

Verwendung des xylo sulfosauren Natriums als hydrotrope Verbindung in der chemischen Industrie

Von Dr. R. DERESER, Farbwerke Höchst, vormals Meister Lucius u. Brüning, U.S.-Administration,
Frankfurt/M.-Höchst

In den letzten Jahren sind bes. in USA hydrotrope Verbindungen für verschiedene chemisch-technische Zwecke auf den Markt gekommen, die in einzelnen Industriezweigen Interesse und Anwendung gefunden haben. Es sei eine kurze Übersicht über den Entwicklungsstand, den chemischen Charakter, die Eigenschaften und Anwendungsbiete solcher hydrotroper Verbindungen, insbes. des xylo sulfosauren Natriums gegeben.

Neuberg¹⁾ hat 1916 als erster darauf hingewiesen, daß zahlreiche in destilliertem Wasser schwer- oder praktisch unlösliche Verbindungen verschiedener Konstitution (z. B. Anilin, Nitrobenzol, Phenole, höhermolekulare Alkohole, Kohlehydrate, Eiweiße, Metallseifen usw.) in den Alkalosalzen bestimmter organischer Säuren stärker löslich sind, sofern die Konzentration der wäßrigen Salzlösung genügend hoch ist. Er nannte diesen wechselseitigen Effekt „Hydrotropie“. Sein Befund erregte großes Interesse bei Physiologen und Pharmakologen, da es möglich schien, bekannte, bislang in Wasser schwer- oder unlösliche, Nähr- und Heilstoffe dem lebenden Tier- oder Pflanzenorganismus in geeigneter, gelöster Form zuzuführen. Namentlich überraschte die Unkoagulierbarkeit und Hitzebeständigkeit löslicher Eiweißkörper in Gegenwart hydrotroper Salzlösungen. Weiterhin fand das auffallend hohe Lösungsvermögen bzw. Fällungsverhinderungsvermögen hydrotroper Lösungen für Kalk- und Magnesiaseifen in der Textilindustrie und im Reinigungsgerberei^{2a)} hohe Beachtung.

Über Wirkung und Zusammensetzung hydrotroper Verbindungen

Solchen hydrotrophen Lösungen liegen vor allem die Alkalosalze aromatischer Sulfo- und Carbonsäuren, höhere Fett- sowie Alkylsulfosäuren zugrunde. Es sind in der Regel starke Elektrolyte, die hinsichtlich ihres chemischen Aufbaues eine bestimmte Struktur ihrer Moleküle zeigen, indem ein Molekelpartiel polar-hydrophil, der andere apolar-organophilhydrophob ist. Das hydrotrope Verhalten dieser Verbindungen beruht einerseits auf der Adsorptionsaffinität des „organischen“ Molekelpartiels, durch welche die Molekel an die wasserunlöslichen, hydrophoben Teilchen der zu lösenden in der Regel organischen Substanz gebunden wird, andererseits auf der Affinität des polaren „anorganischen“ Molekelpartiels zu den Wasser-Dipolen (*Langmuir-Harkins*). Bei genügend starken Zugkräften nach dem Wasser zu kann man sich vorstellen, daß die unlöslichen Stoffteilchen zu einer feinsten Dispersion zerrissen werden. Es kann aber auch sein, daß, entsprechend dem jeweiligen Grad ihrer Strukturstabilität, durch die Bindung der organophilen Molekelpartie die hydrophile Hälfte mit ihrer Hülle von Wasser-Dipolen in das Innere der zu lösenden Stoffteilchen hereingezogen wird, wodurch letztere quellen oder gelöst werden. Auf die verschiedenen Theorien der sich hierbei im einzelnen abspielenden physiko-chemischen Vorgänge, wie sie namentlich von Neuberg¹⁾, Zipf³⁾, W. D. Bancroft³⁾ und R. Höber⁴⁾ entwickelt wurden, sei an dieser Stelle nicht näher eingegangen.

Praktisch gesehen wird durch die hydrotrophen Verbindungen die Oberflächenspannung des Wassers bei der Berührung mit in Wasser schwer- oder unlöslichen Verbindungen stark vermindert und auf letztere eine dispergierende Wirkung ausgeübt. Die hydrotrophen Salze übernehmen hierbei jeweils die Rolle von Netzmitteln, Dispergierungs-, Durchdringungs- und Waschmitteln bzw. von Emulgatoren oder Stabilisatoren usw. Dabei entstehen Lösungen, Emulsionen oder Dispersionen, die für die verschiedenartigsten technischen Zwecke dienen können. Ihr Wirkungsgrad wird durch ihre chemische Konstitution und die Stärke der Konzentrationen ihrer wäßrigen Lösung bestimmt.

Je nach Anzahl und Charakter der in ihnen enthaltenen hydrophilen und organophilen Atomgruppen entwickeln die hydrotrophen Salze in wäßriger Lösung technische Wirkungen, mehr in der einen oder anderen der oben angedeuteten technischen Richtungen, wobei auch die Konstitution des zu lösenden Stoffes eine erhebliche Rolle spielt.

Der hydrophile Molekelpartiel eines hydrotrophen Salzes wird in der Regel durch Sulfo-, Carbon-, Oxsulfo-, Sulfin- oder Oxy-Gruppen repräsentiert. Der organophile (hydrophobe) Molekelpartiel besteht meist aus aliphatischen, aromatischen, hydroaromatischen, ali- oder heterocyclischen Kohlenwasserstoff-Resten, die im wesentlichen ihrer Größe und chemischen Konstitution entsprechend letzthin den technischen Verwendungszweck des hydrotrophen Salzes bedingen.

Es zeigen hochmolekulare, hydrotrope Lösungen mit fettartigen oder hochkondensierten aromatischen Kohlenwasserstoff-Resten – namentlich in Verbindung mit wasserunlöslichen Alkoholen (Cyclohexanol, Benzylalkohol) – ein beachtliches Netz- und Schaumvermögen. Da es das der gebräuchlichen Seifen weit übertrifft, und gleichzeitig eine hohe Kalk- und Säurebeständigkeit vorhanden ist, erregten sie in der Textilindustrie großes Aufsehen und führten zur Synthese zahlreicher Netz- und Waschmittel. Eine ausführliche Übersicht solcher hydrotroper synthetischer Salze hat R. Wilhelm⁵⁾ zusammengestellt. In den Textilhilfsmittelbüchern, z. B. von H. Walland⁶⁾, sind die wichtigsten Handelsprodukte aufgeführt.

Es sei vermerkt, daß auch rein anorganische Salze eine hydrotrope Wirkung auf anorganische, in Wasser schwer lösliche Stoffe ausüben können. Z. B. sei an die lösende Wirkung der konzentrierten wäßrigen Kaliumjodid-Lösung⁷⁾ auf Jod erinnert.

Wie H. Presser⁷⁾ feststellte, haben sich die ursprünglich von Neuberg gehegten Erwartungen hinsichtlich der Anwendungsmöglichkeiten auf pharmakologischem Gebiet als undurchführbar oder unzweckmäßig erwiesen. Hingegen sind billige, konzentrierte hydrotrope wäßrige Lösungen in Form der Alkalosalze aromatischer Sulfosäuren besonders vorteilhaft für verschiedene chemisch-technische Verfahren (v. Hahn⁸⁾). Es sind vor allem die Alkali- oder Erdalkalisalze von Sulfosäuren des Toluols, Xylols, Cymols, ferner Alkalibenzoat, -thiocyanat, -salicylat, ja selbst rein anorganische Salze wie Alkalibicarbonat, -oxalat, -thiocyanat. Z. B. mischt sich Acetessigsäure-äthylester mit einer gesättigten wäßrigen Ammoniumthiocyanat-Lösung in jedem Gewichtsverhältnis und kann in dieser Form für die Umsetzung des Esters mit wasser-schwerlöslichen aromatischen Arylaminen zu Acetessigsäurearylidien herangezogen werden.

Von allen hydrotrophen Salzen steht, von den Textilhilfsmitteln abgesehen, das xylo sulfosäure Natrium auf Grund seiner billigen und bequemen Herstellungweise und seines guten Lösevermögens für gewisse organische Stoffe mit an der Spitze. Beispielsweise lösen 100 cm³ einer nahezu gesättigten wäßrigen Lösung dieses Salzes bei 80° C 60 g Nitrobenzol¹⁰⁾, während letzteres in reinem Wasser unter gleichen Bedingungen praktisch unlöslich ist. Auch die verschiedene Löslichkeit von Phenolen in hydrotroper und wäßriger Lösung ist besonders auffallend. Wie erwähnt, steigt die Lösungsfähigkeit solcher hydrotroper Lösungen mit ihrer Konzentration. Das optimale Lösevermögen

¹⁾ Biochem. Z. 76, 107 [1916].

^{2a)} Z. B. U.S.-Pat. 1531328 v. 31. 3. 1925.

²⁾ Hoppe-Seylers Z. physiolog. Chem. 137, 214–28 [1930].

³⁾ Science [New York] 82, 389 [1935].

⁴⁾ Physikal. Chem. d. Zellen u. Gewebe, Bern, 1947.

⁵⁾ Chem. Umschau 36, 198, 213 [1929].

⁶⁾ Chemie d. textilen Hilfsmstoffe u. ihre Anwendung, Wittenberg 1948.

⁷⁾ Südd. Apoth.-Z. 74, 644 [1934].

⁸⁾ Kolloid-Z. 62, 202–206 [1933].

⁹⁾ Amer. Chem. Soc. 33, 1933 [1911].

¹⁰⁾ Trans. Elektrochem. Soc. 68, 329 [1935].

beim xyloolsulfosauren Natrium wird bei einer etwa 30–40 proz. Lösung erreicht. In der Arbeit von *H. S. Booth und Howard E. Everson¹¹* über hydrotrope Löslichkeiten ist eine umfangreiche Liste der verschiedensten flüssigen und festen Chemikalien aufgeführt, deren Löslichkeiten bei 25° C in einer 40 proz. wäßrigen Lösung von xyloolsulfosaurem Natrium den Löslichkeiten in entsprechenden Mengen destillierten Wassers bei gleicher Temperatur gegenübergestellt sind.

Die geprüften Substanzen sind nach ihrem Verhalten in 5 Gruppen eingeteilt:

- a) Verbindungen, die sowohl in destilliertem Wasser als auch in 40 proz. hydrotroper Lösung schwer- oder unlöslich sind, z. B. Dekalin, Amylbenzylchlorid, Benzol, 1,4-Dichlorbenzol, 1,3,5-Tribrombenzol, Phenol, Diphenyläther, DDT, n-Hexan, 4-Nitrotoluol, Mesitylen.
- b) Verbindungen, die in beiden Lösungsmitteln bzw. nur in hydrotroper Lösung mäßige Löslichkeit zeigen, z. B. Diäethyläther, Nitroäthan, β-Naphthol, Äthylacetat, Chlorbenzol, Nitrobenzol, m-Nitrotoluol, Anilin, o-Anisidin, Benzaldehyd, Benzoësäure, i-Butanol, Methylenchlorid.
- c) Verbindungen, die in Wasser keine oder nur geringe, in hydrotroper Lösung jedoch beträchtliche Löslichkeit aufweisen, z. B. n- und iso-Amylalkohol, o-, m-, p-Kresol, Cyclohexanol, n- und i-Butanol, tert. Amylphenol, 2-Phenyläthanol.
- d) Verbindungen, die in hydrotroper Lösung als auch in Wasser beträchtliche Löslichkeiten zeigen, z. B. n- und iso-Propylalkohol, Acetonitril, Dioxan-(1,4).
- e) Verbindungen, deren Löslichkeit in destilliertem Wasser größer als in hydrotropen Lösungen ist, z. B. Pentaerythrit.

Besonders scharfe neue analytische Methoden zur Bestimmung der Löslichkeiten werden in dieser Arbeit beschrieben.

Die Isolierung der in hydrotropen Salzlösungen gelösten Fremdstoffe geschieht einfach durch Verdünnen der Lösungen mit Wasser, wobei die extrahierten Stoffe ausfallen und abgetrennt werden können. Die hydrotropen Salze können aus dem Filtrat durch Eindampfen bzw. Einengen zurückgewonnen und für weitere Arbeitsgänge erneut verwendet werden.

Die technischen Vorteile hydrotroper wäßriger Lösungen gegenüber bisher für Extraktionszwecke benutzten organischen Lösungsmitteln beruhen auf ihrer Unbrennbarkeit, Nichtflüchtigkeit, physiologischen Harmlosigkeit, leichten Regenerierbarkeit, ihrer vom p_H -Wert unabhängigen Lösekraft sowie ihrer guten elektrischen Leitfähigkeit.

Es seien einige, namentlich in USA übliche Verwendungszwecke für hydrotrope Salze aufgezählt.

Anwendung hydrotroper Salzlösungen (aus Literaturangaben)

a) Elektrochemische Industrie

Vorteile: Die elektrochemischen organischen Prozesse verlaufen bei niedriger Spannung und Wärmeentwicklung. Vermeidung brennbarer Lösungsmittel, daher keine Lösungsmittelverluste durch Verdunstung. Breitere Verwendungsmöglichkeit von Elektroden verschiedenster Art. Kontinuierliche oder Einzelchargen-Elektrolyse bei wahlweisem p_H -Wert. Hohe Stoffausbeute, z. Tl. über 90 % der Theorie. Hohe Stromausbeute: ca. 90 %. Verwendbarkeit der Lösungen für oxydative als auch reduktive Prozesse. Praktisch keine harzigen Nebenprodukte.

b) Organisch-chemische Industrie

Vorteile: Schnellerer und gleichmäßigerer Umsatz als im 2-Phasensystem.

1) *Cannizarrosche Reaktion¹²*): Ausbeute an Benzoësäure in hydrotroper Lösung: 72,5 %, in wäßriger Lösung 4,9 %.

2) *Hydrolyse¹³*): Die Verseifung der Amylchloride, die technisch bisher mit starker Natronlauge in Seifenemulsion bei 170° C durchgeführt wurde, benötigt in starker Xyloolsulfosäure-Natrium-Lösung bei 130° C nur 10 proz. Natronlauge bei gleichem Zeitaufwand.

3) *Kondensation¹⁴*): In hydrotroper Lösung setzt sich z. B. Benzylchlorid mit Ammoniak nach 2 Tagen mit 76 % der theoret.

¹¹) Ind. Engng. Chem., 40, 1491 [1948].

¹²) Trans. Electrochem. Soc., 65, 316 [1934].

¹³) U.S.-Pat. 2164537 v. 4. 7. 1939.

¹⁴) C. T. Bahner, Dissert. Columbia Univ. 1936.

Ausbeute zu Tribenzylamin um, wobei der Rest aus der Lauge durch Ausfällen mit Wasser als Dibenzylamin isoliert werden kann.

4) *Trennen organischer Substanzen*: Innerhalb enger Temperaturgrenzen siedende Stoffgemische lassen sich oft vorteilhaft durch Extraktion eines an sich in hydrotroper Lösung leichter löslichen Anteils vom anderen trennen, wie z. B.: Dimethyl-anilin von Anilin¹⁵), Teersäuren aus Teeren der Hoch- oder Tieftemperaturdestillation von Kohle unter Ersparnis von Alkali sowie deren Neutralisierungskosten¹⁶).

5) *Reinigen organischer Verbindungen*: Durch Umkristallieren in Wasser schwer löslicher saurer oder basischer Verbindungen, wie z. B. Sulfanilsäure, Salicylsäure, Benzoësäure usw. unter Einsparung teurer bzw. brennbarer organischer Lösungsmittel, aus hydrotropen Salzlösungen, wie z. B. Calciumcymolsulfonat.

c) Farbenindustrie

Bei der Herstellung von Azofarbstoffen können die Kupplungen diaziotierter Metanil- oder Sulfanilsäure mit in Wasser schwer löslichen Basen, z. B. mit Diphenylamin vorteilhaft in hydrotroper Salzlösung in Gegenwart von Natronlauge in vorzüglicher Ausbeute durchgeführt werden.

d) Zellstoff-Industrie¹⁷)

Herstellung von Papierstoff durch Extraktion von Pentosanen und Lignin in nahezu ursprünglich vorliegender Form aus Holz, Zuckerrohr-, Bambusrohrabfällen, Stroh usw. mit hydrotropen Salzlösungen, z. B. von xyloolsulfosaurem Natrium.

Vorteile: Bei neutraler Reaktion erfolgt kein Cellulose-Abbau. Man erzielt eine hohe Ausbeute an α -Cellulose, kaum abgebautem Lignin; apparaturschonendes, billiges Verfahren. Eine 30–40 proz. hydrotrope Lösung kann vor ihrer Aufarbeitung 6–7 mal eingesetzt werden (bis ein Gehalt von 35 % Lignin in der Extraktionslauge erreicht ist). Ausfällen des Lignins durch Verdünnen mit Wasser auf einen Gehalt von 10 % hydrotropes Salz; Absaugen des Lignins. Konzentrieren des Filtrats durch Eindampfen auf die ursprüngliche Konzentration, wobei die Lauge ihre alte Wirksamkeit behält.

Beispiel: Pappelholz, 11–12 h mit hydrotroper Lauge, wie oben erwähnt, bei 150° behandelt, ergibt eine Ausbeute von 52 % Cellulose gegenüber 47 % bei alkalischem und 45 % bei saurem Aufschluß. Der erhaltene Papierbrei enthält etwa: 89–93 % α -Cellulose, 0,01 % Asehe (Kupferzahl: 1,9–2,3).

Die Lignin-Ausbeute liegt etwas über 20%; das Lignin ist hellbraun gefärbt und lässt sich in der Hitze ohne Zugabe irgendwelcher Phenol-Derivate zu dunkelbraun gefärbten Kunstarthen härteten. Ein ähnliches Verhalten zeigen auch andere Laubhölzer, wie z. B. Ahorn, doch eignet sich das Verfahren weniger gut für Nadelhölzer.

e) Anorganisch-chemische Industrie

1) Extraktion von Berylliumoxyd oder -hydroxyd aus Be-Erzen¹⁸) mit hydrotropen Salzlösungen (z. B. Na-salicylat, Be-sulfat oder -nitrat, Natriumbicarbonat, Ammonoxalat u. ä.).

2) *Kesselsteinentfernung*. Die Löslichkeiten in Wasser schwer löslicher Sinter, wie Anhydrit, Kreide usw. werden durch neutrale, hydrotrope Lösungen z. T. um das 10- bis 1000fache gegenüber Wasser erhöht¹⁹).

f) Sonstige Anwendungen

Als Durchdringungsmittel beim Wiederanfeuchten und Bearbeiten trockener Felle und Häute in der Gerberei. Ferner zum Enthärteten von Betriebswässern, als Bestandteil von Textilfleckensmitteln oder zum Flüssigmachen von zähen Leimgelen durch ca. 3 proz. Zusatz von xyloolsulfosaurem Natrium.

Eingeg. am 17. August 1950

[A 332]

¹⁵) R. S. Hanslick, Dissert. Columbia Univ. 1936.

¹⁶) T. C. Lloyd, Dissert. Columbia Univ. 1930; U.S.-Pat. 1929438 v. 10. 10. 1933.

¹⁷) Ind. Engng. Chem., 38, 382 [1946].

¹⁸) E. A. Winter, Dissert. Columbia Univ. 1939, U.S.-Pat. 2298800 v. 13. 10. 1942.

¹⁹) F. R. Makara, Dissert. Columbia Univ. 1937.