju jest dotychczas mało wyjaśniony. Według B. Fischer'a <sup>6)</sup> olej zawiera niewielkie ilości zasad azotowych, głównie pirydynę i chinolinę, względnie ich homologi, a prócz tego ok. 0,8% bliżej niezbadanych kwasów organicznych; fenolów nie wykryto w nim; siarka znajduje się tu głównie w postaci pochodnych tiofenu, których zawartość wg. H. Scheibler'a <sup>7)</sup> wynosi do 50% oleju. Z pośród pochodnych tiofenu wyodrębniono <sup>8)</sup> z oleju tyrolskiego: n-propylo-3-tiofen (t. wrz. 157, 5—159,5°) i izo-propylo-2-tiofen (153—154°); w innych olejach łupkowych znaleziono <sup>9)</sup>: w oleju z Achensee n-butylo-2-tiofen (181—182°), w oleju z Francji południowej trójmetylotiofen (160—163°), metyloetylotiofen, izopropylotiofen.

<sup>5)</sup> Monatsch. prakt. Dermat. 2, (1883), 257.

<sup>6)</sup> Real. Encyclopädie der gesammten Pharmacie.

<sup>7)</sup> B. 48, (1915), 1815; 52, (1919) 1903; Ar. 258, (1920), 70—84.

<sup>8)</sup> H. Scheibler u. M. Schmidt, B. 54, (1921), 139; H. Scheibler u. F. Rettig, B. 59, (1926), 1194—8.

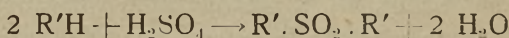
<sup>9)</sup> jak pod 8; B. 48 (1915), 1815.

Pary oleju tyrolskiego barwią kwas siarkowy na fioletowo.

Olej tyrolski już oddawna był używany w Tyrolu jako lek ludowy przeciwko chorobom skórny, lecz początkowo zastosowanie jego w lecznictwie było bardzo ograniczone ze względu na nierozpuszczalność w wodzie; dopiero z chwilą, gdy R. Sch r ö t e r<sup>10)</sup> otrzymał z niego łatwo rozpuszczalny w wodzie sulfoprodukt, olej tyrolski znalazł szeroki popyt, jako produkt wyjściowy do wyrobu t. zw. „ichtyolu”.

Rynkowy „ichtyol” ma wygląd brunatno-czarnej, gęstej cieczy o swoistym przyswędzkowym zapachu i ostrym smaku; ogrzewany, pęcznieje i zwęгла się; z wodą miesza się w każdym stosunku; niezupełnie, lecz w znacznej mierze, rozpuszcza się w alkoholu, trudno w eterze lub benzynie, jest natomiast prawie zupełnie rozpuszczalny w mieszaninie równych objętości alkoholu i eteru. Zawartość siarki ogólnej wynosi w nim ok. 11<sup>0</sup>/<sub>0</sub>.

Lecznicze działanie „ichtyolu” przypisuje się głównie związanej mocno siarce organicznej<sup>11)</sup>, szczególnie t. zw. siarczkowej, t. j. dwuwartościowej —S—, występującej w pochodnych tiofenu; ten rodzaj siarki ma decydujące znaczenie przy ocenie leczniczych wartości „ichtyolu”. Znaczną rolę odgrywają również sulfony, ciała o charakterze nienasyconym<sup>12)</sup>, powstające podczas sulfonowania oleju tyrolskiego w myśl reakcji:



Najmniejszą stosunkowo wartość leczniczą posiadają kwasy sulfonowe, którym B a u m a n n i K a s t<sup>13)</sup> przypisują wzór ogólny  $C_{28}H_{36}S(SO_3H)_2$ ; są one niejako rozpuszczalnikiem dla sulfonów, nierozpuszczalnych w wodzie. Że te sulfony i kwasy posiadają własności lecznicze, dowiódł U n n a<sup>14)</sup> w 1891—1897 latach, wyodrębniwszy jedno i drugie z mieszaniny produktów sulfonowania przez kolejne jej ługowanie początkowo alkoholem, a następnie benzenem, względnie chloroformem, lub eterem; wówczas otrzymuje się z jednej strony alkoholowy roztwór kwa-

<sup>10)</sup> B. 16, (1883) 1105.

<sup>11)</sup> S. F r ä n k e l: Die Arzneimitt. - Synth., (1921), 625.

<sup>12)</sup> Gewerkschaft Messel auf Grube Messel, Darmstadt, D. R. P. 72049.

<sup>13)</sup> Unnas Monatsch. Dermatol. 2.

<sup>14)</sup> P. C. H. 38, 716.

sów sulfonowych, z drugiej—benzenowy, chloroformowy lub eterowy roztwór sulfonów<sup>15)</sup>. „Ichtyol“, właściwie sulfoichtyolan amonowy, został wprowadzony do lekospisów różnych krajów jako lek oficynalny; w myśl wymogów farmakopej winien on zawierać przynajmniej 50% suchej pozostałości, w czym ma być najmniej 16% siarki ogólnej; naturalnie przy badaniu „ichtyolu“ należy brać pod uwagę i to, że siarka występuje w nim jako siarczkowa, sulfonowa i siarczanowa (z siarczanu amonu).

R. Thal<sup>16)</sup>, v. Hayek<sup>17)</sup>, Beckurts i Frerichs<sup>18)</sup>, badając „ichtyol“ i t. p. preparaty, oznaczali w nich następujące cechy: 1) suchą pozostałość, 2) siarkę ogólną, 3) siarkę siarczanową, 4) siarkę sulfonową, 5) siarkę siarczkową, 6) amoniak ogólny, 7) siarczan amonu, 8) popiół.

Poniżej, w tablicy I, II i III podane są wyniki badań Beckurts'a i Frerichs'a nad siedmiu próbkami „ichtyolu“ firmy Cordes, Hermann et Co, Hamburg, pobranymi z różnych źródeł. Rozpatrując tablicę II widzimy, że w suchej substancji „ichtyolu“ znajduje się ok. 19,7% siarki ogólnej, w tem ok. 12,26% siarki siarczkowej i ok. 4,8% sulfonowej, reszta ok. 2,68% — to siarka z siarczanu amonu, którego ilość wynosi przeciętnie ok. 11% suchej substancji.

Z tablic tych również wynika, że skład chemiczny „ichtyolu“, nawet tej samej firmy, ulega nieznacznym wahaniom, niewpływającym jednak na wartość leczniczą produktu (v. Hayek). Wahania te są wynikiem zmiennego składu samego surowca.

Szerokie zastosowanie i stosunkowo wysoka cena „ichtyolu“ firmy Cordes, Hermann et Co zachęciły szereg firm do wypuszczenia preparatów analogicznych. Wszystkie te namiastki „ichtyolu“ można podzielić na dwie grupy:

- 1) preparaty w zupełności zastępujące „ichtyol“,
- 2) preparaty zaledwie zbliżone do „ichtyolu“ swem działaniem.

Grupa 1 przypomina „ichtyol“ zawartością suchej substancji i siarki ogólnej; należące do niej preparaty odpowiadają mniej więcej wymaganiom, stawianym przez farmakopeję „ichtyolowi“

<sup>15)</sup> O. Helmers, D. R. P. 76128.

<sup>16)</sup> Ap. Z. (1906), 431.

<sup>17)</sup> Ph. Ztg. 52, 952—3.

<sup>18)</sup> Ar. 250, (1912), 6—7.



i z tego względu zastępują go; takim preparatem, najczęściej u nas stosowanym, jest „litol” f. Ciba, wyrabiany, jak „ichtyol”, z oleju szwajcarskich łupków bitumicznych.

Do grupy 2 należą preparaty, zawierające o wiele mniej, niż „ichtyol”, suchej substancji i siarki ogólnej, lecz pomimo to zbliżone do niego pod względem sposobu otrzymywania i działania leczniczego, np. „thigenol”, „thiol” i „tumenol”.

„Thigenol” firmy F. Hoffmann-La Roche et Co, Bazylea, jest to według E. S a a l f e l d'a <sup>19)</sup> stężony roztwór soli sodowej sulfokwasów, otrzymanych z nieokreślonego bliżej w literaturze oleju siarkowanego, zawierającego ok. 10% organicznie związanej siarki.

„Thiol” <sup>20)</sup> firmy I. D. Riedel, Berlin, otrzymuje się w ten sposób, że olej gazowy ze smoły z węgla brunatnego siarkuje się w 250°, produkt reakcji uwalnia się od niezmienionych parafin, ługując go alkoholem, i następnie działaniem kwasu siarkowego otrzymuje się sulfokwasy, zbliżone do „ichtyolu” pod względem chemicznym. Thiole te można uwolnić od soli nieorganicznych i innych domieszek przez djalizę.

„Tumenol” <sup>21)</sup> firmy Bayer - Meister Lucius, Leverkusen a/R, bywa otrzymywany z oleju mineralnego o c. wł. 0,860—0,890, który zawiera mniejszy lub większy odsetek siarki i związków nienasyconych; do otrzymywania kw. tumenolosulfonowych służy metody, stosowane przy „ichtyolu”.

Według F r ä n k e l'a <sup>22)</sup> należyte działanie preparatów „ichtyolowych” zależy od trzech warunków, które winny być brane łącznie pod uwagę przy produkcji namiastek „ichtyolu”, są to:

- 1) początkowa zawartość siarki w surowcu, przyczem siarka powinna znajdować się w postaci silnie związanej, lecz nie w formie utlenionej,
- 2) nienasyconosc składników surowca, gdyż tylko związki nienasycone, wiążą się z siarką drobinową, wydzielając siarkowodór; warunek ten jest szczególnie ważny wtedy, gdy

<sup>19)</sup> Therap. Monatsh. 17, 199—204.

<sup>20)</sup> E. J a c o b s o n, D. R. P. 38416, 54501.

<sup>21)</sup> Gewerkschaft Messel auf Grube Messel, Darmstadt, D. R. P. 56401; A. N e i s s e r, Deutsch. med. Wochenschr., (1891), 1258.

<sup>22)</sup> jak pod 11, str. 629.

należy zwiększyć zawartość siarki w surowcu przez siarkowanie go,

- 3) obecność pierścieniowych składników w surowcu, gdyż te łatwo sulfonują się — jest to ich cecha charakterystyczna — podczas gdy związki o łańcuchu otwartym nie sulfonują się wcale, względnie bardzo trudno; należy przytem zaznaczyć, że produkt ostateczny, zawierający niedostateczną ilość kw. sulfonowych, gorzej rozpuszcza się w wodzie.
-

## CZĘŚĆ DOŚWIADCZALNA.

Celem niniejszej pracy było otrzymanie preparatów, zastępujących „ichtyol” lub zbliżonych do niego, z surowców krajowych, jak np.:

- 1) łupek bitumiczny,
- 2) olej z wątroby dorsza (tran polski),
- 3) odpadki rafinowania nafty świetlnej i olejów smarowych,
- 4) oleje roślinne (lniany, makowy),
- 5) destylat smoły lub żywicy drzewnej,
- 6) destylat ropy naftowej,
- 7) destylat smoły pogazowej.

Z powyżej przytoczonych surowców wybrałem najodpowiedniejsze dla mojego celu i oznaczyłem ich charakterystyki; następnie otrzymałem przejściowe produkty siarkowania, a później sulfonowania; sulfoprodukty oczyszczałem i wreszcie badałem fizyczne i chemiczne własności produktów ostatecznych; ponad to były też oznaczone ich własności lecznicze.

Stosownie do wytkniętego celu szczegółowy plan pracy przedstawiał się następująco:

- I. analiza „ichtyolu” i jego namiastek,
- II. wybór i przygotowanie surowców,
- III. oznaczenie niektórych własności fizycznych i chemicznych użytych surowców,
- IV. siarkowanie i oznaczanie procentu siarki w produktach siarkowania,
- V. próby rozdzielenia substancji usiarkowanej i nieusiarkowanej reszty oleju,

- VI. otrzymanie produktów ostatecznych (sulfonowanie i inne czynności),
- VII. analiza otrzymanych produktów ostatecznych,
- VIII. wnioski,
- IX. opis produkcji w skali fabrycznej i schemat aparatury.

### I. ANALIZA „ICHTYOLU“ I JEGO NAMIASTEK.

Analizę tę wykonywałem wg. metod, podanych przez H. Beckurts'a i H. Frerichs'a<sup>23)</sup> z zachowaniem porządku, jak w tablicach I, II i III.

Niżej podaję jedynie opis oznaczania amoniaku i sodu, gdyż przy  $\text{NH}_3$  zmieniłem nieco aparaturę, a sposobu oznaczania sodu u B. i F. wogóle nie znalazłem.

#### *Oznaczanie ogólnej ilości amoniaku.*

Ok. 5 g preparatu rozpuszcza się w 150  $\text{cm}^3$  wody i po dodaniu 10  $\text{cm}^3$  50% -go wodnego roztworu NaOH oraz kawałka cynku oddestylowuje się amoniak, dobrze chłodząc, do określonej ilości (30  $\text{cm}^3$ ) wziętego w nadmiarze  $n/2$  kwasu siarkowego; nadmiar kwasu odmiareczkowuje się  $n/2$  roztworem NaOH przy użyciu metyloranżu, jako wskaźnika.

Z ilości związanego kwasu oblicza się ogólną ilość amoniaku.

Przy oznaczaniu amoniaku natrafiłem na znaczne trudności, związane z własnością silnego pienienia się wodnych roztworów preparatów „ichtyolowych“ podczas ich destylacji, szczególnie wobec łągu.

Początkowo do oznaczeń tych użyłem następującej aparatury: kolba na  $1/2$  l z długą szyjką była zatkana korkiem, przez który przechodziła rurka, zgięta pod ostrym kątem, dalej — chłodnica, przedłużacz i odbieralnik; w czasie destylacji płyn, wrząc, silnie się penił i w pewnym momencie przerzucało go, pomimo zachowywania daleko idących ostrożności. Również nieudatne były próby skorzystania z „mikro“ metody J. B a n g'a<sup>24)</sup>, przystosowanej do oznaczeń „makro“ przez S t. K r a u z e g o<sup>25)</sup>, a pole-

<sup>23)</sup> jak pod 18.

<sup>24)</sup> L. P i n c u s s e n: Mikromethodik, wyd. 3 str. 90.

<sup>25)</sup> Roczniki Farmacji, t. V (1926), zesz. 2.

gającej na odpędzaniu amoniaku za pomocą pary wodnej przy użyciu specjalnej aparatury. W danym razie ciecz przerzucało z łatwością pomimo umieszczenia zwitka szklanej waty w szyjce kolby destylacyjnej. Ostatecznie wróciłem do początkowo użytej aparatury, zwiększywszy tylko objętość kolby z  $\frac{1}{2}$  l na 1 l i zatkawszy szyjkę kolby mniej więcej w połowie jej wysokości zwitkiem szklanej waty; dzięki temu ostrożne odpędzanie amoniaku szło w końcu dość gładko, bez przerzucania.

### Oznaczenie sodu.

W jednej z namiastek „ichtyolu“, mianowicie w „thigenolu“, znajdują się sole sodowe, a nie amonowe, sulfokwasów, i dlatego w celu obliczenia zawartości siarki sulfonowej oznaczałem w tym wypadku całkowitą ilość sodu oraz ilość sodu, przypadającą na chlorek sodowy, którego małe ilości znajdują się w „thigenolu“; z różnicy otrzymywałem ilość sodu, przypadającą na siarkę sulfonową.

Sód oznaczałem odpowiednio przeze mnie zmodyfikowaną metodą L. W. Winklera<sup>26)</sup>.

Przebieg oznaczeń był następujący: 10 g „thigenolu“ spopielałem i popiół ługowałem wielokrotnie gorącą wodą, póki nie otrzymałem 100 cm<sup>3</sup> roztworu; 10 cm<sup>3</sup> tego roztworu, wykazującego odczyn alkaliczny, odparowywałem do sucha i pozostałość badałem spektroskopowo na katjony, przyczem znajdowałem jedynie sód; w roztworze wykrywałem chlorki i siarczany.

Po tych próbach wstępnych oznaczałem całkowitą ilość sodu w sposób następujący:

30 cm<sup>3</sup> badanego przesączu zadawałem 20 cm<sup>3</sup> wody barytowej w celu usunięcia SO<sup>4</sup>, osad odsączałem, przemywałem gorącą wodą i do przesączu wprowadzałem nadmiar dwutlenku węgla, który w tych warunkach strąca bar ilościowo; po odsączeniu osadu i przemyciu go, przesącz zakwaszałem kw. solnym, wyparowywałem do sucha na uprzednio zważonej parownicy, pozostałość zwilżałem kilkakrotnie stęż. kw. solnym i lekko prażyłem, a po ostudzeniu ważyłem. Ze znalezionej ilości chlorku sodowego obliczałem zawartość sodu.

<sup>26)</sup> Lunge Berl. I, (1921), 540; Z. ang. Ch. 29, (1916), 44.

Ilość sodu, związaną w postaci chlorku, oznaczałem w ten sposób, że w 25 cm<sup>3</sup> początkowego roztworu po zakwaszeniu go kw. azotowym strącałem chlorki azotanem srebra; ze znalezionej ilości chlorku srebrowego, obliczałem zawartość chlorku sodowego, a z tego przypadającą nań ilość sodu.

Dzięki uprzejmości firmy Cordes, Hermanni et Co<sup>27)</sup> otrzymałem od niej pewną ilość oleju tyrolskiego, w którym oznaczyłem, zachowując podane wyżej przepisy, siarkę ogólną; znalazłem jej 10,8%. Następnie poddałem całkowitej analizie wzorcowe produkty rynkowe mianowicie: „Ichtyol“ f. Cordes, Hermanni et Co, Hamburg, „Litol“ f. Ciba, „Thigenol“ f. Roche, „Thiol“ f. Riedel, „Tumenol“ f. Bayer-Meister Lucius.

Próbki do analizy pobrałem z oryginalnych dobrze zamkniętych opakowań (po 100 lub 250 g).

Poniżej w tablicy IV, V i VI są podane wyniki moich analiz.

Jak widać z tych tablic, analizowany przeze mnie „ichtyol“ ma skład bardzo zbliżony do próbek, badanych przez Beckurts'a i Frerichs'a, różnice są niewielkie; następnie stosunkowo najwięcej zbliżony do „ichtyolu“ swym składem chemicznym jest „litol“, najczęściej też używany u nas zamiast „ichtyolu“; natomiast pozostałe trzy preparaty różnią się dość znacznie od obydwuch poprzednich, ponieważ zawierają (z wyjątkiem „thigenolu“ Roche'a) naogół o wiele mniej suchej pozostałości, a zwłaszcza siarki ogólnej oraz organicznej (suma sulfonowej i siarczkowej), prócz tego zawierają one też bardzo mało siarczanu amonu.

## II. WYBÓR I PRZYGOTOWANIE SUROWCÓW.

### 1. WYBÓR.

Przy wyborze surowców brałem pod uwagę bądź te, które najwięcej nadają się do celów niniejszej pracy dzięki dużej zawartości związków nienasyconych, bądź te, które zawierają wprawdzie mniej tych związków, lecz przypuszczalnie powinny nadawać się do siarkowania i sulfonowania, a do tej pory nie znalazły szerszego zastosowania w przemyśle.

<sup>27)</sup> na skutek łaskawej interwencji p. dyr. Dra St. Otolskiego.

Z surowców, wymienionych na str. 11, pierwszych dwóch, mianowicie łupków bitumicznych i tranu polskiego nie udało mi się otrzymać, zaś praca nad otrzymywaniem preparatu „ichtyolowego” z odpadków rafinowania nafty i olejów smarowych jest już, według posiadanych informacji, kontynuowana w kraju.

W sprawie łupków bitumicznych zaznaczyć należy, że pokłady ich o znacznej miąższości znajdują się na całym Podkarpaciu; zawarty w tych pokładach materiał bitumiczny jest olbrzymi i przy odpowiedniej eksploatacji mógłby dostarczyć znacznych ilości tak cennych produktów, jak: benzyna, oleje smarowe i t. p.; niestety, polskie łupki zupełnie nie są eksploatowane, i wogóle znamy je mało.

Badał je A. R ó ż y c k i<sup>28)</sup>, zastrzegając się jednak, że przeprowadzone przez niego próby dotyczą przeważnie materiału z warstw powierzchniowych, dlatego otrzymane wyniki nie uprawniają do sądów o wartości pokładów głębszych. Wspomniany autor poddał destylacji 17 prób łupków bitumicznych, oznaczając w nich gaz, wodę, smołę i pozostałość w retorcie. Poza tem rozdestylował również na poszczególne (cztery) frakcje smołę z łupków, bogatszych w nią. Wyniki analiz pozwoliły stwierdzić, że zbadane polskie łupki dają naogół mało smoły, w dodatku ubogiej w destylat 100—250°, odpowiadający olejowi tyrolskiemu, mianowicie: z 1 kg łupków otrzymano ok. 5—6 g rzeczonoego destylatu, co stanowi 0,5% na wagę łupków, podczas gdy łupki z pod Seefeldu zawierają ok. 10% tego oleju.

Ostatecznie zatrzymałem się na następujących surowcach:

1. olej lniany i makowy,
2. „ żywiczny N. 2,
3. „ gazowy,
4. „ neutralny,
5. „ antracenowy.

Oleje: lniany, makowy i antracenowy są surowcami o własnościach ogólnie znanych.

Óleję żywiczny N. 2<sup>29)</sup> jest to wysoko wrzący składnik żywicy sosnowej; według przeprowadzonych przeze mnie doświadczeń

<sup>28)</sup> Sprawozd. Polsk. Inst. Geolog., V, 1—2, 282.

<sup>29)</sup> numeracja firmy „Terebenthen”; olej otrzymałem dzięki uprzejmości p. dyr. M. P o r o w s k i e g o.

ok. 30—35% tego oleju destyluje pod ciśnieniem 15 mm w granicach 220—250°.

Olej gazowy jest destylatem ropy naftowej; według informacji firmy „Oleum”, skąd olej ten otrzymałem, destyluje go ok. 50% między 300—350° pod ciśnieniem zwykłym.

Olej neutralny jest pozostałością t. zw. oleju „średniego” (destylat smoły pogazowej), otrzymywaną po usunięciu z niego destylatów niżej wrzących, fenolów i naftalenu; handlowy olej neutralny zawiera mimo to jeszcze ok. 6% fenolu, oraz naftalen i smołę; według doświadczeń własnych destyluje tego oleju ok. 50% między 200—250° pod ciśnieniem zwykłym.

Wszystkie wymienione oleje-surowce są łatwo dostępne na rynku.

## 2. PRZYGOTOWANIE SUROWCÓW.

Z posiadanych surowców tylko oleje: lniany, makowy i gazowy były dostatecznie czyste, dzięki czemu nadawały się bezpośrednio do dalszych badań, reszta olejów musiała być odpowiednio przygotowana. Przygotowanie polegało na usunięciu zbędnych domieszek i zanieczyszczeń, jak żywica, fenole, zasady, smoła (pak) i inne. W tym celu oleje poddawałem destylacji, następnie traktowałem je wodnym roztworem NaOH w celu usunięcia kwasów i fenolów, wreszcie — słabym kwasem siarkowym w celu usunięcia zasad. Do usuwania fenolów stosowałem, jak przy czyszczeniu benzenu, 9%-wy roztwór ługu sodowego, dodając go porcjami ogółem ok. 2—3% w stosunku do ilości oleju. Zasady usuwałem przeważnie 15%-ym kwasem siarkowym, dodając go, również porcjami, w sumie ok. 2—4% w stosunku do ilości oleju. Stosowanie słabego kwasu miało na celu uniknięcie ewentualnego zesmolenia lub zulfonowania związków nienasyconych.

W celu usunięcia naftalenu, znajdującego się w surowym oleju neutralnym i antracenowym, oleje te po oczyszczeniu wymrażałem, a wydzielony naftalen odcedzałem.

Przed przystąpieniem do przygotowania z olejów surowych większych ilości produktów rafinowanych, przerobiłem szereg prób wstępnych, na podstawie których ustaliłem szczegóły oczyszczania poszczególnych surowców.



*Olej żywiczny:*

Surowy olej traktowałem na gorąco, ciągle mieszając pałeczką szklaną z roztworem NaOH, póki porcja odczynnika nie zabarwiła się zlekką na żółto; wtedy olej przemywałem kilkakrotnie gorącą wodą, usuwając przez to resztki ługu, następnie kilkakrotnie traktowałem go na zimno kwasem siarkowym, znowu płókałem gorącą wodą, suszyłem chlorkiem wapnia i wreszcie destylowałem pod ciśnieniem 10—15 mm, zbierając jedynie destylat 200—238°, gdyż, jak wykazały badania wstępne, wyżej wrzące frakcje po pewnym czasie częściowo krystalizują.

Z 3000 g surowego oleju otrzymałem 1500 g produktu rafinowanego; z tego 950 g stanowiło destylat 200—238° przy 15 mm, a 550 g — resztę w kolbie i straty.

*Olej neutralny.*

Przedewszystkiem olej poddałem destylacji, gromadząc produkt 200—290°; zbieranie wyższych destylatów było niewskazane, gdyż poczynają one już krzepnąć. Otrzymany destylat wymroziłem, część płynną odcedziłem i poddałem rafinacji chemicznej. Rafinowany olej po wysuszeniu rozbiłem na trzy destylaty: 200—230°, 230—250°, 250—280°, poczem w kolbie pozostała reszta, zestalająca się.

Rozdzielenie oleju na wymienione destylaty miało na celu sprawdzenie, czy który z nich nie będzie odpowiedniejszy od pozostałych do otrzymywania pożądaných produktów.

Z 6000 g surowego oleju otrzymałem po pierwszej destylacji produktu 200—290°	5100 g
reszta w kolbie wynosiła ok.	900 g

Z 5100 g produktu 200—290° otrzymałem po jego wymrożeniu 4200 g, które po oczyszczeniu i powtórnem rozdestylowaniu dały:

destylatu 200—230° (ol. neutralny Nr. 1)	1300 g
„ 230—250° ( „ „ Nr. 2)	1220 g
„ 250—280° ( „ „ Nr. 3)	600 g
reszta	300 g
straty	780 g

## *Olej antraceny.*

Surowy olej antraceny otrzymałem w postaci półstałej masy, z której użyłem tylko część płynną po odcedzeniu jej od części zestalonej, składającej się z antracenu i innych związków. Płynną część, t. j. właściwy olej antraceny, poddałem destylacji i zebrałem destylat 210—310°, resztę, jako krystaliczną, odrzuciłem. Destylat 210—310° oczyściłem, jak wyżej i poddałem go powtórnej destylacji na dwa destylaty: 210—230° i 230—290°, mianowicie w celu dokładniejszego wymrożenia naftalenu (p. wrz. 218°), który winien znaleźć się głównie w destylacie pierwszym. Wydajności destylatów, towarzyszące tej przeróbce, były następujące:

Z 3000 g płynnej części oleju antraceny otrzymałem po pierwszej destylacji 1305 g destylatu 210—310°, straty i reszta w kolbie wynosiły 1695 g; z 1305 g destylatu 210—310° po oczyszczeniu pozostało 1100 g, które po drugiej destylacji dały:

destylatu 210—230"	500 g
„ 230—290"	560 g
reszta w kolbie	40 g

Po odrębnym wymrożeniu każdego z powyższych dwóch destylatów, następnie zmieszaniu ich i trzeciej destylacji ostatecznie otrzymałem gotowego oleju 870 g.

Jak widać, odpowiednie przygotowanie tego surowca spowodowało bardzo duże straty.

### *III. OZNACZENIE NIEKTÓRYCH WŁASNOŚCI FIZYCZNYCH I CHEMICZNYCH UŻYTYCH SUROWCÓW.*

Dla orientacji oznaczyłem niektóre charakterystyki fizyczne i chemiczne tych surowców, a mianowicie: ciężar właściwy, liczbę jodową w/g H ü b e l'a i procent siarki, Z tablicy VII, w której podałem wyniki tych oznaczeń, widać, że wszystkie użyte do dalszych badań surowce zawierają mniej lub więcej związków nienasyconych, lecz bardzo mało siarki.

#### IV. SIARKOWANIE I OZNACZANIE PROCENTU SIARKI W PRODUKTACH SIARKOWANIA.

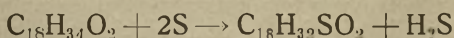
W literaturze znalazłem prace Baumanna i Kletta<sup>30)</sup>, Fromm'a i Acher'ta<sup>31)</sup>, L. Szperla<sup>32)</sup> z współpracownikami, których autorzy badali działanie siarki na poszczególne związki organiczne, między innymi np. na stilben.

Jednak prace, dotyczących działania siarki na oleje, takie same, jak użyte w niniejszej pracy lub analogiczne, jest bardzo mało; przytem w pracach tych, jako przeważnie objętych ochroną patentową, nader niejasno podano pochodzenie użytych olejów oraz szczegóły ich siarkowania.

Jak podaje E. Jacobsen<sup>33)</sup>, działanie siarki na oleje mineralne jest zależne od budowy ich głównych składników, mianowicie: oleje, składające się z węglowodorów nasyconych, nie reagują z siarką nawet w temperaturze wrzenia; jeżeli natomiast w skład olejów wchodzi węglowodory nienasycone, wówczas reakcja z siarką ma miejsce, i wywiązuje się siarkowódór.

Działanie siarki na oleje roślinne jest nieco odmienne i wg. Altschul'a<sup>34)</sup> oraz O. Langkopf'a<sup>35)</sup> zależy od temperatury, np.: przy ogrzewaniu siarki z olejem lnianym do 100° żadna reakcja nie następuje, siarka tylko rozpuszcza się w oleju i po ostygnięciu ponownie krystalizuje z roztworu; przy ogrzewaniu do 160° jakoby powstają produkty addycyjne, wreszcie powyżej 175° — produkty podstawienia, przyczem w ostatnim wypadku wydziela się obficie siarkowódór.

Wymienieni ostatnio autorzy tłumaczą działanie siarki na kwasy tłuszczowe, np. na olejowy, w sposób następujący<sup>36)</sup>:



Natomiast Baumann i Klett otrzymali, jako skutek siarkowania stilbenu, pochodną tiofenu i siarkowódór, mianowicie:

<sup>30)</sup> B. 24, (1891), 3312.

<sup>31)</sup> B. 36, (1903), 535.

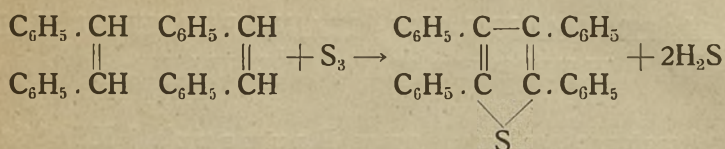
<sup>32)</sup> Roczniki Chemji, 6 (1926), 728; 12, (1932), 478.

<sup>33)</sup> D. R. P. 38416.

<sup>34)</sup> Z. ang. Ch. (1887), 208.

<sup>35)</sup> Ph. Ztg. (1900), 164.

<sup>36)</sup> G. Hefter, (1910), 3, 431.



Ponieważ w produktach podstawienia siarka jest związana silniej, niż w addycyjnych, a w niniejszej pracy właśnie chodziło o wytworzenie trwałych usiarkowanych związków, przeto siarkowanie prowadziłem przy temperaturach wyższych.

Że granice temperatury siarkowania były dobrane należyście, dowodzą tego właśnie prace Baumann'a i Klett'a oraz Szperla, z którymi zapoznałem się szczegółowo już po usiarkowaniu użytych tu olejów: B. i Kl. siarkują stilben w temp. 250°, Szperl różne związki organiczne w t 200°.

Przy siarkowaniu przytrzymywałem się naogół wskazówek, podanych przez Fr. Kobbego<sup>37)</sup> dla oleju lnianego; oczywiście wprowadziłem przytem drobne zmiany, wynikające z odmiennej temperatury wrzenia poszczególnych surowców oraz warunkujące otrzymanie produktów z 10-ciu % siarki i więcej, ponieważ olej tyrolski zawiera jej właśnie ok. 10%.

Plan siarkowania przedstawiał się w ogólnych zarysach następująco:

- 1) oleje siarkowałem w różnych warunkach, jak o tem mowa niżej, starając się otrzymać półfabrykaty w postaci mniej lub więcej gęstej jednolitej masy; otrzymywane półfabrykaty numerowałem według kolejności przeprowadzanych prób;
- 2) wszystkie siarkowane oleje analizowałem na zawartość siarki po odstaniu się ich i opadnięciu ew. powstałej podczas siarkowania piany, t. j. po ulotnieniu się resztek siarkowodoru; z zestawienia wyników analizy szeregu prób wyciągałem odpowiednie wnioski. Zawartość siarki w otrzymanych półproduktach podaje tablica VIII; szczegóły znajdują się przy opisie siarkowania poszczególnych olejów;
- 3) większą ilość oleju siarkowanego przygotowywałem w spo-

<sup>37)</sup> D. R. P. 64423.

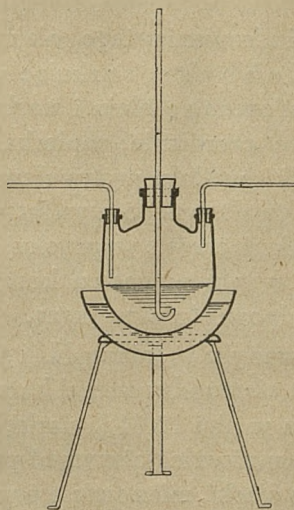
sób, według którego otrzymałem przy próbach wstępnych produkt najodpowiedniejszy.

Przebieg siarkowania obserwowałem, notując:

- 1) temperaturę początku reakcji chemicznej (lekkie żółknięcie papierka ołowiawego od śladów  $H_2S$ ),
- 2) temperaturę pienienia się cieczy, jako objaw końca reakcji (natychmiastowe czernienie papierka ołowiawego wskutek gwałtownego wywiązywania się  $H_2S$ ),
- 3) całkowity czas siarkowania,
- 4) wydajność produktu siarkowania.

Z wyjątkiem oleju lnianego i makowego, pozostałe surowce, siarkowane w stosunku 6 cz. oleju i 1 cz. siarki, nie wiązały wszystkiej dodawanej siarki, którą też po ostudzeniu i odstawieniu produktów siarkowania usuwano, sącząc je przez świecę Chamberland'a.

Siarkowanie olejów wykonywałem w specjalnej aparaturze, przedstawionej na rys. 1.



Rys. 1.

Do dwulitrowej (lub mniejszej) kolby z trzema szyjkami wsypywałem siarkę, wlewałem olej i wszystko stawiałem na kąpieli olejowej; środkową szyjkę kolby zatykałem korkiem, w którym umieszczałem szklane mieszadło, poruszane mechanicznie; boczne szyjki zatykałem również korkami, przez

które były przetknięte rurki szklane; przez jedną, prawie sięgającą powierzchni oleju, dopływał powoli strumień gazu, w atmosferze którego wykonywałem siarkowanie, przez drugą—uchodziły gazy odlotowe. Po zmontowaniu aparatury ogrzewałem kąpiel, puszczając jednocześnie w ruch mieszadło; siarka stopniowo rozpuszcza się, ciecz ciemnieje, i zaczyna się reakcja chemiczna — papierek ołowiawy lekko żółknie; w pewnej chwili ciecz zaczyna wrzeć lub pienieć się silniej czy słabiej, i wywiązuje się gwałtownie lub tylko obficie siarkowodór; gdy ten moment nastąpi, siarkowanie jest skończone; wówczas należy zgasić palnik i wyczekać, póki wszystek siarkowodór nie ulotni się.

### *Olej lniany.*

Fr. K o b b e siarkuje olej lniany, ogrzewając powoli mieszaninę 6 cz. oleju z 1 cz. siarki; jak podają źródła, gwałtowne wywiązywanie siarkowodoru następuje u niego zwykle w t 230°.

Przystępując do siarkowania tego oleju, przedewszystkiem sprawdziłem dane K o b b e'g o, siarkując w identycznych warunkach taką samą mieszaninę oleju i siarki. Po skończonej reakcji (natychmiastowe czernienie papierka ołowiawego) kolbę wyjmowałem z kąpeli i produkt wylewałem na parownicę, gdyż olej lniany, wskutek gwałtownego wywiązywania się siarkowodoru, pod koniec reakcji często wypryskuje z naczynia, powodując straty; to też w tym wypadku korzystniej jest brać do siarkowania kolbę odpowiednio większą.

Otrzymany siarkowany olej lniany N. 1 jest to jednolity półpłynny gęsty produkt ciemno-brunatnej barwy o swoistym zapachu; analiza wykazała w nim 10,74% siarki, t. j. tyle, co w oleju tyrolskim. Próbowałem również otrzymać produkty siarkowania z wyższą zawartością siarki, mianowicie przez użycie większych jej ilości stosunkowych, niż 6 : 1; przypuszczałem, że tą drogą otrzymam po sulfonowaniu cenniejszy preparat ostateczny; w wyniku tych prób otrzymałem produkt Nr. 2 i Nr. 3.

Produkt Nr. 2 był jednolity i zaledwie nieznacznie gęstszy od Nr. 1, podczas gdy produkt Nr. 3 nie nadawał się do dalszej przeróbki, jako niejednolity, kauczukowaty.

Przygotowałem znaczniejszą ilość produktu Nr. 2 ponieważ

analiza wykazała w nim większy procent siarki, niż w Nr. 1; ten produkt oznaczyłem jako Nr. 4<sup>38</sup>).

### *Olej makowy.*

Już przy próbach wstępnych zauważyłem, że reakcja siarkowania przebiega z tym olejem o wiele spokojniej, niż z lnianym, prawdopodobnie wskutek mniejszej zawartości związków nienasyconych; taki wniosek należy wyciągnąć już z zestawienia liczb jodowych tych olejów (tabl. VII).

Do wstępnych prób użyłem małych porcyj tego surowca, gdyż początkowo udało mi się otrzymać tylko niewielką jego ilość. Oto jedno z doświadczeń udatnych, wykonane na małą skalę: wzięłem 8,6 g oleju i 1,4 g siarki; olej z siarką ogrzewałem, jak zwykle; zapienienie nastąpiło b. szybko przy t łaźni olejowej. Otrzymany produkt Nr. 1 w postaci ciemno-brunatnej półpłynnej, jednolitej masy zawierał 11,41% siarki; w ten sam sposób otrzymany, lecz w większej ilości produkt Nr. 2 zawierał 11,52% siarki; wreszcie Nr. 3, otrzymany w nieco inny sposób, zawierał jej 14,38%.

### *Olej żywiczny.*

Wzięłem 120 g oleju i 20 g siarki.

Obfite wywiązywanie się siarkowodoru nastąpiło b. szybko przy t łaźni olejowej, przyczem ciecz pieni się słabo. Po ostudzeniu produktu reakcji część siarki wytrąciła się samorzutnie; sączenie przez świecę Chamberland'a postępowało bardzo powoli, nawet po ogrzaniu produktu do kilkudziesięciu stopni z powodu znacznej lepkości substancji; zresztą z przesączu po dłuższem odstawianiu wytrącało się znowu nieco siarki wskutek spadku jej rozpuszczalności w niższej temperaturze.

Otrzymany produkt Nr. 1 zawierał 5,86% siarki. W celu sprawdzenia, czy czas siarkowania nie wpływa na wzrost zawartości siarki w oleju, siarkowałem talką samą, co poprzednio, mieszaninę w ciągu znacznie dłuższego czasu. Otrzymałem produkt Nr. 2, który po długotrwałem odstawianiu w chłodnym miejscu i odsączeniu wytrąconej siarki zawierał jej tylko 2,97%.

<sup>38</sup>) patrz tabl. VIII.

Również próbowałem ogrzewać mieszaninę oleju i siarki nieco krócej, lecz otrzymany produkt Nr. 3 zawierał tylko 3,73% siarki, t. zn. więcej od Nr. 2, lecz mniej od Nr. 1. Wobec tego przygotowałem większą ilość produktu, jak Nr. 1 z 1000 g oleju i 166 g siarki. Otrzymany produkt Nr. 4 zawierał 5,99% siarki; nie sączyłem go przez świecę, lecz po długotrwałem odstawianiu w chłodnem miejscu, przecedziłem ostrożnie przez płótno, starając się nie poruszyć siarki, osiadłej na dnie naczynia.

### *Olej gazowy.*

Wziąłem 120 g oleju i 20 g siarki.

Obfite wywiązywanie się siarkowodoru nastąpiło b. szybko przy t. łaźni olejowej; ciecz wrze, lecz nie pieni się, zapewne wskutek małej zawartości związków nienasyconych w oleju pierwotnym.

Otrzymany produkt Nr. 1 po długotrwałem odstawianiu i przesączeniu przez świecę zawierał 5,95% siarki. Produkt ten ma mniejszą lepkość od siarkowanych olejów lnianego, makowego i żywicznego, dlatego sączy się dosyć łatwo.

Ponieważ w opisanem doświadczeniu tylko część siarki została związana, a pozostała wytrąciła się po ostudzeniu produktu, próbowałem, jak przy oleju żywicznym, otrzymać olej gazowy, bogatszy w siarkę, przez znacznie dłuższe ogrzewanie mieszaniny tych samych stosunkowych ilości oleju i siarki (6 : 1); okazało się przytem, że pewna część produktu zestaliła się, prawdopodobnie powstały związki spolimeryzowane (przez siarkę).

Ze 140 g początkowej mieszaniny otrzymałem:

produktów zestalonych	ok. 35 g,
produktu ciekłego Nr. 2	ok. 72 g.

Produkt Nr. 2 zawierał 3.36% siarki.

Również próbowałem taką samą mieszaninę (6 oleju + 1 siarki) ogrzewać o połowę krócej, niż poprzednio; w rezultacie poczęły się ukazywać na powierzchni mieszaniny produkty zestalone, wskutek czego dalsze ogrzewanie zarzuciłem.



Ostatecznie przygotowałem większą ilość produktu, jak Nr. 1, mianowicie z 1200 g oleju i 200 g siarki; otrzymałem produkt Nr. 3 z zawartością 6,24% siarki.

### *Olej neutralny.*

Jak podałem wyżej, olej neutralny rozbiłem na trzy destylaty. Jakkolwiek już liczby jodowe tych destylatów wskazywały, że nie różnią się one zbytnio między sobą pod względem zawartości związków nienasyconych, a więc zapewne i pod względem zdolności wiązania siarki,—pomimo to siarkowałem odrębnie każdy z destylatów: 200—230°, 230—250° i 250—280° (str. 17) podobnie, jak olej gazowy. Aparaturę, służącą do siarkowania, zmieniłem o tyle, że środkową szyjkę kolby zamknąłem chłodnicą zwrotną z powodu stosunkowo niskich punktów wrzenia destylatów i długą os mieszałą wprowadziłem do kolby poprzez chłodnicę.

Wziąłem każdego destylatu po 120 g i siarki po 20 g. Obfite wydzielanie się siarkowodoru nastąpiło b. szybko, przy t łaźni olejowej; ciecze wrą, lecz nie pienią się; po ostudzeniu i długo-trwałem odstawaniu produktów w chłodnym miejscu siarkę niezwiązaną odsączyłem, jak zwykle, a w produktach siarkowania oznaczyłem zawartość siarki.

Wyniki oznaczeń były następujące:

z destylatu 200—230°	otrzymałem produkt N. 1	z zawart. 7,12% S.
" " 230—250°	" " N. 1	" " 7,26% "
" " 250—280°	" " N. 1	" " 6,15% "

Dłuższe ogrzewanie mieszanin tych samych ilości oleju i siarki dało naogół, jak przy oleju żywicznym i gazowym, produkty, uboższe w nią, co wskazuje załączona tablica:

DESTYLAT	200 — 230°	230 — 250°	250 — 280°	U w a g i
Prod. Nr. 1 . . .	7.12	7.26	6.15	} % siarki
" Nr. 2 . . .	4.94	4.24	3.45	
" Nr. 3 . . .	8.54	4.49	3.62	

Jak widać z tego zestawienia, jedynie produkt Nr. 3 z destylatu 200—230° zawiera nieco więcej siarki, niż produkty Nr. 1, prawdopodobnie skutek niezupełnego wytrącenia siarki niezwiązanej.

Ponieważ stosunkowo najbogatsze w siarkę produkty (Nr. 1) wykazują niewielką różnicę jej zawartości, przeto dzielenie tego oleju na poszczególne destylaty okazało się rzeczywiście zbędne. To też siarkowałem olej neutralny oczyszczony, lecz nierozbity na destylaty, jak Nr. 1; do siarkowania wziąłem 1200 g oleju i 200 g siarki; otrzymałem produkt Nr. 4 z zawartością 7,24% siarki.

### *Olej antracenyowy.*

Wziąłem 120 g oleju i 20 g siarki.

Obfite wywiązywanie się siarkowodoru nastąpiło b. szybko przy t łaźni olejowej, ciecz wrze, lecz nie pieni się. Otrzymany produkt Nr. 1 po długotrwałym odstawaniu i przesączeniu przez świecę zawierał 4,33% siarki.

Produkt Nr. 2, otrzymany przez znacznie dłuższe ogrzewanie takiej samej mieszaniny, zawierał tylko 2,72% siarki, a Nr. 3, otrzymany po krótszym ogrzewaniu, 6,06%, t. zn. więcej, niż każdy z poprzednich. Wobec powyższego przygotowałem większą ilość produktu wg. przepisu Nr. 3, mianowicie z 500 g oleju i 85 g siarki, lecz otrzymany produkt Nr. 4 zawierał tylko 4,37% siarki, t. j. mniej od produktu Nr. 3, prawdopodobnie wskutek dłuższego odstawania, a zatem tu się wyjaśniło, że produkt Nr. 3 był zbyt wcześnie odsączony.

Rozpatrując wyniki siarkowania olejów należy stwierdzić:

1. tylko olej lniany i makowy dają produkty siarkowania z zawartością siarki powyżej 10%, pozostałe zawierają jej o wiele mniej;
2. olej żywiczny, gazowy, neutralny i antracenyowy, siarkowany dłużej, daje produkt siarkowania przeważnie uboższy w siarkę.

Z tego wynika, że zbyt długi okres siarkowania przy bądź co bądź wysokiej temperaturze łaźni olejowej wpływa ujemnie na zawartość siarki, prawdopodobnie wskutek rozkładu w tej temperaturze pierwotnie powstałych związków siarki z olejem.

Za wnioskiem tym przemawiają również wyniki prac F r o m-

m'a i A c h e r t'a oraz S z p e r l a (str. 19): wg. doświadczeń, przeprowadzonych przez tych autorów, związki usiarkowane już podczas siarkowania, względnie podczas suchej destylacji, rozpadają się na produkty uboższe w siarkę lub nawet bezsiarkowe i siarkowodór.

## V. PRÓBY ROZDZIELENIA SUBSTANCJI USIARKOWANEJ I NIEUSIARKOWANEJ RESZTY OLEJU.

Wobec stosunkowo małej ilości siarki, związanej przez oleje: żywiczy, gazowy, neutralny i antraceny, było widoczne, że siarkowaniu uległa tylko część składników tych olejów, którą należałoby wyodrębnić, np. w sposób, podany przez E. J a c o b s e n ' a <sup>39)</sup>). Autor ten siarkuje olej t. zw. gazowy ze smoły z węgla brunatnego i otrzymany produkt reakcji łąguje alkoholem, do którego rzekomo przechodzą tylko związki usiarkowane, a następnie alkohol odpędza. Analogicznie postąpiłem w niniejszej pracy, próbując wyodrębnić z wymienionych olejów siarkowanych związki usiarkowane drogą łągowania różnymi rozpuszczalnikami organicznymi, jak: aceton, alkohol etylowy 95°, benzen, benzyna 0,712 (wrz. 65—130°), chloroform i eter; przypuszczałem, że rozpuszczalniki te wylugują bądź związki usiarkowane, bądź resztki niezmiennego oleju.

Przedewszystkiem przeprowadziłem szereg prób wstępnych na rozpuszczalność olejów niesiarkowanych w tych cieczach. W tym celu do 1 cz. badanego oleju dodawałem stopniowo aż do rozpuszczenia 1/2, 1, 2 i t. d. cz. danego rozpuszczalnika. Podobnie postępowałem z olejami siarkowanymi z tą różnicą, że mieszaninę oleju i rozpuszczalnika wirówkowałem z chwilą zmętnienia w celu dokładniejszego oddzielenia dwóch warstw cieczy.

Wyniki prób podaję w tablicy IX-a i IX-b; jak widać, wszystkie badane oleje wyjściowe i siarkowane rozpuszczają się całkowicie w benzenie, benzynie, chloroformie i eterze; tylko względem acetonu i alkoholu 95°-go zachowanie się badanych olejów jest odmienne, co szczegółowo zaznacza tablica IX-a i IX-b.

Tablicę należy odczytywać w sposób następujący: np. olej żywiczy niesiarkowany, w rubryce aceton są cyfry 1 : 3; oznacza

<sup>39)</sup> D. R. P. 38416.

to, że 1 cz. oleju rozpuszcza się w 3 cz. acetonu, to samo wyjaśnienie dotyczy alkoholu oraz olejów siarkowanych.

Do sprawdzenia, czy rozpuszczalnik łąguje związki usiarkowane, czy też resztki oleju, nadawały się głównie siarkowane oleje żywiczny i gazowy, gdyż pierwszy tylko częściowo rozpuszcza się w alkoholu (1 : 1), a drugi w acetonie (1 : 1) oraz w alkoholu (1 : 1); a więc łągowałem olej żywiczny siarkowany N. 1 alkoholem 95<sup>o</sup>-wym, a olej gazowy siarkowany N. 1 acetonem oraz alkoholem. Wyniki prób podaje tabl. X.

### *Olej żywiczny.*

Wziąłem oleju N. 1 (tabl. VIII) 5 g. Do próbówki z olejem dodawałem porcjami czterokrotnie po 2,5 g alkoholu i po każdorazowym skłóceniu oraz odstaniu się dwóch warstw, zebrałem pipetą warstwę alkoholową. Z roztworu po odparowaniu alkoholu otrzymałem 2,5 g oleju z 2,47% siarki. Reszta poalkoholowa, po odparowaniu śladów rozpuszczalnika, otrzymana w ilości 2 g oleju, zawierała 7,01% siarki.

### *Olej gazowy.*

*Ługowanie acetonem.* Wziąłem oleju N. 1 (tabl. VIII) 10 g. Do małego rozdzielacza z olejem dodawałem porcjami trzykrotnie po 10 g acetonu; zauważyłem, że każda następna warstwa acetonowa była jaśniejsza. Postępując analogicznie, jak z olejem żywicznym, otrzymałem z acetonowego roztworu 2,5 g oleju z 4,62% siarki, z reszty poacetonowej 6 g oleju z 6,69% siarki.

*Ługowanie alkoholem.* Wziąłem oleju N. 1 5 g. Do próbówki z olejem dodawałem porcjami sześciokrotnie po 2,5 g alkoholu (do słabo-żółtego zabarwienia warstwy alkoholowej), dalej postępowałem, jak poprzednio; z roztworu alkoholowego otrzymałem 1 g oleju z 4,60% siarki, z reszty 3 g oleju z 6,39% siarki. Tablica X, zawierająca zestawienie wyników, wskazuje, że jakkolwiek przez łągowanie otrzymałem części olejów, bogatsze w siarkę, niż poddane badaniom oleje siarkowane, jednak wynik zabiegu jest stosunkowo nikły, gdyż nie osiągnąłem zupełnego rozdzielania olejów siarkowanych na część bezsiarkową i usiarkowaną; z tego powodu metodę tę zarzuciłem tembardziej, że w skali technicznej byłaby ona zbyt kosztowna.

## VI. OTRZYMANIE PRODUKTÓW OSTATECZNYCH.

(sulfonowanie i inne czynności)

R. Schröter<sup>40)</sup>, wynalazca „ichtyolu“, otrzymał go w sposób następujący: 1 cz. oleju tyrolskiego, uwolnionego od zasad, kwasów i substancyj zesmolonych, sulfonował 2 częściami stęż. kwasu siarkowego, produkt reakcji wysalał nasyconym na zimno roztworem chlorku sodowego, wysolony „kwas sulfoichtyolowy“, po przepłókaniu wodą i usunięciu niezulfonowanego oleju, rozpuszczał w amoniaku, roztwór poddawał djalizie w celu usunięcia soli nieorganicznych, wreszcie zagęszczał na kąpieli wodnej, względnie w próżni, do zawartości ok. 40% wody.

Jest to zasadniczy sposób otrzymywania preparatów tego typu; niestety, jego opis jest niekompletny, gdyż, jak to zwykle bywa przy patentach, nie podano temperatury, czasu i innych warunków sulfonowania.

E. Jacobsen<sup>41)</sup>, Fr. Kobbe<sup>42)</sup>, Chemnitius<sup>43)</sup> wzorowali się w swych pracach nad otrzymaniem preparatów „ichtyolowych“ na przepisie Schröter'a, zmieniając w miarę potrzeby warunki sulfonowania, zależnie od własności użytego oleju.

Np. E. Jacobsen otrzymuje t. zw. „thiole“, sulfonując 1 cz. siarkowanego oleju ze smoły z węgla brunatnego jedną częścią stęż. kw. siarkowego o c. wł. 1.844, poza tem dalej postępuje wg. Schröter'a.

Fr. Kobbe w celu otrzymania kwasu t. zw. tiolinowego sulfonuje w kąpieli wodnej przy t ok. 80 — 100° 1 cz. siarkowanego oleju lnianego dwiema częściami stęż. kw. siarkowego o c. wł. 1.84 tak długo, póki nie ustanie wydzielanie się bezwodnika siarkawego, a mieszanina nie będzie jednolitą lepką masą, która po wyługowaniu resztek kwasu wodą i wysuszeniu ma przedstawiać ciemno-brunatny proszek, nierozpuszczalny w wodzie i zawierający ok. 14% siarki ogólnej.

Fr. Chemnitius bierze na 1 cz. oleju łupkowego (tyrol-

<sup>40)</sup> D. R. P. 35216; B. 19, (1886), III, 275.

<sup>41)</sup> D. R. P. 54501.

<sup>42)</sup> D. R. P. 64423.

<sup>43)</sup> P. C. H. 32, (1929), 501.

skiego, względnie wirtemberskiego) nawet 4 cz. stęż. kw. siarkowego i wykonywa sulfonowanie w t 60° (temp. oleju) w ciągu 2 — 3 godzin; autor ten do wysalania otrzymanych sulfoproduktów nie stosuje roztworów soli, jak Schröter, lecz mieszaninę soli, wody i lodu, biorąc na 10 cz. oleju wyjściowego 3 cz. NaCl, 20 cz. wody i 20 cz. lodu; dalej postępuje wg Schrötera.

Jak widać z powyższych przepisów, stosunek ilości oleju i kwasu, wziętych do sulfonowania, jest różny; zmienna bywa również moc kwasu, np. jeden z patentów<sup>41)</sup> głosi, że na 1 cz. oleju żywicznego bierze się 1 cz. kw. siarkowego z zawartością SO<sub>3</sub>.

Wysalanie, stosowane przez przytoczonych autorów, miało na celu wytrącenie sulfoproduktów i uwolnienie ich od nadmiaru kwasu, który przechodził do roztworu; przez djalizę usuwali oni sole nieorganiczne — resztki NaCl, nadmiar (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. O. Helmers<sup>45)</sup> zamiast djalizy, zalecanej przez R. Schrötera, stosuje nieco odmienny sposób oczyszczania produktów sulfonowania, mianowicie po wysoleniu i rozpuszczeniu ich w amoniaku, roztwór wyparowuje do sucha, a pozostałość po sproszkowaniu ługuje mieszaniną alkoholu i eteru: w alkoholu rozpuszczają się kwasy sulfonowe, w eterze sulfony, natomiast sole nieorganiczne pozostają nierozpuszczone; wreszcie alkohol i eter odpędza się, a pozostałość rozpuszcza w odpowiedniej ilości wody.

W celu otrzymania z produktów siarkowania preparatów ostatecznych, mogących zastąpić „ichtyol“ i jego analogi, opierałem się w niniejszej pracy na wyżej przytoczonych sposobach Schrötera, Jacobsena, Kobbego, Chemnitiusa oraz Helmersa, postępując wg dwóch schematów:

1. sulfonowanie, wysalanie wzgl. płókanie wodą, djaliza, zagęszczanie i ewent. suszenie,
2. sulfonowanie, wysalanie wzgl. płókanie, suszenie, ługowanie wysuszonych produktów mieszaniną alkoholu i eteru, sporządzanie roztworów pożądaney mocy.

<sup>41)</sup> Tow. Gewerkschaft Messel auf Grube Messel, Darmstadt, D. R. P. 65850.

<sup>45)</sup> jak pod 15.

Przy próbach wstępnych trzymałem się schematu 1, przy doświadczeniach głównych — 1 i 2; nadto przy próbach wstępnych początkowo starałem się otrzymać ostateczne produkty w postaci zagęszczonego roztworu wodnego, co jednak szło opornie, prawdopodobnie ze względu na niewielkie ilości otrzymywanych sulfoproduktów; dlatego też przy późniejszych próbach odparowywałem djalizowane roztwory do suchego produktu, i wynik był udatny, o ile produkt rozpuszczał się z powrotem w wodzie.

Plan otrzymywania ostatecznych produktów przedstawiał się następująco:

A. próby wstępne otrzymywania produktów ostatecznych, ich analiza i wnioski,

B. doświadczenia główne z większymi ilościami produktów siarkowania.

Wszystkie ostateczne produkty, otrzymane z poszczególnych olejów przy próbach wstępnych lub przy doświadczeniach głównych, numerowałem według kolejności prób, względnie doświadczeń udatnych.

#### A. PRÓBY WSTĘPNE.

Do tych prób, wykonanych w celach orientacyjnych, użyłem NN. 1 wszystkich olejów siarkowanych (tabl. VIII), biorąc

każdego oleju siarkowanego	po 10 g
kw. siarkowego stęż. <sup>46)</sup>	po 10, 20, 40 g;

przytem najmniejsza dawka kwasu dla oleju lnianego i mako-  
wego wynosiła 20 g — dla reszty olejów po 10 g; sulfonując użyte oleje kw. siarkowym z małą zawartością  $\text{SO}_3$ , brałem go po 10 i 20 g; muszę zaznaczyć, że w doświadczeniach głównych używałem również kwas siarkowy z większą zawartością  $\text{SO}_3$ .

W wyborze temperatury i czasu sulfonowania opierałem się głównie na przepisie Chemnitz's'a (str. 29), jednak, wobec użycia w próbach wstępnych mniejszych ilości oleju, skróciłem czas sulfonowania; było to czasami niedostateczne, jak zobaczmy później.

<sup>46)</sup> w dalszym ciągu pracy moc kwasu będzie oznaczana w sposób następujący: stęż., z  $\text{SO}_3$ , z większą zawartością  $\text{SO}_3$ .

Sulfonowanie wykonywałem w parownicy na kąpeli wodnej; mieszaninę podczas ogrzewania mieszałem szklaną pałeczką b. skrupulatnie i energicznie; użycie mieszadła mechanicznego było trudne przy tak małych ilościach ciał reagujących.

Z otrzymanymi produktami sulfonowania postępowałem dalej wg. przytoczonego wyżej przepisu Chemnitiu's'a.

Produkty sulfonowania niektórych olejów, jak o tem dalej, nie pozwalały się wytrącić przez wysalanie; w takich wypadkach po zlaniu nadmiaru kwasu, rozpuszczałem je odrazu w amoniaku (bez wysalania) i następnie djalizowałem.

### *Olej lniany.*

Przedewszystkiem należało sprawdzić dane Fr. Kobbego (str. 29). W tym celu wziętem oleju 10 g, kw. siarkowego stęż. 20 g. Mieszaninę sulfonowałem na kąpeli wodnej, ustawicznie mieszając przez b. długi czas, gdyż dopiero wtedy otrzymałem produkt w postaci ciągnącej się, ciemnobrunatnej, jednolitej, błyszczącej masy, t. j. posiadającej własności, o których mówi Kobbeg w swym patencie, nie podając jednak wszystkich warunków reakcji. Czas sulfonowania ustaliłem drogą kilkakrotnego doświadczenia. Ostateczny produkt płókałem wodą aż do usunięcia resztek  $H_2SO_4$  i suszyłem; jego wydajność przy wyżej podanej ilości oleju wyniosła ok. 11 g.

Suchy produkt jest ciemno-brunatnym proszkiem, który mięknie przy 75 — 80°; analiza wykazała w nim średnio 14% siarki, czyli odpowiada on całkowicie produktowi, otrzymanemu przez Fr. Kobbego, lecz różni się od suchej pozostałości „ichtyolu“ tem, że dopiero wobec nadmiaru amoniaku jest prawie całkowicie rozpuszczalny w wodzie (1 : 6), wykazując odczyn, rozumie się, alkaliczny, podczas gdy roztwór „ichtyolu“ jest słabo kwaśny; przez zagęszczenie tego roztworu nie otrzymuje się, jak z „ichtyolem“, jednolitej ciągnącej się masy, lecz masę łatwo wysychającą na proszek, rozpuszczalny prawie całkowicie w wodzie, zaprawionej nadmiarem amoniaku.

Prawdopodobnie przyczyną małej rozpuszczalności otrzymanego produktu, a więc i innych jego ujemnych własności, jest niska zawartość kwasów sulfonowych, które dzięki znacznej roz-



puszczalności w wodzie ułatwiają jakoby rozpuszczanie się innych sulfoproduktów.

Niżej przytaczam wyniki prób, wykonanych z tym samym olejem N. 1 w myśl wskazówek Chemnitius'a (str. 29, 31). Naturalnie b. długi okres czasu sulfonowania, ustalony na zasadzie wielu prób przy stosunku oleju do  $H_2SO_4$ , jak 1 : 2, jest nieekonomiczny; dla techniki najodpowiedniejszy byłby czas krótki; aby go osiągnąć, należało albo podnieść temperaturę sulfonowania, albo zwiększyć ilość i moc kwasu. Odrzucając możliwość znacznego podwyższenia temperatury z przyczyn łatwo zrozumiałych, zatrzymałem się na dwóch pozostałych czynnikach, ilości i mocy  $H_2SO_4$ .

*Próba 1:* wziąłem oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 40 g; sulfonowałem na kąpeli wodnej przez dłuższy czas; produkt sulfonowania w postaci półstałej, ciągnącej się masy wysoliłem i przepłókałem wodą; produkt ten łatwo wysalał się, lecz dość trudno rozpuszczał się w nadmiarze amoniaku; powstały roztwór djalizowałem, a następnie zagęściłem, przytem zmętniał on, dając wreszcie produkt niejednolity, w wodzie nierozpuszczalny; próba nieudatna.

*Próba 2:* oleju 10 g, kw. siarkow. z  $SO_3$  10 g; postępowałem, jak pod 1, wyniki analogiczne; próba nieudatna.

*Próba 3:* oleju 10 g, kw. siarkow. z  $SO_3$  20 g; postępowałem, jak pod 1; produkt sulfonowania zachowuje się analogicznie; djalizowany roztwór podczas zagęszczania pozostawał klarowny, lecz pod koniec dał produkt niejednolity, po wysuszeniu prawie zupełnie rozpuszczalny w gorącej wodzie (1 : 10); otrzymałem 8 g produktu N. 1; próba udatna.

### *Olej makowy:*

*Próba 1:* wziąłem oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 20 g; warunki sulfonowania i dalsze czynności, jak pod 1 z olejem lnianym; otrzymany produkt łatwo wysalał się; jego djalizowany roztwór dał podczas zagęszczania z początku osad, a następnie galaretowatą masę; produkt wysuszony tylko częściowo rozpuszczał się w gorącej wodzie; próba nieudatna.

*Próba 2:* oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 40 g; postępowałem,

jak pod 1; otrzymany w ilości 4 g produkt N. 1 rozpuszczał się prawie całkowicie w gorącej wodzie; próba udatna.

*Próba 3:* oleju 10 g, kwasu siarkow. z  $\text{SO}_3$  10 g; postępowalem, jak pod 1; otrzymany w ilości 4 g produkt N. 2 zachowywał się, jak produkt N. 1 z próby 2; próba udatna.

*Próba 4:* oleju 10 g, kw. siarkow. z  $\text{SO}_5$  20 g; postępowalem, jak pod 1; otrzymałem 6,5 g produktu N. 3, zachowującego się, jak produkt N. 1 z próby 2; próba udatna.

### *Olej żywiczny.*

*Próba 1:* wziąłem oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 10 g; postępowalem wg. przepisu, podanego na str. 32; produkt sulfonowania w postaci gęstej i lepkiej masy po wysoleniu rozpuściłem w amoniaku, lecz bezskutecznie; otrzymałem zawiesinę; próba nieudatna.

*Próba 2:* oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 20 g; postępowalem, jak pod 1; otrzymany produkt w postaci półstałej (na ciepło) masy łatwo wysalał się, przy rozpuszczaniu w amoniaku dał osad; po jego odcedzeniu roztwór djalizowałem i zagęściłem, podczas zagęszczania ciecz zmętniała; wysuszony produkt nie rozpuszczał się w wodzie; próba nieudatna.

*Próba 3:* oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 40 g; postępowalem, jak pod 1; djalizowany roztwór podczas zagęszczania nie mętnieje; wysuszony produkt rozpuszczał się w gorącej wodzie; ostatecznie otrzymałem 3,7 g produktu N. 1; próba udatna.

*Próba 4:* oleju 10 g, kw. siarkow. z  $\text{SO}_3$  10 g; postępowalem, jak pod 1; djalizowany roztwór podczas zagęszczania zmętniał; wysuszony produkt nie rozpuszczał się w wodzie; próba nieudatna.

*Próba 5:* oleju 10 g, kw. siarkow. z  $\text{SO}_3$  20 g; postępowalem, jak pod 1; próba nieudatna.

### *Olej gazowy.*

*Próba 1:* wziąłem oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 10 g; sulfonowałem, jak zwykle; po wysoleniu otrzymałem masę ciągnącą się obok niesulfonowanego oleju; produkt rozpuściłem w amonia-

ku; przyczem wydzieliło się ok. 4 g oleju, resztki oleju wyługowałem benzyną o c. wł. 0.712; djalizowany roztwór podczas zagęszczania zmętniał; próba nieudatna.

*Próba 2:* oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 20 g; postępowalem, jak pod 1; w tym wypadku otrzymałem również dość dużo niezulfonowanego oleju (nie ważyłem go); otrzymany ostateczny produkt po wysuszeniu nie rozpuszczał się w wodzie; próba nieudatna.

*Próba 3:* oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 40 g; postępowalem, jak pod 1; otrzymałem nieco niezulfonowanego oleju i ostateczny produkt N. 1 w ilości 2,5 g; produkt ten rozpuszczał się w gorącej wodzie; próba udatna.

*Próba 4:* oleju 10 g, kw. siarkow. z  $\text{SO}_2$  10 g; postępowalem, jak pod 1; otrzymałem część niezulfonowanego oleju i ostateczny produkt, nierozpuszczalny w wodzie; próba nieudatna.

*Próba 5:* oleju 10 g, kw. siarkow. z  $\text{SO}_3$  20 g; postępowalem, jak pod 1; wynik, jak w próbie 4; próba nieudatna.

### *Olej neutralny.*

Destylat 200 — 230°.

*Próba 1:* wziąłem oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 10 g; postępowalem, jak zwykle, przyczem nie można było wydzielić produktów sulfonowania przez wysolenie, nawet po b. długim wytrzymywaniu ich w chłodnym miejscu; wobec tego sulfonowanie powtórzyłem ze świeżą porcją oleju i kwasu, a otrzymany produkt rozpuściłem w amoniaku; po b. długim odstawaniu oddzieliłem warstwę niezulfonowanego oleju w ilości ok. 2,5 g; resztki oleju wyługowałem benzyną, a roztwór poddałem djalizie. podczas której zmętniał on, przyczem na błonie djalizatora wytworzył się osad; próba nieudatna.

*Próba 2:* oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 20 g; postępowalem, jak pod 1; produkt sulfonowania odrazu rozpuściłem w amoniaku (bez wysalania); otrzymany ostatecznie po wysuszeniu produkt N. 1 w ilości 4.2 g łatwo rozpuszczał się w wodzie; próba udatna.

*Próba 3:* oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 40 g; postępowalem,

jak pod 1; niezsulfonowanego oleju pozostały tylko ślady; produkt ostateczny po wysuszeniu nie rozpuszczał się w wodzie; próba nieudatna.

*Próba 4:* oleju 10 g, kw. siarkow. z  $\text{SO}_3$  10 g; postępowanie, jak pod 1; pozostało trochę niezsulfonowanego oleju; djalizowany roztwór podczas zagęszczania zmętniał, przyczem opadł osad; próba nieudatna.

*Próba 5:* oleju 10 g, kw. siarkow. z  $\text{SO}_3$  20 g; postępowanie, jak pod 1; wynik analogiczny; próba nieudatna.

Destylat 230 — 250°.

Z destylatem tym przerobiłem takie same próby, jak z poprzednim. Wyniki próby 1, 2, 3 i 5 okazały się ujemne, jedynie próba 4 dała produkt N. 1, który po wysuszeniu rozpuszczał się w wodzie, wobec czego zanalizowałem go, jako próbę udatną.

Destylat 250 — 280°.

Destylat ten podczas sulfonowania i oczyszczania zachowywał się, jak oba poprzednie. Wyniki próby 1, 3, 4 i 5 okazały się ujemne, próba 2 dała produkt N. 1, który po wysuszeniu rozpuszczał się w wodzie, wobec czego poddałem go analizie, jako próbę udatną.

### *Olej antraceny.*

*Próba 1:* wziąłem oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 10 g; postępowanie, jak pod 1 z destylatem 200 — 230° oleju neutralnego; wynik prawie identyczny, osadu jednak nie zauważyłem; próba nieudatna.

*Próba 2:* oleju 10 g, kw. siarkow. stęż. 20 g; postępowanie, jak pod 1; otrzymany ostatecznie produkt N. 1 w ilości 5,5 g łatwo rozpuszczał się w wodzie; próba udatna.

*Próba 3:* oleju 10 g i kw. siarkow. stęż. 40 g; postępowanie, jak pod 1; podczas djalizy roztwór zmętniał, otrzymałem smołiste masy i osad; próba nieudatna.

*Próba 4:* oleju 10 g, kw. siarkow. z  $\text{SO}_3$  10 g; postępowanie, jak pod 1; wynik analogiczny; próba nieudatna.

*Próba 5:* oleju 10 g, kw. siarkow. z  $\text{SO}_3$  20 g; postępowanie, jak pod 1; ostatecznie otrzymałem produkt N. 2 w ilości ok. 4,3 g, który łatwo rozpuszczał się w wodzie; próba udatna.

## UWAGI OGÓLNE NAD PRODUKTAMI OSTATECZNYMI, OTRZYMANEMI PRZY PRÓBACH WSTĘPNYCH.

Produkty, otrzymane przy próbach udatnych, analizowałem według Beckurts'a i Frerichs'a; wyniki analiz podałem w tabl. XI.

Z zestawienia przebiegu prób i wyniku analiz widzimy:

1. Najwięcej udatnych prób osiągnąłem, sulfonując oleje kw. siarkowym stęż. Możliwe, że przy zastosowaniu szybkoobrotowego mieszadła, np. o 3000 lub więcej obrotach na minutę, wszystkie oleje dałyby się zsulfonować wyłącznie kwasem stęż.; możliwe, że nawet prędzej i mniejszą jego ilością, niż w opisanych próbach. To są jednak kwestje, które można rozwiązać dopiero w skali technicznej;

2. Większość użytych w próbach wstępnych olejów sulfonowała się udatnie tylko jedną określoną dawką  $H_2SO_4$  jednej mocy; wyjątek stanowiły oleje: makowy (trzy różne dawki  $H_2SO_4$  różnej mocy) i antracenyowy (dwie jednakowe dawki  $H_2SO_4$  różnej mocy);

3. Próby nieudatne mogły być spowodowane niedoborem lub nadmiarem  $H_2SO_4$  stęż., względnie zawierającego  $SO_3$ . Przy niedoborze kw. siarkowego otrzymywałem produkty, które bądź wcale nie rozpuszczały się w amoniaku, bądź też podczas djalizy, wzgl. zagęszczania ich roztworów, dawały mętne zawiesiny w wodzie; w razie nadmiaru kwasu powstawały produkty prawie nierozpuszczalne w wodzie lub amoniaku (polimeryzacja); w obydwóch wypadkach otrzymane produkty były bezwartościowe;

4. Produkty sulfonowania olejów: lnianego, makowego, żywicznego i gazowego dają się łatwo wysalać; olej neutralny i antracenyowy dają sulfoprodukty, wysalające się trudno; możliwe, że te trudności przedstawiałyby się zgoła inaczej przy produkcji na skalę techniczną;

5. Produkty, otrzymane przez odrębne sulfonowanie trzech siarkowanych destylatów oleju neutralnego, różnią się stosunkowo nieznacznie zawartością różnych rodzajów siarki (tabl. XI), co potwierdza podaną uwagę (str. 26), że rozbijanie tego oleju na destylaty jest zbędne. Spostrzeżenie to uwzględniłem przy doświadczeniach głównych.

6. Z tablicy XI wynika, że w otrzymanych produktach zawartość siarki ogólnej i siarczkowej jest znaczna i dosyć stała, natomiast siarczanowej bardzo zmienna, a sulfonowej wogóle niewielka; zwłaszcza uderza mała zawartość siarki sulfonowej w produktach z oleju lnianego i makowego wobec sposobu przygotowania tych produktów i ich nienasyconości; to prawdopodobnie jest jedną z głównych przyczyn stosunkowo małej ich rozpuszczalności w wodzie; że tak jest istotnie, dowodzi tego przebieg próby 2, 4, z ol. żywicznym i in.; mianowicie, klarowny początkowo roztwór soli amonowych otrzymanego sulfoproduktu pod koniec djalizy zmętniał wskutek ubytku (dyfuzja) kw. sulfonowych, wpływających na utrzymywanie w roztworze innych sulfoproduktów (str. 7).

## B. DOŚWIADCZENIA GŁÓWNE.

Doświadczenia te miały na celu otrzymanie produktów ostatecznych w większych ilościach i zarazem opracowanie warunków, gwarantujących najlepsze wyniki przy zmienionej skali. Należy bowiem mieć na uwadze, że efekty reakcji w skali małej dużej mogą być różne przy zachowaniu nawet identycznych warunków. Dlatego też, choć sposób postępowania pozostał naogół ten sam, jednak zmuszony byłem nieraz zmieniać warunki sulfonowania, podane dla danego oleju przy próbach wstępnych, aby otrzymać wyniki jaknajbardziej pożądane.

Przy doświadczeniach głównych korzystałem z następującej aparatury: kolba na  $\frac{1}{2}$  lub 1 l z trzema krótkimi szyjkami; w środkowej szyjce kolby obsadzony był korek z otworem, przez który przechodziło szklane mieszadło, poruszane mechanicznie; boczne szyjki były zamknięte korkami z osadzonemi w nich rurkami szklanemi, jedna połączona była z pompką wodną, przy pomocy której przez kolbę przeciągałem strumień powietrza; w ten sposób usuwałem wytwarzany w czasie reakcji dwutlenek siarki.

Jedynie oleje lniany i makowy były sulfonowane w dużej parownicy porcelanowej, umieszczonej na kąpieli wodnej i mieszanie odbywało się przy pomocy tłuczka porcelanowego; zmiana aparatury była spowodowana tem, że:

1. podczas sulfonowania tych olejów, wskutek gwałtownego wydzielania się  $\text{SO}_2$ , wytwarzało się b. dużo piany, wypryskującej z kolby,

2. powstające produkty, szczególnie na początku reakcji, były tak gęste, iż mieszadło mechaniczne okazało się za słabe.

### Olej lniany.

Do tych doświadczeń użyłem olej lniany N. 4 (tabl. VIII).

*Dośw. 1:* wziąłem oleju 100 g, kw. siarkow. stęż. 400 g; mieszaninę ogrzewałem na kąpeli wodnej przez czas b. długi (str. 32). Odpowiednio przygotowany sulfoprodukt rozpuściłem na ciepło w wodzie amoniakalnej i zagęszczałem powoli przy temperaturze pokojowej w otwartej parownicy; otrzymałem w pewnym momencie półpłynny, lecz nie ciągnący się produkt, częściowo rozpuszczalny w wodzie, słabo zaprawionej  $\text{NH}_3$ , łatwo wysychający na proszek w postaci czarnych błyszczących bryłek; dośw. nieudatne.

*Dośw. 2:* oleju 100 g, kw. siarkow. z  $\text{SO}_3$  200 g; ogrzewałem w ciągu kilkunastu godzin, póki nie otrzymałem jednolitej masy. Z produktem tym postępowałem, jak pod 1, następnie roztwór wodny djalizowałem b. długo, potem zagęszczałem go na kąpeli wodnej; w czasie zagęszczania stopniowo wydzielają się gęste masy, prawie całkowicie rozpuszczalne w większej ilości wody z amoniakiem; ostatecznie nie udało mi się otrzymać jednolitego produktu o gęstości preparatu wzorcowego („ichtyolu“); dośw. nieudatne.

*Dośw. 3:* oleju 100 g, kw. siarkow. z większą zawartością  $\text{SO}_3$  w trzech porcjach ogółem 200 g.

100 g oleju i 100 g kwasu ogrzewałem przez czas b. długi; ponieważ otrzymałem produkt, niecałkowicie rozpuszczalny w amoniaku, dodałem więc dwukrotnie jeszcze po 50 g  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ; sulfonowałem do czasu otrzymania produktu rozpuszczalnego, kontrolując co pewien czas rozpuszczalność. Wynik — kauczukowaty produkt, prawie nierozpuszczalny w wodzie, nawet wobec nadmiaru  $\text{NH}_3$ ; dośw. nieudatne.

Z przeprowadzonych doświadczeń wynika, że w ten sposób nie można otrzymać produktów rozpuszczalnych w wodzie. Wobec tego spróbowałem uczynić je rozpuszczalnymi przez doda-

nie pewnej ilości gotowych kwasów sulfonowych (str. 7), które otrzymałem według przepisu, podanego na str. 32; wziąłem surowego oleju lnianego 100 g, kw. siarkowego stęż. 400 g, dodanego w dwóch porcjach: 100 g oleju i początkowo 200 g kwasu ogrzewałem przez kilka godzin; gdy próba na rozpuszczalność w  $\text{NH}_3$  wypadła ujemnie, dodałem jeszcze 200 g kwasu i sulfonowałem dalej; zaznaczyć muszę, że olej nieusiarkowany sulfonuje się naogół prędzej. Otrzymany ostatecznie produkt, przepłókałem wodą, zadałem amoniakiem i odparowałem do sucha, a pozostałość wyługowałem alkoholem etylowym, który, jak podaje O. Helmers<sup>47)</sup>, ługuje jedynie kwasy sulfonowe, względnie ich sole amonowe. Po odpędzeniu alkoholu otrzymałem 95 g suchego produktu w postaci czarnych, błyszczących bryłek, łatwo rozpuszczalnych w gorącej wodzie; są to sole amonowe sulfokwasów. W produkcie tym znalazłem 3,73% siarki; wykonałem z nim szereg doświadczeń, opisanych niżej.

*Dośw. 1:* wziąłem sulfoproduktu, otrzymanego z doświadczenia 1 (str. 39) . . . . . 5 g  
 soli amonowej kw. sulfonow. . . . . 5 g  
 wody . . . . . 90 g,  
 mieszaninę ogrzewałem do wrzenia, przyczem stały produkt częściowo rozpuścił się (kw. sulfonowe), reszta pozostała prawie nierozpuszczona nawet po dodaniu nadmiaru  $\text{NH}_3$ . Do tej samej porcji dodałem jeszcze 5 g kw. sulfonowych, lecz i wtedy nie osiągnąłem zupełnej rozpuszczalności; dośw. nieudatne.

*Dośw. 2:* sulfoproduktu, otrzym. pod 2 (str. 39) . . . . . 5 g  
 soli amonow. kw. sulfonow. . . . . 5 g  
 wody . . . . . 90 g,  
 postępowanie, jak pod 1; wynik analogiczny; dośw. nieudatne.

Wobec ujemnego wyniku przytoczonych doświadczeń, starałem się otrzymać namiastkę „ichtyolu“ w sposób, podany przez E. Jacobsen'a<sup>48)</sup>, a polegający na tem, że dany olej najpierw się sulfonuje, a następnie siarkuje; ostateczne produkty odpowiadają jakoby otrzymanym w sposób normalny. Jednak wynikiem przeprowadzonych w ten sposób doświadczeń były

<sup>47)</sup> jak pod 15.

<sup>48)</sup> D. R. P. 78835.



produkty bądź kauczukowate, nierozpuszczalne, bądź rozpuszczające się tylko częściowo w wodzie; wszystkie doświadczenia były nieudatne.

### *Olej makowy.*

Doświadczenia oparłem na przepisach, podanych przy oleju lnianym, do którego olej makowy jest zbliżony swym składem chemicznym. Po przerobieniu ściśle tych samych doświadczeń, co z olejem lnianym, otrzymałem produkty analogiczne pod względem rozpuszczalności. Kwasy sulfonowe z oleju makowego zawierały 3,83% siarki; ich dodatek do sulfoproduktów nie wpływał na zwiększenie rozpuszczalności tych ostatnich. Ujemnie też wypadły doświadczenia z otrzymywaniem ostatecznych produktów przez uprzednie sulfonowanie ol. makowego i następne siarkowanie produktów sulfonowania.

A zatem wyniki doświadczeń nad olejem makowym w stosunku do celów niniejszej pracy, były również ujemne.

### *Olej żywiczny.*

Doświadczenia z tym olejem oparłem początkowo na jednym z patentów niemieckich<sup>40)</sup>, traktującym o sulfonowaniu olejów żywicznych. Przepis głosił: „10 kg oleju żywicznego o c. wł. 0,995 — 1,005 miesza się na zimno (przy t ok. 15°) z taką samą ilością dym. kw. siarkowego z SO<sub>3</sub>; następuje silne wywiązywanie się bezwodnika siarkowego, temperatura podnosi się mniej więcej do 80°; następnie wszystko studzi się, usuwa się nietknięte resztki oleju i wlewa się brunatne produkty sulfonowania do wody; po dodaniu soli kuchennej wydzielają się z roztworu kw. sulfonowe i sulfony, o ile nie wytrąciły się wcześniej wskutek obecności nadmiaru kwasu siarkowego“. Otóż należało teraz zbadać, czy, postępując wg. tego przepisu, można otrzymać sulfoprodukty również z siarkowanego oleju żywicznego. Do tego i następnych doświadczeń użyłem olej N. 4 (tabl. VIII).

*Dośw. 1:* Wziąłem oleju 100 g, kw. siarkow. z SO<sub>3</sub> 100 g; postępowałem według patentu. Ostudzona próbka otrzymanego

<sup>40)</sup> jak pod 44.

produktu po przepłókanu wodą daje z amoniakiem zawiesinę; przypuszczając, że badany olej nie zsulfonywał się w tych warunkach całkowicie, ogrzewałem mieszaninę na kąpeli wodnej przez dłuższy czas, lecz produkt był ciągle nierozpuszczalny w  $\text{NH}_3$ ; ostatecznie otrzymałem ciemno-brunatny twardy, łupliwy produkt, nierozpuszczający się w  $\text{NH}_3$ , lecz dający z nim brudno-żółtą zawiesinę; doświadczenie nieudatne.

*Dośw. 2:* oleju 100 g, kw. siarkow. z  $\text{SO}_3$  200 g. Sądząc, że ujemny wynik dośw. 1 był skutkiem użycia zbyt małej ilości kwasu, w doświadczeniu niniejszem zdwojono tę ilość, postępując poza tem, jak pod 1; wynik analogiczny; dośw. nieudatne.

Oba powyższe doświadczenia jeszcze raz powtórzyłem z wynikiem również ujemnym; to w rezultacie uprawniło mnie do wniosku, że być może kwas siarkowy z  $\text{SO}_3$  działa zbyt energicznie i dlatego do dalszych doświadczeń użyłem kwas stęż., bez  $\text{SO}_3$ , jak pod 3 (str. 34).

*Dośw. 3:* oleju 50 g i kw. siarkowego stęż. 100 g; ogrzewałem na kąpeli wodnej przez dłuższy czas; kwas dodawałem porcjami w ciągu niespełna godziny; ponieważ próbka otrzymanego produktu po przepłókanu wodą nie rozpuszczała się w  $\text{NH}_3$ , więc mieszaninę ogrzewałem ponownie w tej samej temperaturze jeszcze przez pewien czas. Otrzymany produkt przepłókałem znowu wodą i starałem się rozpuścić go w  $\text{NH}_3$  — powstała czerwono-brunatna mętna ciecz; na jej powierzchni zebrała się reszta niezsulfonywanego oleju; dośw. nieudatne.

Z wyniku dośw. 3 wywnioskowałem, że olej nie zsulfonywał się dostatecznie albo z powodu zbyt niskiej temperatury reakcji, albo z powodu użycia do sulfonywania zbyt małej ilości kwasu. Wobec tego w dwóch następnych doświadczeniach (4 i 5) sulfonywałem inaczej; w dośw. 4 zastosowałem wyższą temperaturę, a w 5 zwiększyłem dwukrotnie ilość  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

*Dośw. 4:* oleju 50 g, kw. siarkow. stęż. 100 g; postępowanie, jak pod 3; ogrzewanie trwało dłuższy czas, otrzymałem czarny łupliwy produkt, miękący przy 30 — 40°; przepłókałem go wodą, rozpuściłem, wytrzymałem w rozdzielaczu przez 24 godziny w celu sklarowania i poddałem djalizie. Djalizowany roztwór podczas zagęszczania zmętniał; doświadczenie nieudatne.

*Dośw. 5:* oleju 50 g i kw. siarkow. stęż. 200 g; ogrzewałem również czas dłuższy; otrzymałem stały produkt, którego roztwór, przygotowany normalnie, djalizowałem b. długo i następnie zagęściłem do konsystencji preparatu wzorcowego; ostatecznie otrzymałem 175 g produktu N. 1 w postaci ciemno-brunatnego, ciągnącego się soln. łatwo rozpuszczalnego w wodzie; dośw. udatne.

*Dośw. 6:* w tem doświadczeniu starałem się otrzymać ostateczny produkt, sulfonując olej żywiczny, jak pod 5, lecz zmieniając sposób oczyszczania sulfoproduktu od domieszek w myśl przepisu O. Helmers'a, podanego na str. 30; sposób ten ma tę wybitną zaletę, że pozwala usunąć z sulfoproduktu prawie całkowicie sole nieorganiczne.

Wziąłem oleju 100 g, kw. siarkow. stęż. 400 g; produkt sulfonowania rozpuściłem w  $\text{NH}_3$ , roztwór odcedziłem od niewielkiej ilości osadu, odparowałem do sucha i suchy produkt po sproszkowaniu ługowałem dwukrotnie 90%-ym alkoholem z niewielką zawartością eteru; wyciąg alkoholowo-eterowy przesączyłem, rozpuszczalnik oddestylowałem, pozostałość rozpuściłem w wodzie destylowanej, odpędziłem resztki alkoholu, wreszcie roztwór zagęściłem do konsystencji preparatu wzorcowego. Podczas destylacji alkoholu i eteru wydziela się nieco  $\text{H}_2\text{S}$  wskutek częściowego rozkładu sulfoproduktu. Ostatecznie otrzymałem 270 g produktu N. 2, podobnego do N. 1 z dośw. 5; dośw. udatne.

### *Olej gazowy.*

Otrzymanie produktów sulfonowania tego surowca początkowo oparłem na przepisie E. Jacobsen'a<sup>50)</sup>. Do doświadczeń użyłem olej gazowy N. 3 (tabl. VIII).

*Dośw. 1:* wziąłem oleju 100 g i kw. siarkow. stęż. 100 g; sulfonowanie wykonałem przy t kąpeli wodnej; w wyniku pozostało jeszcze 68 g oleju niezulfonowanego; część zsulfonowaną po odpowiednim przygotowaniu poddałem djalizie, podczas której roztwór sulfoproduktu zmętniał; dośw. nieudatne.

<sup>50)</sup> jak pod 41.

Niepowodzenie tego doświadczenia mogło być skutkiem jednego z trzech powodów: krótkiego okresu ogrzewania, niskiej temperatury reakcji lub małej ilości kwasu. Wobec tego następne trzy doświadczenia wykonałem w odmiennych warunkach: w 2-em zwiększyłem czas sulfonowania, w 3-em temperaturę, wreszcie w 4-em ilość użytego kwasu.

*Dośw. 2:* ilości składników i warunki sulfonowania, jak pod 1, zwiększyłem jedynie czas sulfonowania; wynik analogiczny; niezulfonowanego oleju otrzymałem ok. 55 g; dośw. nieudatne.

*Dośw. 3:* ilości składników, jak w dośw. 1, temperatura sulfonowania wyższa, dalsze postępowanie identyczne; niezulfonowanego oleju otrzymałem ogółem 60 g. Po zagęszczeniu djalizowanego roztworu otrzymałem wprawdzie sol, rozpuszczalny w większej ilości wody, lecz pozbawiony lepkości, nie ciągnący się, jak „ichtyol”; dośw. nieudatne.

*Dośw. 4:* oleju 200 g, kw. siarkow. stęż. 400 g; sulfonowałem przy t kąpieli wodnej; kwas dodawałem porcjami; wogóle postępowalem, jak pod 1; niezulfonowanego oleju było ok. 90 g; ostatecznie otrzymałem 206 g produktu N. 1 w postaci ciemno-brunatnego, gęstego, ciągnącego się sol, łatwo rozpuszczalnego w wodzie; dośw. udatne.

*Dośw. 5:* analiza produktu, otrzymanego pod 4, dowiodła, że zawiera on w suchej substancji tylko 4.19% siarczanu amonu (tabl. XIII), podczas, gdy „ichtyol” zawiera go do 11%, a przecież zawartość tego związku wpływa na ilość siarki ogólnej. Dlatego też w tem doświadczeniu starałem się otrzymać produkt z odpowiednią ilością  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ .

Ilości produktów i postępowanie było takie same, jak pod 4; w wyniku otrzymałem 95 g niezulfonowanego oleju i 187 g gotowego, rozpuszczalnego produktu N. 2. Po wstępnem oznaczeniu w nim suchej substancji i % siarczanu amonu dopełniłem jego ilość do  $\pm 10\%$  w celu t. zw. nastawienia produktu; dośw. udatne.

*Dośw. 6:* w tem doświadczeniu zmieniłem metodę oczyszczania otrzymanego sulfoproduktu w sposób, podany pod 6 z siarkowanym olejem żywicznym (str. 43). Wziąłem oleju 200 g i kw. siarkow. stęż. 400 g; sulfonowałem, jak pod 5; dalej postępowawa-

łem, jak z olejem żywicznym. Ostatecznie otrzymałem niezulfonowanego oleju 90 g, gotowego produktu N. 3 185 g; dośw. udatne.

### *Olej neutralny.*

Przy próbach wstępnych z siarkowanemi destylatami tego oleju otrzymałem sulfoprodukt, ogrzewając 1 cz. oleju i 2 cz. kw. siarkowego stęż., jednak obecnie próbowałem otrzymać produkt ostateczny metodą E. Jacobsen'a, zastosowaną przy oleju gazowym. Do wszystkich niżej opisanych doświadczeń użyłem siarkowany olej neutralny N. 4 (tabl. VIII); nie był on dzielony przed siarkowaniem na destylaty z przyczyn, podanych na str. 26, 37.

*Dośw. 1:* wziąłem oleju 100 g i kw. siarkow. stęż. 100 g; postępowałem, jak pod 1 z olejem gazowym (str. 43); podczas djalizy roztwór zmętniał; niezulfonowanego oleju otrzymałem ok. 45 g; dośw. nieudatne.

*Dośw. 2:* ilości składników i postępowanie, jak pod 1, lecz czas i temperatura inne, mianowicie: ogrzewałem dłużej przy t wyższej; niezulfonowanego oleju otrzymałem ok. 20 g, poza tem wynik analogiczny; dośw. nieudatne.

*Dośw. 3:* w tem doświadczeniu zwiększyłem, odpowiednio do prób wstępnych, ilość kwasu; wziąłem oleju 200 g i kw. siarkowego stęż. 400 g; postępowałem, jak pod 2; niezulfonowanego oleju zauważyłem nieznaczne ilości. Otrzymałem produkt N. 1 w ilości 185 g; dośw. udatne.

Ponieważ produkt N. 1 zawierał w stosunku do „ichtyolu“ mały procent siarczanu amonu, przeto postąpiłem z nim, jak pod 5 z olejem gazowym, str. 44; otrzymałem w ten sposób produkt N. 2.

*Dośw. 4:* tu zmieniłem metodę oczyszczania otrzymanego sulfoproduktu w sposób, podany przez O. Helmers'a. Ilość składników i sulfonowanie, jak pod 3. Otrzymałem produkt N. 3 w ilości 179 g; dośw. udatne.

### *Olej antraceny.*

Przy próbach wstępnych z tym olejem otrzymałem udatny wynik, ogrzewając 1 cz. oleju z 2 cz. kw. siarkowego stęż., względ-

nie z 2 cz. kwasu z  $\text{SO}_3$ ; ponieważ olej antracenyowy jest, jak również i neutralny, jednym z destylatów smoły pogazowej, tylko wyżej wrzącym, próbowałem obecnie otrzymać produkt ostateczny, sulfonując ol. antrac. N. 4 (tabl. VIII) w taki sam sposób, jak podałem przy doświadczeniach z olejem neutralnym.

*Dośw. 1:* wziąłem oleju 100 g i kw. siarkow. stęż. 100 g; postępowałem, jak pod 1 z ol. neutralnym (str. 45), nieznaczna ilość oleju nie zsulfonowała się; roztwór podczas djalizy zmętniał; dośw. nieudatne.

*Dośw. 2:* oleju 100 g, kw. siarkow. stęż. 200 g; postępowałem, jak pod 3 z ol. neutralnym (str. 45). Otrzymałem produkt N. 1 w ilości ok. 80 g; dośw. udatne.

Wobec tego, że produkt N. 1 zawierał również mały procent siarczanu amonu, podniosłem w nim ilość tego związku do  $\pm 10\%$ , otrzymałem w ten sposób produkt N. 2.

*Dośw. 3:* w tem dośw. zmieniłem tylko metodę oczyszczania sulfoproduktu, otrzymanego pod 2, mianowicie w sposób, podany pod 6 z siarkowanym olejem żywicznym (str. 43).

Ilość składników i postępowanie, jak w dośw. 2; otrzymałem produkt N. 3: dośw. udatne.

## VII. ANALIZA OTRZYMANYCH PRODUKTÓW OSTATECZNYCH

Otrzymane w tej serii doświadczeń produkty ostateczne były uważane za udatne, jeśli odpowiadały następującym wymaganiom:

1. miały w stanie gotowym konsystencję ciągnącego się solu,
2. łatwo rozpuszczały się w wodzie w każdym stosunku, dając roztwory o odczynie obojętnym, względnie słabo kwaśnym.

Analizie całkowitej poddawałem tylko produkty udatne; wyniki jej znajdują się w tablicach: XII (skład procentowy produktów ostatecznych) i XIII (skład procentowy suchej pozostałości); cyfry tabl. XIII otrzymałem wg. H. Beckurts'a i H. Friedrichs'a<sup>51)</sup> drogą przeliczenia na suchą pozostałość cyfr tablicy XII. W tabl. XIV zestawilem zawartość siarki organicznej w otrzymanych produktach.

<sup>51)</sup> Ar. (1912), 250, 478.

## UWAGI OGÓLNE NAD PRODUKTAMI OSTATECZNYMI, OTRZYMANEMI PRZY DOŚWIADCZENIACH GŁÓWNYCH.

Materiał, zawarty w tablicach XII, XIII i XIV pozwala przez porównanie z materiałem tablic IV, V i VI zorjentować się w wartości otrzymanych produktów. Jednak, aby orientację tę ułatwić, a w niektórych wypadkach wręcz umożliwić, wystarczy porównać tylko cechy najważniejsze jako to: 1) zawartość suchych pozostałości, 2) zawartość siarki siarczkowej w produktach ciekłych, 3) tę samą zawartość w suchych pozostałościach. Znaczenie porównania cech 2 i 3 jest zrozumiałe po tem, co było powiedziane już dawniej o roli siarki siarczkowej w preparatach „ichtyolowych”; natomiast przy porównywaniu cechy 1 nasuwa się pytanie, czy w produktach z małą suchą pozostałością nie dałoby się jej zwiększyć wprost przez zagęszczanie? Otóż to ostatnie nie jest dopuszczalne, gdyż po przekroczeniu pewnej granicy stężenia, której wysokość jest zależna od indywidualnych własności każdego produktu, otrzymuje się go w niedogodnej konsystencji, i chcąc ją naprawić, należy uzupełnić brakującą ilość wody.

Porównanie cech, o których była mowa wyżej, ująłem dla wyrazistości w formę stosunku liczbowego:

$$\frac{\text{preparaty wzorcowe}}{\text{produkty otrzymane.}}$$

Wyniki porównań znajdują się w czterech zestawieniach, obejmujących produkty udatne z olejów: żywicznego, gazowego, neutralnego i antracenowego.

W zestawieniach tych preparaty wzorcowe oznaczyłem pierwszymi literami ich nazw, mianowicie: I oznacza „ichtyol”, L — „litol”, Tg — „thigenol”; Th — „thiol”; Tm — „tumenol”.

## OLEJ ŻYWICZNY

(dwa produkty udatne: N. 1 i N. 2)

Stosunek suchych pozostałości.			
Wzorce grupy 1		Wzorce grupy 2	
N. 1	N. 2	N. 1	N. 2
$\frac{I}{N. 1} = 2,3$	$\frac{I}{N. 2} = 1,5$	$\frac{Tg}{N. 1} = 1,6$	$\frac{Tg}{N. 2} = 1,03$
$\frac{L}{N. 1} = 1,6$	$\frac{L}{N. 2} = 1,1$	$\frac{Th}{N. 1} = 0,8$	$\frac{Th}{N. 2} = 0,45$
"	"	"	"
—	—	$\frac{Tm}{N. 1} = 1,1$	$\frac{Tm}{N. 2} = 0,7$
"	"	"	"

Stosunek siarki siarczkowej w preparatach ciekłych.			
Wzorce grupy 1		Wzorce grupy 2	
N. 1	N. 2	N. 1	N. 2
$\frac{I}{N. 1} = 4,4$	$\frac{I}{N. 2} = 4,3$	$\frac{Tg}{N. 1} = 1,6$	$\frac{Tg}{N. 2} = 1,6$
$\frac{L}{N. 1} = 1,7$	$\frac{L}{N. 2} = 1,7$	$\frac{Th}{N. 1} = 0,9$	$\frac{Th}{N. 2} = 0,9$
"	"	"	"
—	—	$\frac{Tm}{N. 1} = 0,7$	$\frac{Tm}{N. 2} = 0,7$
"	"	"	"

Stosunek siarki siarczkowej w suchej pozostałości.			
Wzorce grupy 1		Wzorce grupy 2	
N. 1	N. 2	N. 1	N. 2
$\frac{I}{N. 1} = 1,8$	$\frac{I}{N. 2} = 2,8$	$\frac{Tg}{N. 1} = 1,0$	$\frac{Tg}{N. 2} = 1,5$
$\frac{L}{N. 1} = 1,1$	$\frac{L}{N. 2} = 1,6$	$\frac{Th}{N. 1} = 1,2$	$\frac{Th}{N. 2} = 1,8$
"	"	"	"
—	—	$\frac{Tm}{N. 1} = 0,6$	$\frac{Tm}{N. 2} = 1,0$
"	"	"	"



Z zestawienia tego wynika, że oba produkty oleju żywicznego ustępują wzorcom grupy 1; również bezsprzecznie ustępują one jednemu z wzorców grupy 2, mianowicie „thigenolowi”; odnośnie „thiolu” kwestja może być sporna; wreszcie oba produkty przewyższają „tumenol”.

Produkt N. 2 powinien być cenniejszy pod względem leczniczym od N. 1 ponieważ zawiera o 36% więcej suchej pozostałości, cokolwiek więcej siarki siarczkowej, znacznie więcej siarki sulfonowej i ledwie ślady siarczanu amonu.

Przy wyrobie produktu N. 2 na większą skalę należałoby zalecić sposób, podany pod 6 (str. 43).

## OLEJ GAZOWY

(trzy produkty udatne: N. 1, N. 2 i N. 3)

Stosunek suchych pozostałości.					
Wzorce grupy 1			Wzorce grupy 2		
N. 1	N. 2	N. 3	N. 1	N. 2	N. 3
$\frac{I}{N. 1} = 1,7$	$\frac{I}{N. 2} = 1,4$	$\frac{I}{N. 3} = 1,5$	$\frac{Tg}{N. 1} = 1,1$	$\frac{Tg}{N. 2} = 0,9$	$\frac{Tg}{N. 3} = 1,0$
$\frac{L}{N. 1} = 1,2$	$\frac{L}{N. 2} = 0,9$	$\frac{L}{N. 3} = 1,0$	$\frac{Th}{N. 1} = 0,5$	$\frac{Th}{N. 2} = 0,45$	$\frac{Th}{N. 3} = 0,4$
"	"	"	$\frac{Tm}{N. 1} = 0,8$	$\frac{Tm}{N. 2} = 0,7$	$\frac{Tm}{N. 3} = 0,7$
"	"	"	"	"	"
Stosunek siarki siarczkowej w preparatach ciekłych.					
Wzorce grupy 1			Wzorce grupy 2		
N. 1	N. 2	N. 3	N. 1	N. 2	N. 3
$\frac{I}{N. 1} = 2,8$	$\frac{I}{N. 2} = 2,7$	$\frac{I}{N. 3} = 2,3$	$\frac{Tg}{N. 1} = 1,03$	$\frac{Tg}{N. 2} = 0,9$	$\frac{Tg}{N. 3} = 0,8$
$\frac{L}{N. 1} = 1,1$	$\frac{L}{N. 2} = 1,06$	$\frac{L}{N. 3} = 0,9$	$\frac{Th}{N. 1} = 0,6$	$\frac{Th}{N. 2} = 0,5$	$\frac{Th}{N. 3} = 0,5$
"	"	"	$\frac{Tm}{N. 1} = 0,5$	$\frac{Tm}{N. 2} = 0,46$	$\frac{Tm}{N. 3} = 0,4$
"	"	"	"	"	"
Stosunek siarki siarczkowej w suchej pozostałości.					
Wzorce grupy 1			Wzorce grupy 2		
N. 1	N. 2	N. 3	N. 1	N. 2	N. 3
$\frac{I}{N. 1} = 1,7$	$\frac{I}{N. 2} = 1,9$	$\frac{I}{N. 3} = 1,6$	$\frac{Tg}{N. 1} = 0,9$	$\frac{Tg}{N. 2} = 1,0$	$\frac{Tg}{N. 3} = 0,8$
$\frac{L}{N. 1} = 0,9$	$\frac{L}{N. 2} = 1,08$	$\frac{L}{N. 3} = 0,9$	$\frac{Th}{N. 1} = 1,1$	$\frac{Th}{N. 2} = 1,2$	$\frac{Th}{N. 3} = 1,02$
"	"	"	$\frac{Tm}{N. 1} = 0,6$	$\frac{Tm}{N. 2} = 0,7$	$\frac{Tm}{N. 3} = 0,56$
"	"	"	"	"	"

Rozpatrzenie tego zestawienia prowadzi do następujących wniosków względem wzorców grupy 1: wszystkie trzy produkty ustępują „ichtyolowi“, produkt N. 2 dorównywa „litolowi“, a produkt N. 3 przewyższa go. W porównaniu z wzorcami grupy 2: produkt N. 1 naogół przewyższa „thiol“ i „tumenol“, produkt N. 2 przewyższa „thigenol“ oraz „tumenol“ i stoi prawie narówni z „thiolem“; wreszcie produkt N. 3 jest cenniejszy od wszystkich trzech wzorców grupy 2.

Za najcenniejszy z pośród tych trzech produktów należy uznać N. 3, jako zawierający cokolwiek więcej siarki siarczkowej i mało siarczanu amonu; różnica w zawartości siarki sulfonowej jest nikła. Wobec tego przy produkcji na większą skalę za odpowiednie należałoby uznać obydwie sposoby otrzymywania tych produktów, zastosowane w niniejszej pracy: dla produktów N. 1 i N. 2 sposób pod 4 (str. 44), dla produktu N. 3 sposób pod 6 (str. 44). Sposób pierwszy, jako tańszy, powinien znaleźć szersze zastosowanie.

## OLEJ NEUTRALNY

(trzy produkty udatne: N. 1, N. 2 i N. 3)

Stosunek suchych pozostałości.					
Wzorce grupy 1			Wzorce grupy 2		
N. 1	N. 2	N. 3	N. 1	N. 2	N. 3
$\frac{I}{N. 1} = 1,3$	$\frac{I}{N. 2} = 1,3$	$\frac{I}{N. 3} = 0,8$	$\frac{Tg}{N. 1} = 0,86$	$\frac{Tg}{N. 2} = 0,87$	$\frac{Tg}{N. 3} = 0,5$
$\frac{L}{N. 1} = 0,9$	$\frac{L}{N. 2} = 0,9$	$\frac{L}{N. 3} = 0,5$	$\frac{Th}{N. 1} = 0,4$	$\frac{Th}{N. 2} = 0,4$	$\frac{Th}{N. 3} = 0,24$
"	"	"	"	"	"
—	—	—	$\frac{Tm}{N. 1} = 0,6$	$\frac{Tm}{N. 2} = 0,6$	$\frac{Tm}{N. 3} = 0,37$
"	"	"	"	"	"

Stosunek siarki siarczkowej w preparatach ciekłych.					
Wzorce grupy 1			Wzorce grupy 2		
N. 1	N. 2	N. 3	N. 1	N. 2	N. 3
$\frac{I}{N. 1} = 1,8$	$\frac{I}{N. 2} = 1,9$	$\frac{I}{N. 3} = 2,6$	$\frac{Tg}{N. 1} = 0,65$	$\frac{Tg}{N. 2} = 0,7$	$\frac{Tg}{N. 3} = 0,9$
$\frac{L}{N. 1} = 0,7$	$\frac{L}{N. 2} = 0,8$	$\frac{L}{N. 3} = 1,04$	$\frac{Th}{N. 1} = 0,36$	$\frac{Th}{N. 2} = 0,38$	$\frac{Th}{N. 3} = 0,53$
"	"	"	"	"	"
—	—	—	$\frac{Tm}{N. 1} = 0,3$	$\frac{Tm}{N. 2} = 0,32$	$\frac{Tm}{N. 3} = 0,45$
"	"	"	"	"	"

Stosunek siarki siarczkowej w suchej pozostałości.					
Wzorce grupy 1			Wzorce grupy 2		
N. 1	N. 2	N. 3	N. 1	N. 2	N. 3
$\frac{I}{N. 1} = 1,4$	$\frac{I}{N. 2} = 1,5$	$\frac{I}{N. 3} = 3,4$	$\frac{Tg}{N. 1} = 0,7$	$\frac{Tg}{N. 2} = 0,8$	$\frac{Tg}{N. 3} = 1,8$
$\frac{L}{N. 1} = 0,8$	$\frac{L}{N. 2} = 0,8$	$\frac{L}{N. 3} = 1,9$	$\frac{Th}{N. 1} = 0,9$	$\frac{Th}{N. 2} = 0,95$	$\frac{Th}{N. 3} = 2,16$
"	"	"	"	"	"
—	—	—	$\frac{Tm}{N. 1} = 0,5$	$\frac{Tm}{N. 2} = 0,5$	$\frac{Tm}{N. 3} = 1,19$
"	"	"	"	"	"

Przy porównywaniu tych produktów z wzorcami grupy 1 wi- dać, że wszystkie one znowu ustępują „ichtyolowi”; nadmiernie wysoki procent suchej pozostałości produktu N. 3 tłumaczy się sposobem jego otrzymania przez ługowanie mieszaniną alkoholu i eteru (str. 45); ta metoda powoduje, że w produkcie osta- łecznym pozostaje cała ilość siarki sulfonowej, natomiast przy stosowaniu djalizy część tej siarki przechodzi do ługów i dlatego produkty djalizowane są zwykle uboższe w suchą pozostałość.

Produkty N. 1 i N. 2 przewyższają swą wartością „litol”, na- tomiast produkt N. 3 jest mniej cenny od niego, jako zawierają- cy względnie mały procent siarki siarczkowej.

W stosunku do wzorców grupy 2 produkty N. 1 i N. 2 są bez- warunkowo cenniejsze, gdyż zawierają w suchej pozostałości po- nad 15% siarki ogólnej i ok. 8% siarki siarczkowej; produkt N. 3 znowu ustępuje każdemu z wzorców tej grupy. Z produk- tów N. 1 i N. 2 cenniejszy pod względem działania leczniczego winien być produkt N. 1, jako zawierający cokolwiek więcej su- chej pozostałości i siarki siarczkowej, a o wiele mniej siarcza- nu amonu.

Przy produkcji na większą skalę należałoby zalecić sposób podany pod 3 (str. 45), a w celu otrzymania produktu z należytą zawartością siarczanu amonu trzeba odpowiednio uregulować czas trwania djalizy.

## OLEJ ANTRACENOWY

(trzy produkty udatne: N. 1, N. 2 i N. 3)

Stosunek suchych pozostałości.					
Wzorce grupy 1			Wzorce grupy 2		
N. 1	N. 2	N. 3	N. 1	N. 2	N. 3
$\frac{I}{N. 1} = 1,26$	$\frac{I}{N. 2} = 1,3$	$\frac{I}{N. 3} = 0,76$	$\frac{Tg}{N. 1} = 0,86$	$\frac{Tg}{N. 2} = 0,9$	$\frac{Tg}{N. 3} = 0,5$
$\frac{L}{N. 1} = 0,87$	$\frac{L}{N. 2} = 0,9$	$\frac{L}{N. 3} = 0,5$	$\frac{Th}{N. 1} = 0,4$	$\frac{Th}{N. 2} = 0,4$	$\frac{Th}{N. 3} = 0,24$
"	"	"	"	"	"
—	—	—	$\frac{Tm}{N. 1} = 0,6$	$\frac{Tm}{N. 2} = 0,64$	$\frac{Tm}{N. 3} = 0,38$
"	"	"	"	"	"

Stosunek siarki siarczkowej w preparatach ciekłych.					
Wzorce grupy 1			Wzorce grupy 2		
N. 1	N. 2	N. 3	N. 1	N. 2	N. 3
$\frac{I}{N. 1} = 2,57$	$\frac{I}{N. 2} = 2,7$	$\frac{I}{N. 3} = 3,86$	$\frac{Tg}{N. 1} = 0,92$	$\frac{Tg}{N. 2} = 1,0$	$\frac{Tg}{N. 3} = 1,4$
$\frac{L}{N. 1} = 1,0$	$\frac{L}{N. 2} = 1,08$	$\frac{L}{N. 3} = 1,5$	$\frac{Th}{N. 1} = 0,51$	$\frac{Th}{N. 2} = 0,55$	$\frac{Th}{N. 3} = 0,78$
"	"	"	"	"	"
—	—	—	$\frac{Tm}{N. 1} = 0,5$	$\frac{Tm}{N. 2} = 0,46$	$\frac{Tm}{N. 3} = 0,6$
"	"	"	"	"	"

Stosunek siarki siarczkowej w suchej pozostałości.					
Wzorce grupy 1			Wzorce grupy 2		
N. 1	N. 2	N. 3	N. 1	N. 2	N. 3
$\frac{I}{N. 1} = 2,0$	$\frac{I}{N. 2} = 2,07$	$\frac{I}{N. 3} = 5,09$	$\frac{Tg}{N. 1} = 1,07$	$\frac{Tg}{N. 2} = 1,1$	$\frac{Tg}{N. 3} = 2,7$
$\frac{L}{N. 1} = 1,4$	$\frac{L}{N. 2} = 1,1$	$\frac{L}{N. 3} = 2,9$	$\frac{Th}{N. 1} = 1,27$	$\frac{Th}{N. 2} = 1,3$	$\frac{Th}{N. 3} = 3,2$
"	"	"	"	"	"
—	—	—	$\frac{Tm}{N. 1} = 0,7$	$\frac{Tm}{N. 2} = 0,7$	$\frac{Tm}{N. 3} = 1,74$
"	"	"	"	"	"

Wszystkie produkty, otrzymane z oleju antracenowego, ustępują oczywiście „ichtyolowi”; produkt N. 1 i N. 2 dorównywają „litolowi”, a produkt N. 3 ustępuje obydwu wzorcom grupy 1 z powodu nadmiernej zawartości suchej pozostałości i siarki sulfonowej, a natomiast małego procentu siarki siarczkowej; przyczyny takiego składu produktu N. 3 były podane przy oleju neutralnym (prod. N. 3).

W stosunku do wzorców grupy 2 produkty N. 1 i N. 2 nie ustępują „thigenolowi” i „tumenolowi”, a dorównywają „thiolowi”; produkt N. 3 znowu ustępuje wszystkim trzem wzorcom.

Z pośród produktów N. 1 i N. 2 cenniejszym pod względem działania leczniczego winien być produkt N. 1, jako zawierający nieco więcej suchej pozostałości i siarki siarczkowej, a o wiele mniej siarczanu amonu.

Przy produkcji na większą skalę należałoby, na podstawie dokonanych doświadczeń, zalecić sposób, podany pod 2 (str. 46).

## VIII. WNIOSKI.

1. Oleje lniany i makowy dają, w warunkach przeprowadzonych doświadczeń, produkty sulfonowania nawet bogate w siarkę, lecz one, z powodu swej niezupełnej rozpuszczalności nawet w nadmiarze amoniaku, nie nadają się do celów niniejszej pracy.

2. Jak dowiodły próby i doświadczenia nad sulfoproduktami, otrzymanymi z oleju lnianego i makowego, dodatek odpowiednich kwasów sulfonowych nie wpływa dostrzegalnie na zwiększenie się rozpuszczalności tych produktów ostatecznych.

3. Pozostałe badane przeze mnie oleje dają odpowiednie produkty, które ustępują wprawdzie pod względem procentu suchej pozostałości i siarki siarczkowej „ichtyolowi“ f. Cordes, Hermann et Co, dorównują jednak innym preparatom wzorcowym, a nawet przewyższają je, jak to podałem w zestawieniach na str. 48—55 włącznie.

4. Ługowanie produktów sulfonowania mieszaniną alkoholu i eteru daje zwykle produkty bogatsze w suchą pozostałość i siarkę sulfonową, lecz uboższe w siarkę siarczkową, może wskutek częściowego rozkładu tego rodzaju związków siarki podczas odpędzania rozpuszczalników; metoda ta, jeśli pominąć jej kosztowność, nadaje się głównie do otrzymywania produktów, które z powodzeniem mogą zastąpić niektóre preparaty wzorcowe, prawie niezawierające siarczanu amonu („thigenol“, „thiol“ i „tumenol“).



5. Najodpowiedniejszą praktyczną drogą do oczyszczania otrzymanych sulfoproduktów jest prowadzona właściwie djaliza roztworów ich soli amonowych.

O wartości leczniczej otrzymanych w niniejszej pracy produktów siarkowych sądziłem dotychczas tylko na podstawie analizy chemicznej. W celu sprawdzenia słuszności swych wniosków produkty te skierowałem do badań klinicznych <sup>52)</sup>.

Były użyte 10%-we roztwory wodne następujących produktów, posiadanych w dostatecznej ilości:

produkt N. 2 z ol. żywicznego,  
 „ N. 1 „ „ gazowego,  
 „ N. 2 „ „ neutralnego,  
 „ N. 2 „ „ antracenenowego.

Wyniki badań były zupełnie zadowolające, jak o tem świadczą załączone do rękopisu pracy protokoły lekarskie, przytem jest charakterystyczne, że najskuteczniejszymi pod względem leczniczym okazały się produkty, których sucha pozostałość zawiera znaczny procent siarki siarczkowej, np. produkt N. 2 z oleju neutralnego.

Ten fakt potwierdza, że najcenniejszą siarką w preparatach „ichtyolowych“ jest istotnie siarka siarczkowa.

---

<sup>52)</sup> Badania te zawdzięczam uprzejmości p. Dra W. Kozłowskiego, Naczelnego lekarza szpitala Kasy Ch. w Warszawie, pod kierownictwem którego były one dokonane.

## STRESZCZENIE

W pracy niniejszej chodziło o otrzymanie z surowców krajowych preparatów t. zw. „ichtyolowych“, które mogłyby zastąpić „ichtyol“, względnie jego namiastki, jak: „litol“, „thigenol“, „thiol“ i „tumenol“. Preparaty te zawdzięczają swe lecznicze działanie mocno związanej siarce organicznej; otrzymuje się je z olejów łupkowych, mniej lub więcej bogatych w siarkę, bądź też z innych olejów, wzbogaconych w nią przez siarkowanie; oleje te następnie sulfonuje się odpowiednią ilością stęż. kw. siarkowego, otrzymane sulfoprodukty wysala nasyconym na zimno roztworem chlorku sodowego, przemywa wodą, rozpuszcza w amoniaku, roztwór djalizuje i zagęszcza; jest to zasadniczy sposób otrzymywania w technice preparatów „ichtyolowych“, z którego korzystałem w pracy niniejszej, dostosowując w miarę potrzeby ilości użytego kwasu, moc jego, temperaturę i czas sulfonowania.

Przedewszystkiem dla celów porównawczych zanalizowałem próbki wymienionych preparatów wzorcowych, według metod podanych przez H. Beckurts'a i H. Frerichs'a; przytem stwierdziłem, że analizowany przeze mnie „ichtyol“ ma skład bardzo zbliżony do okazów tego produktu, badanych przez B. i Fr., natomiast reszta preparatów swym składem różni się dość znacznie od „ichtyolu“.

Do swych badań zastosowałem następujące surowce:

1. olej lniany i makowy.
2. „ żywiczny N. 2, destylat żywicy drzewnej,
3. „ gazowy, destylat ropy naftowej,
4. „ neutralny, antracenowy, destylaty smoły pogazowej.

Oleje: lniany, makowy i gazowy były dostatecznie czyste, resztę olejów oczyściłem od paku i żywic przez destylację; od fenolów, kwasów i zasad — przez kolejne traktowanie ługiem sodowym i kw. siarkowym; od naftalenu przez wymrażanie. Następnie, w celach orientacyjnych, we wszystkich olejach oznaczyłem ciężar właściwy, liczbę jodową wg. Hübel'a i zawartość siarki.

Z oznaczeń tych wynika, że oleje te zawierają mniej lub więcej związków nienasyconych, lecz b. mało siarki i dlatego, w celu zwiększenia jej ilości, siarkowałem je, ogrzewając z odpowiednią ilością siarki w łaźni olejowej; w tych warunkach następuje wiązanie się siarki z olejem przy jednoczesnym wydzielaniu się  $H_2S$ . Z każdym olejem przeprowadziłem szereg prób, przyczem za najodpowiedniejszy uznawałem produkt bogatszy w siarkę.

Z wyjątkiem oleju lnianego i makowego, pozostałe oleje siarkowane zawierały mniej, niż 10% siarki (olej „ichtyolowy“ zawiera jej 10.74%); wobec tego, celem zwiększenia jej ilości, próbowałem wyodrębnić z tych olejów związki usiarkowane, drogą ługowania różnymi rozpuszczalnikami organicznymi, jak: aceton, alkohol etylowy, benzen, benzyna, chloroform i eter; przypuszczałem, że rozpuszczalniki te wyługują bądź związki usiarkowane, bądź niezmienny olej; metoda ta nie dała jednak oczekiwanych wyników i dlatego została zarzucona.

Dalsze doświadczenia miały na celu otrzymanie produktów ostatecznych z olejów siarkowanych; w tym celu oleje sulfonowałem, otrzymane sulfoprodukty oddzielałem od nadmiaru kwasu i oczyszczałem w dwojaki sposób, mianowicie:

1) albo przez djalizę,

2) albo sulfoprodukt zobojętniałem amoniakiem, suszyłem, ługowałem mieszaniną alkoholu i eteru, rozpuszczalnik odpędzałem, pozostałość rozpuszczałem w wodzie i zagęszczałem.

Ostatecznie po przerobieniu szeregu prób wstępnych i doświadczeń głównych otrzymałem następujące produkty:

*z oleju żywicznego* produkt N. 1 i N. 2;

otrzymałem je przez sulfonowanie jednej cz. oleju czterema cz. kw. siarkowego stęż. przy t kąpieli wodnej w ciągu kilku godzin, produkt N. 1 oczyściłem przez djalizę, N. 2 przez ługowanie mieszaniną alkoholu i eteru;

*z oleju gazowego* produkt N. 1, N. 2 i N. 3;

jedną część oleju sulfonowałem dwiema cz. kw. siarkowego stęż.

przy t kąpieli wodnej przez dłuższy czas, pierwsze dwa produkty oczyściłem przez djalizę, N. 3 przez ługowanie;

z oleju *neutralnego* produkt N. 1, N. 2 i N. 3;

ilości oleju i kwasu oraz postępowanie, jak przy oleju gazowym, jedynie podwyższyłem temperaturę działania, produkt N. 3 oczyściłem przez ługowanie;

z oleju *antracenowego* produkt N. 1, N. 2 i N. 3;

stosunek ilościowy składników oraz postępowanie, jak przy ol. neutralnym.

Z oleju lnianego i makowego nie udało mi się otrzymać sulfoproduktów łatwo rozpuszczalnych w wodzie, pomimo użycia przy dalszych próbach kw. siarkowego z większą zawartością  $\text{SO}_3$ ; próby zwiększenia rozpuszczalności tych sulfoproduktów przez dodanie łatwo rozpuszczalnych soli amonowych, kwasów sulfonowych, otrzymanych z ol. lnianego, względnie makowego, również zawiodły.

Wszystkie wymienione produkty analizowałem i na tej podstawie porównywałem z preparatami wzorcowymi; przekonałem się, że produkty moje, ustępując „ichtyolowi”, dorównują innym preparatom wzorcowym, względnie przewyższają je. W celu sprawdzenia wartości leczniczej, otrzymane produkty były podane (po jednym z każdego oleju) badaniom klinicznym; wynik badań był dodatni.

STANISŁAW GĘBSKI.

## Préparation de produits ichtyolés tirés de matières premières indigènes.

### R É S U M É.

Dans le présent travail, il s'agit d'obtenir avec des matières premières indigènes, des préparations dites „ichtyolées" susceptibles de remplacer l' „ichtyol" ou bien ses succédanés, tels que: le „litol", le „thygénol", le „thiol" et le „tuménol". L'effet thérapeutique de ces préparations est en rapport très étroit avec la quantité de soufre organique fortement lié; on les extrait d'huiles de schistes, plus ou moins riches en soufre, ou bien encore d'autres huiles devenues riches en soufre par un procédé de la sulfuration de cette matière première; ces huiles sont ensuite sulfurées au moyen d'une certaine quantité d'acide sulfurique concentré. Les sulfoproduits obtenus sont salés par une solution de chlorure de sodium saturée à froid, on les lave à l'eau, on les dissout dans l'ammoniaque, la solution se dialyse et s'épaissit. C'est le procédé habituel pour obtenir techniquement les préparations „d'ichtyol", procédé dont j'ai usé dans ce travail en proportionnant au<sup>X</sup> exigences de l'opération la quantité d'acide employé, son degré, sa température et la durée de la sulfuration.

Tout d'abord, dans le but de les comparer, j'ai analysé des échantillons des préparations ci-dessus étalonnées, d'après les méthodes, données par H. Beckurts et H. Frerichs; d'après cette opération, j'ai constaté que „l'ichtyol" analysé par moi a une composition très rapprochée des spécimens de ce produit analysés par les deux auteurs cités; par contre, le reste de la préparation est, par sa composition, sensiblement différent de „l'ichtyol".

Pour ses recherches, j'ai employé les matières premières suivantes:

1. huile de lin et de pavot
2. „ de résine Nr. 2, produit de la distillation de la résine de bois,
3. „ obtenue par la distillation du pétrole
4. „ neutre et antracénique, produit de la distillation du bitume.

Les huiles de lin, de pavot et de pétrole étaient assez pures; quant aux autres, je les ai débarrassées de la poix et de la résine par distillation, des phénols, des acides et des alcalis successivement par la soude alcaline et l'acide sulfurique, du naphthalène, par congélation. Ensuite, dans un but d'orientation, j'ai indiqué pour toutes les huiles le poids spécifique, l'indice d'iode selon Hübel et la teneur en soufre; de ces déterminations il résulte que ces huiles contiennent plus ou moins de combinaisons non saturées, mais très peu de soufre, et c'est pour en augmenter la quantité que je les ai soufrées en les portant avec une quantité convenable de soufre à une température élevée; dans ces conditions, il se produit un composé du soufre avec l'huile, avec, en même temps, la séparation de  $H_2S$ . Avec chaque huile j'ai fait quelques essais par lesquels j'ai considéré comme le plus convenable, le produit le plus riche en soufre. A l'exception de l'huile de lin et de pavot, ces huiles soufrées contenaient moins de 10% de soufre, (l'huile d' „ichtyol“ en contient 10.74%); pour cette raison afin d'en augmenter la quantité, j'ai essayé d'isoler de ces huiles les combinaisons soufrées au moyen d'un lessivage effectué à l'aide de différents dissolvants organiques comme l'acétone, l'alcool éthylique, le benzène, la benzine, le chloroforme et l'éther; j'ai supposé que ces solutions laveraient soit les combinaisons soufrées, soit l'huile non modifiée; cette méthode pourtant, n'ayant pas donné les résultats attendus, a été abandonnée.

Les expériences qui suivirent avaient pour but d'extraire des huiles soufrées des produits définitifs; pour cela j'ai sulfuré les huiles, j'ai séparé les sulfoproduits formés de l'excès d'acide et les ai épurés par un double moyen, c'est-à-dire:

1. soit par la dialyse,
2. soit par la neutralisation du sulfoproduit d'ammoniaque, séchage, lessivage par un mélange d'alcool et d'éther; après avoir distillé le dissolvant, j'ai dissous le reste dans l'eau et j'ai condensé. Enfin, après avoir refait nombre d'essais préliminaires et des expériences importantes, j'ai obtenu les produits suivants:

*De l'huile de résine, produit Nr. 1 et 2.*

Je l'ai obtenu en sulfurant une partie d'huile par quatre parties d'acide sulfurique conc. au bain marie pendant le temps plus duré; la produit Nr. 1 a été épuré par dialyse, le Nr. 2 par lessivage avec un mélange d'alcool et d'éther.

*De l'huile de pétrole, produit Nr. 1, 2 et 3.*

Une partie d'huile sulfurée par deux parties d'acide sulfurique conc. au bain marie pendant le temps plus duré; les deux premiers produits épurés par dialyse, le Nr. 3 par lessivage.

*De l'huile neutre, produit Nr. 1, 2 et 3.*

Quantité d'huile et d'acide et manière d'agir comme pour l'huile de pétrole; j'ai seulement augmenté l'effet de la température de la baign marie; produit Nr. 3 épuré par lessivage.

*De l'huile antracénique, produit Nr. 1, 2 et 3.*

Rapport quantitatif des ingrédients et manière d'agir comme pour l'huile neutre.

Je n'ai pu réussir à obtenir de l'huile de lin et de pavot des sulfoproduits facilement solubles dans l'eau malgré l'emploi, dans les essais ultérieurs, d'acide sulfurique avec plus grande quantité de  $\text{SO}_2$ ; les essais faits pour augmenter la solubilité de ces sulfoproduits par l'addition de sels ammoniacaux d'acides sulfuriques facilement solubles, obtenu de l'huile de lin ou bien de l'huile de pavot, n'ont pas réussi non plus.

J'ai analysé tous ces produits cités et sur cette base, je les ai comparés aux préparations étalonnées; je me suis convaincu que mes produits, inférieurs à „l'ichtyol“, égalent d'autres préparations étalonnées, ou bien leur sont supérieurs.

Pour connaître la valeur thérapeutique des produits obtenus (un de chaque huile), il ont été soumis à l'examen clinique; le résultat à été favorable.

J'exprime à Monsieur le Professeur Ingénieur ADAM KOSS mes les plus sincères remerciements pour les conseil précieux et les indications qu'il a bien voulu me fournir durant l'élaboration de ce travail.

---



T A B L I C A I

Procentowy skład „ichtyolu” wg. H. Beckurts'a i H. Frerichs'a

Nazwa preparatu		Sucha pozost.	Siarka ogólna	Siarka siarczan.	Siarka sulfon.	Siarka siarczka.	Amoniak ogólny	Siarczan amonu	Popiół
I c h t y o l	1.	56,84	11,27	1,515	2,65	7,105	3,02	6,25	0,074
f. Cordes,	2.	55,86	10,91	1,451	2,71	6,749	2,98	5,98	0,07
Hermann	3.	55,98	11,055	1,50	2,69	6,865	3,02	6,19	0,07
et Co,	4.	53,99	10,74	1,45	2,66	6,63	2,955	5,98	0,06
Hamburg	5.	55,53	10,855	1,511	2,54	6,804	2,95	6,23	0,05
pobran	6.	56,16	11,02	1,48	2,71	6,83	3,01	6,10	0,05
ny z różn. aptek	7.	56,15	11,32	1,465	2,76	7,095	3,02	6,01	0,06

T A B L I C A II

Procentowy skład suchej pozostałości preparatów tablicy I

Nazwa preparatu		Siarka ogólna	Siarka siarczan.	Siarka sulfon.	Siarka siarczka.	Amoniak ogólny	Siarczan amonu
I c h t y o l	1.	19,83	2,87	4,66	12,50	5,31	11,01
f. Cordes,	2.	19,53	2,60	4,85	12,08	5,33	10,72
Her-	3.	19,74	2,68	4,80	12,26	5,43	11,06
manni et Co,	4.	19,90	2,69	4,93	12,28	5,47	11,10
Hamburg — po-	5.	19,55	2,72	4,58	12,24	5,31	11,22
bran	6.	19,62	2,64	4,82	12,16	5,36	10,89
ny z różnych aptek	7.	20,15	2,61	4,91	12,63	5,38	10,77

T A B L I C A III

Procentowa zawartość siarki organicznej w preparatach tablicy I

Nazwa preparatu		W rynkowych preparatach			w suchej pozostałości ich		
		Siarka sulfon.	Siarka siarczka.	Siarka org. (suma)	Siarka sulfon.	Siarka siarczka.	Siarka org. (suma)
I c h t y o l	1.	2,65	7,105	9,755	4,66	12,50	17,16
f. Cordes,	2.	2,71	6,749	9,459	4,85	12,08	16,93
Her-	3.	2,69	6,865	9,555	4,80	12,26	17,06
manni et Co.,	4.	2,66	6,63	9,29	4,93	12,28	17,21
Hamburg — po-	5.	2,54	6,804	9,344	4,58	12,24	16,82
bran	6.	2,71	6,83	9,54	4,82	12,16	16,98
ny z różnych aptek	7.	2,76	7,095	9,855	4,91	12,63	17,54

T A B L I C A IV

Procentowy skład preparatów wzorcowych

Wzorce	Nazwa preparatu	Sucha pozost.	Siarka ogólna	Siarka siarczan.	Siarka sulfon.	Siarka siarczka.	Amoniak ogólny	Siarczan amonu	Popiół
Gru- pa 1	I c h t y o l f. Cordes,	56,21	11,23	1,43	3,31	6,49	3,20	5,92	0,24
	Hermann								
	et Co. .								
Gru- pa 2	Litol f. Ciba . .	38,98	6,05	1,23	2,26	2,56	2,51	5,10	0,59
	Thigenol f. Roche	38,20	3,18	—	0,91	2,27	0,66(Na)	—	6,85
	Thiol f. Riedel .	17,68	2,08	0,046	0,734	1,30	0,44	0,19	0,82
	Tumenolf. Bayer, Meister-Lucius .	27,25	1,43	—	0,32	1,11	0,17	ślady	2,64

T A B L I C A V

Procentowy skład suchej pozostałości preparatów wzorcowych

Wzorce	Nazwa preparatu	Siarka ogólna	Siarka siarczowa.	Siarka sulfon.	Siarka siarcz.	Amoniak ogólny	Siarczany amonu
Grupa 1	Ichtyol f. Cordes, Hermanni et Co.	19.98	2.54	5.89	11.55	5.69	10.54
	Litol f. Ciba . . .	15.52	3.16	5.80	6.56	6.44	13.08
Grupa 2	Thigenol f. Roche	8.33	—	2.39	5.94	1.73(Na)	—
	Thiol f. Riedel .	11.75	0.26	4.14	7.35	2.49	1.07
	Tumenol f. Bayer- Meister Lucius .	5.25	—	1.17	4.08	0.62	ślady

T A B L I C A VI

Procentowa zawartość siarki organicznej w preparatach wzorcowych oraz w ich suchej pozostałości

Wzorce	Nazwa preparatu	W preparatach rynkow.			W ich suchej pozostałości		
		Siarka sulfon.	Siarka siarcz.	Siarka org. (suma)	Siarka sulfon.	Siarka siarcz.	Siarka org. (suma)
Grupa 1	Ichtyol f. Cordes, Hermanni et Co.	3.31	6.49	9.80	5.89	11.55	17.44
	Litol f. Ciba . . .	2.26	2.56	4.82	5.80	6.56	12.36
Grupa 2	Thigenol f. Roche	0.91	2.27	3.18	2.39	5.94	8.33
	Thiol f. Riedel .	0.734	1.30	2.034	4.14	7.35	11.49
	Tumenol f. Bayer, Meister Lucius .	0.32	1.11	1.43	1.17	4.08	5.25

T A B L I C A VII

Niektóre własności fizyczne i chemiczne olejów wyjściowych (surowców)

Nazwa surowca	d <sub>20</sub> <sup>4</sup>	Liczba jodowa met. Hübel'a			% siarki
		1 raz	2-gi raz	średnio	
Olej lniany . . . . .	0.9347	184.94	184.70	184.82	—
Olej makowy . . . . .	0.9371	133.50	133.04	133.27	—
Olej żywiczny (dest. 200—238°)	1.0175	54.89	54.23	54.56	ślady
Olej gazowy . . . . .	0.8739	28.33	28.06	28.20	0.52
Olej neutralny dest. 200—230°	0.9310	61.51	61.85	61.68	0.46
dest. 230—250°	0.9524	51.87	51.89	51.88	0.16
dest. 250—280°	0.9775	43.40	43.07	43.23	0.54
Olej antracenyowy . . . . .	1.0195	36.81	36.40	36.60	0.31

T A B L I C A VIII

Wyniki siarkowania olejów wyjściowych (surowców)

Nazwa oleju siarkowanego	Nr.	w z i ę t o		Ilość otrzymanego produktu	% S w otrzymanym produkcie.	U w a g i
		oleju g	siarki g			
Olej lniany . . . .	1	120	20	135	10.74	produkt. niejednol. kaucz. część wyprysnęła
	2	100	20	115	11.92	
	3	80	20	—	—	
Olej makowy . . . .	4	800	160	700	11.11	
	1	8.6	1.4	—	11.41	
	2	300	50	320	11.52	
Olej żywiczny . . . .	3	360	72	400	14.38	
	1	120	20	80	5.86	
	2	120	20	—	2.97	
Olej gazowy . . . .	3	60	10	—	3.73	
	4	1000	166	1080	5.99	
	1	120	20	120	5.95	
Olej neutralny: dest. 200—230°	2	120	20	72	3.36	
	3	1200	200	1260	6.24	
	1	120	20	110	7.12	
" 230—250°	2	120	20	—	4.94	
	3	60	10	37	8.54	
	1	120	20	115	7.26	
" 250—280°	2	120	20	—	4.24	
	3	60	10	—	4.49	
	1	120	20	115	6.15	
Olej neutral. oczyszcz.	2	120	20	—	3.45	
	3	60	10	—	3.62	
	4	1200	200	1100	7.24	
Olej antracenowy . .	1	120	20	110	4.33	
	2	120	20	—	2.72	
	3	60	10	—	6.06	
	4	500	85	500	4.37	

T A B L I C A IX-a

Rozpuszczalność olejów wyjściowych (surowców)

Nazwa ol. czystego	N a z w a r o z p u s z c z a l n i k a					
	aceton	alkohol etyl 95°	benzen	benzyna	chloroform	eter etyl.
Olej żywiczny	1:3 rozp. roztw. opaliz.	1:6 rozpuz. roztw. opal.	rozp. zupeł.	rozp. zupeł.	rozp. zupeł.	rozp. zupeł.
Olej gazowy	1:20 rozp. się ok. 70—80°/o	jak w aceton.	"	"	"	"
Olej neutralny	1:2 łatwo rozp.	rozp. zupeł.	"	"	"	"
Ol. antracenow.	1:2 łatwo rozp.	"	"	"	"	"

T A B L I C A IX-b  
Rozpuszczalność olejów siarkowanych

Nazwa oleju czystego	N a z w a r o z p u s z c z a l n i k a					
	aceton	alkohol etyl. 95°	benzen	benzyna	chloroform	eter etyl.
Ol. żywiczny	rozp. zupełna	1:1 daje 2 warstwy, alkoh. jaśn. mętna	rozp. zupeł.	rozp. zupeł.	rozp. zupeł.	rozp. zupeł.
Ol. gazowy 1	1:1 daje 2 warstwy, acetonowa jaśn.	1:1 daje 2 warstwy alkoh. zabarw.	"	"	"	"
Ol. neutralny 1	rozp. zupełna	rozp. zupełna	"	"	"	"
Ol. antracen. 1	"	"	"	"	"	"

T A B L I C A X

Ługowanie siarkow. ol. żywiczn. i gazowego acetonem wzgl. alkoholem 95°

Nazwa oleju siarkow.	Zawartość siarki w %	Wzięto oleju g	Po ługowaniu acetonem otrzymano oleju:				Po ługowaniu alkoholem otrzymano oleju:			
			z acetonu g	z pozost. o % S	z pozost. g	o % S	z alkoholu	z pozost. o % S	z pozost. g	o % S
Żywiczny N. 1	5.86	5	—	—	—	—	2.5	2.47	2	7.01
Gazowy N. 1	5.95	10	2.5	4.62	6	6.69	—	—	—	—
Gazowy N. 1	5.95	5	—	—	—	—	1	4.60	3	6.39

T A B L I C A XI

Procentowy skład suchej pozostałości produktów ostatecznych, otrzymanych przy próbach wstępnych, udatnych

Nazwa oleju	N, produktu	siarka						
		ogólna	siarczan	sulfon.	siarczk.	amoniak ogólny	siarczan amonu	
Olej lniany . . . . .	1	12.57	0.22	1.17	11.18	0.85	0.92	
" makowy . . . . .	1	14.41	0.19	0.60	13.62	0.52	0.80	
" " . . . . .	2	14.11	0.08	1.07	12.96	0.66	0.35	
" " . . . . .	3	13.98	0.21	0.26	13.51	0.36	0.86	
" żywiczny . . . . .	1	10.69	0.10	1.26	9.33	0.77	0.41	
" gazowy . . . . .	1	11.45	0.14	0.51	10.80	0.43	0.61	
Olej neutralny:								
dest. 200—230° . . . . .	1	15.38	5.45	1.24	8.69	6.44	22.45	
" 230—250° . . . . .	1	15.40	4.21	0.45	10.74	4.71	17.37	
" 250—280° . . . . .	1	15.41	4.09	1.62	9.70	5.20	16.86	
Olej antracen. . . . .	1	14.74	3.15	2.35	9.24	4.60	13.00	
" antracen. . . . .	2	13.55	2.55	1.18	9.82	3.34	10.52	

T A B L I C A XII

Procentowy skład produktów ostatecznych, otrzymanych przy doświadczeniach głównych, udatnych

Nazwa ol. wyjściow.	Nr. produktu	Sucha pozostałość	Siarka ogólna	Siarka siarczan.	Siarka sulfon.	Siarka siarczk.	Amoniak ogólny	Siarczan amonu	Popiół
Ol. żywiczny	1	23.75	3.21	0.57	1.18	1.46	1.24	2.37	0.63
	2	36.98	4.62	—	3.12	1.50	1.66	ślady	0.09
Ol. gazowy	1	33.37	4.48	0.34	1.86	2.28	1.35	1.40	1.31
	2	39.68	5.38	0.98	1.99	2.41	2.10	4.04	1.25
	3	38.70	5.14	0.39	1.96	2.79	2.05	1.52	0.98
Ol. neutralny	1	44.20	6.82	0.075	3.12	3.625	1.74	0.31	1.37
	2	44.07	7.20	1.17	2.63	3.40	2.64	4.84	0.99
	3	72.13	10.88	0.11	8.32	2.45	4.55	0.45	0.04
Ol. antracenow.	1	44.4	5.68	0.075	3.05	2.555	1.70	0.31	1.73
	2	42.57	6.18	1.21	2.59	2.38	2.67	5.00	1.36
	3	74.01	10.97	0.12	9.17	1.68	5.01	0.49	0.05

T A B L I C A XIII

Procentowy skład suchej pozostałości produktów ostatecznych, otrzymanych przy doświadczeniach głównych, udatnych

Nazwa oleju wyjściow.	Nr. produk.	Siarka ogólna	Siarka siarczan.	Siarka sulfon.	Siarka siarczk.	Amoniak ogólny	Siarczan amonu
Ol. żywiczny	1	13.51	2.40	4.97	6.14	5.22	9.98
	2	12.49	—	8.44	4.05	4.48	—
Ol. gazowy	1	13.43	1.02	5.57	6.84	3.92	4.19
	2	13.56	2.47	5.02	6.07	5.29	10.18
	3	13.28	1.01	5.06	7.21	5.30	3.93
Ol. neutralny	1	15.43	0.17	7.06	8.20	3.93	0.70
	2	16.34	2.65	5.97	7.72	5.99	10.84
	3	15.08	0.15	11.53	3.40	6.31	0.62
Ol. antracenow.	1	12.79	0.17	6.87	5.75	3.82	0.70
	2	14.52	2.85	6.08	5.59	6.37	11.74
	3	14.82	0.16	12.39	2.27	6.76	0.66

T A B L I C A XIV

Procentowa zawartość siarki organicznej w produktach ostatecznych, otrzymanych przy doświadcz. głównych, udatnych

Nazwa oleju wyjściowego	Nr. produkt.	W produktach gotowych			W ich suchej pozostałości		
		siarka sulfon	siarka siarczk.	siarka org. (suma)	Siarka sulfon.	Siarka siarczk.	Siarka org. (suma)
Olej żywiczny . .	1	1.18	1.46	2.64	4.97	6.14	11.11
" " . .	2	3.12	1.50	4.62	8.44	4.05	12.49
Olej gazowy . .	1	1.86	2.28	4.14	5.57	6.84	12.41
" " . .	2	1.99	2.41	4.40	5.02	6.07	11.09
" " . .	3	1.96	2.79	4.75	5.06	7.21	12.27
Olej neutralny . .	1	3.12	3.625	6.745	7.06	8.20	15.26
" " . .	2	2.63	3.40	6.03	5.97	7.72	13.69
" " . .	3	8.32	2.45	10.77	11.53	3.40	14.93
Olej antracenyowy.	1	3.05	2.555	5.605	6.87	5.75	12.62
" " . .	2	2.59	2.38	4.97	6.08	5.59	11.67
" " . .	3	9.17	1.68	10.85	12.39	2.27	14.66

## IX. OPIS PRODUKCJI W SKALI FABRYCZNEJ I SCHEMAT APARATURY.

Przy opisie produkcji i opracowywaniu schematu aparatury opierałem się przede wszystkim na wynikach doświadczeń udanych z olejem neutralnym, który dostarczył mi najcenniejszego produktu.

Produkcję i aparaturę podzieliłem na następujące działy:

- I. zapasy surowców,
- II. oczyszczanie oleju,
- III. siarkowanie oleju,
- IV. sulfonowanie oleju i otrzymywanie produktu ostatecznego.

Wymiary aparatów są przeznaczone do przerobu mniej więcej 800 kg wyjściowego oleju w ciągu 8 godzin pracy, należy jednak zaznaczyć, że dział II i III przy tej samej aparaturze może pracować intensywniej. Oczywiście cyfry, podane niżej przy opisie produkcji, należy uważać za orientacyjne; można je ustalić dopiero po całkowitem opanowaniu procesów produkcji w skali fabrycznej.

### OPIS PRODUKCJI.

#### I. Zapasy surowców.

Zapasy te normalnie zależą od zamożności przedsiębiorstwa i od popytu na otrzymywany produkt.

W danym wypadku przyjmuję dwutygodniowy zapas surowców i materiałów pomocniczych, jako minimalny, gwarantują-

cy normalną pracę w przedsiębiorstwie. Przy takim założeniu fabryka winna posiadać następujące ilości podstawowych surowców:

oleju neutralnego	ok. 12000 kg
wodorotlenku sodowego	ok. 350 kg
siarki	ok. 1000 kg
kw. siarkowego stęż.	ok. 15000 kg.

## II. Oczyszczanie oleju.

Jak już wspomniałem, do całodzienniej produkcji bierze się wyjściowego oleju	800 kg
z tego po I-ej destylacji otrzymuje się destylatu ok.	720 kg
a po wymrożeniu naftalenu i odcedzeniu go	640 kg
po usunięciu kwasów i zasad	550 kg
po II-ej destylacji oczyszczonego oleju pozostaje ok.	510 kg.

Do usuwania kwasów i fenolów używa się 9%-wy roztwór ługu sodowego; roztworu tego idzie ok. 3% w stosunku do wagi oleju, t. j. ok. 24 kg dziennie; do usuwania zasad stosuje się 15%-wy kwas siarkowy w ilości ok. 4% do wagi oleju, t. j. około 32 kg dziennie; roztwór ługu i kwas dodaje się w 3 — 4 porcjach, przyczem po oczyszczeniu ługiem olej należy przemyć kilkakrotnie wodą do usunięcia resztek ługu.

## III. Siarkowanie oleju

Oczyszczonego oleju bierze się	ok. 500 kg.
siarki	ok. 60 kg
po siarkowaniu, ochłodzeniu i precedzeniu otrzymuje się półproduktu	ok. 520 kg

## IV. Sulfonowanie oleju i otrzymywanie ostatecznego produktu.

Do sulfonowania bierze się	ok. 500 kg
oleju siarkowanego, w czterech porcjach, każda po	125 kg
kw. siarkowego stęż.	ok. 1000 kg
również w czterech porcjach każda po	250 kg
czyli stosunek oleju do kwasu wynosi 1 : 2.	



Po wysoleniu na zimno i przemyciu, rozpuszcza się każdą porcję oddzielnie w amoniaku, przygotowuje roztwór wodny, zawierający mniej więcej 30% sulfoproduktu i poddaje go djalizie; djalizowane roztwory miesza się i zagęszcza pod zmniejszonym ciśnieniem; zagęszczone produkty spuszcza się do odpowiedniej kadzi i nastawia je przez dodatek wody i siarczanu amonu, aby skład ostatecznego produktu był mniej więcej stale jednakowy. Tak nastawiony produkt spuszcza się do kadzi, w których się go przechowuje.

Z 500 kg siarkowanego oleju, poddanego sulfonowaniu, winno się otrzymać ok. 500 kg gotowego produktu.

Na rynek należy wypuszczać produkt w dobrze zamkniętych blaszankach, zabezpieczających go od wysychania.

## OPIS APARATURY.

Aparaturę dostosowałem do przerobu 800 kg oleju neutralnego w 8 godzin; jest ona zestawiona i ponumerowana wg. kolejności produkcji.

### I. Zapasy surowców.

- 1 magazyn betonowy na surowy olej, o pojemności 15 ton,
- 2, 3 murowane składy na siarkę i NaOH kawałkowy (w beczkach),
- 4 zbiornik na stęż. kw. siarkowy, z blachy ołowianej, obmurowany, pojemności 15 ton.

### II. Oczyszczanie oleju.

5, 5-a — 8, 8-a dwie równoległe instalacje do destylacji surowego oleju, pod ciśnieniem zwykłym lub zmniejszonym, a mianowicie:

5, 5-a kotły destylacyjne żeliwne, o pojemności 1 m<sup>3</sup>, opalane bezpośrednio węglem lub koksem, zabezpieczone sklepieniem żarowem,

6, 6-a chłodnice żelazne, studzone wodą,

7, 7-a deflegmatory, małe cylindry żelazne do odbierania pierwszych porcyj destylatu, zawierającego zwykle nieco wody.

8, 8-a zbiorniki żelazne o pojemność 1 m<sup>3</sup>, do zbierania przedestylowanego oleju,

9 zbiornik żelazny, wyołowiony, ze spustem u dołu, o podwójnych ściankach, z mieszałem, o pojemności 3,5 m<sup>3</sup>, ogrze-

wany parą, służący do oczyszczania przedestylowanego oleju od kwasów (fenolów) i zasad,

10 zbiornik żelazny, emaljowany, do roztworu NaOH, pojemności 0,1 m<sup>3</sup>,

11 zbiornik jak 10, wyłowiony, do kw. siarkowego,

12 chłodnik żelazny, do wymrażania naftalenu z oleju, płaski, o pojemności 2 m<sup>3</sup>, z rurami do oziębionej solanki,

13 mała filtropresa żelazna,

14 zbiornik żelazny na olej, ściekający z filtropresy, o pojemności 1 m<sup>3</sup>,

15—18 instalacja do destylacji oleju, pozbawionego naftalenu i innych zanieczyszczeń, jak pod 5, 6, 7, 8,

19 zbiornik żelazny na olej oczyszczony, o pojemności 5 m<sup>3</sup>.

### III. Siarkowanie oleju.

20 kocioł żeliwny do siarkowania oleju, o podwójnych ściankach, ze spustem u dołu, z miesadłem, o pojemności 1 m<sup>3</sup>, ogrzewany przegrzaną parą,

21 chłodnica żelazna, w której skraplają się pary niżej wrzących składników oleju,

22 pochłaniacz żelazny, emaljowany, o pojemności 0,1 m<sup>3</sup> na roztwór NaOH, który pochłania H<sub>2</sub>S, wydzielający się podczas siarkowania oleju i przechodzący przez chłodnicę 21,

23 chłodnik żelazny, jak pod 12, o pojemności 1 m<sup>3</sup>, do studzenia oleju i wymrażania zeń ewent. nadmiaru siarki,

24 filtropresa, jak pod 13,

25 przesyłacz żeliwny, jednocześnie miernik, o pojemności 0,25 m<sup>3</sup>,

26 zbiornik żelazny, o pojemności 3,5 m<sup>3</sup>, na olej siarkowany.

### IV. Sulfonowanie oleju i otrzymywanie ostatecznego produktu.

27—30 instalacja do sulfonowania siarkowanego oleju, a mianowicie:

27 jak pod 20, wyłowiony, służy do sulfonowania oleju,

28 jak pod 21,

29 jak pod 22, służy do pochłaniania SO<sub>2</sub>, wydzielającego się podczas sulfonowania i przechodzącego przez chłodnicę 28,

30 zbiornik, jak pod 10, 11, o pojemności  $0,25 \text{ m}^3$ , na stęż. kw. siarkowy,

31 kadź drewniana wyłożona blachą ołowianą, ze spustem u dołu, pojemności  $1 \text{ m}^3$ , na kółkach, do wysalania otrzymanych sulfoproduktów,

32 kadź drewniana, szczelna, z przykrywą, o pojemności  $1 \text{ m}^3$ , do rozpuszczania sulfoproduktów w amoniaku,

33 djalizator kamionkowy  $2 \times 2 \times 0,5 \text{ m}$ ,

34 kadź drewniana, wyłożona blachą ołowianą, o pojemności  $3 \text{ m}^3$ , do zbierania w niej przedjalizowanego roztworu sulfoproduktów,

35—38 instalacja do zagęszczania pod zmniejszonym ciśnieniem roztworu zdjalizowanego, a mianowicie:

35 kocioł miedziany z płaszczem, wewnątrz cynowany, z dolnym spustem, o pojemności  $1 \text{ m}^3$ , ogrzewany parą, do zagęszczania roztworu sulfoproduktu pod zmniejszonym ciśnieniem,

36 chłodnica, jak pod 6,

37 deflegmator, jak pod 7,

38 zbiornik żelazny na odpędzoną wodę, ze spustem, o pojemności  $1 \text{ m}^3$ ,

39 kadź drewniana, szczelna, o pojemności  $5 \text{ m}^3$ , ze spustem, z mieszadłem drewnianem i węzownicą żelazną do ewent. ogrzewania produktu ostatecznego podczas jego „nastawiania”,

40, 41 kadzie drewniane, szczelne, ze spustem, o pojemności  $5 \text{ m}^3$  każda, do przechowywania zapasu gotowego produktu.

Na schemacie poszczególne człony aparatury są odpowiednio połączone ze sobą rurami, doprowadzającymi olej, kwas lub roztwór ługu, względnie przez które przechodzą produkty przejściowe. Rury, przez które przepływa kwas siarkowy są ołowiane, zawory w nich kamionkowe. Natomiast dla jasności obrazu nie zaznaczyłem na schemacie rur, doprowadzających sprężone powietrze, parę, wodę i solankę.

Ponad to wytwórnia posiada następujące urządzenia pomocnicze:

1. kotłownię z dwoma kotłami systemu lancashir,
2. maszynę parową i elektrownię,
3. oddział pomp do przesyłania cieczy przy pomocy sprężonego powietrza,

4. chłodnię do wyrobu lodu i oziębionej solanki,
  5. instalację do otrzymywania wodnego roztworu amoniaku z ciekłego  $\text{NH}_3$ .
- 

Panu Profesorowi Inż. ADAMOWI KOSSOWI składam serdeczne podziękowanie za Jego cenne rady i wskazówki przy wykonywaniu niniejszej pracy.

---





